

典型航空煤油的模型燃料及其骨架反应机理构建^{*}

禹 进^{1,2}, 郭凡军¹, 曹竣铭³, 余彬彬⁴, 于佳佳⁵

- (1. 重庆交通大学 航空学院, 重庆 400074;
2. 绿色航空能源动力重庆市重点实验室, 重庆 401120;
3. 重庆交通大学 机电与车辆工程学院, 重庆 400074;
4. 中国人民解放军陆军勤务学院 油料系, 重庆 401331;
5. 重庆大学 能源与动力工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 针对航空煤油低温简化机理极其缺乏的问题, 选取正十二烷、2,5-二甲基己烷和甲苯作为基础燃料, 分别为S-8, Jet-A和RP-3航空煤油构建模型燃料, 并利用官能团匹配方法确定基础燃料配比。针对传统解耦法采用C₀-C₃机理造成精度不高的问题, 采用C₀-C₄机理耦合基础组分C_n-C₅骨架子机理, 然后利用实验数据优化C_n-C₅骨架子机理的反应速率常数。通过机理简化方法, 得到包含122个组分, 725个反应的骨架机理, 并对各组分机理进行了验证。最后, 对构建航空煤油模型燃料的着火延迟时间、组分浓度演变数据和层流火焰速度进行了验证, 结果表明所构建模型具有简洁和精准的优点, 为高精度的燃烧反应流数值模拟研究奠定了基础。

关键词: 航空煤油; 模型燃料; 化学反应机理; 骨架机理; 燃烧

中图分类号: V511⁺.1;TK401 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2023) 09-2203106-11

DOI: 10.13675/j.cnki. tjjs. 2203106

Development of Surrogate Fuels and Skeletal Reaction Mechanism for Several Typical Aviation Kerosene Fuels

YU Jin^{1,2}, GUO Fan-jun¹, CAO Jun-ming³, YU Bin-bin⁴, YU Jia-jia⁵

- (1. School of Aeronautics, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;
2. Chongqing Key Laboratory of Green Aviation Energy and Power, Chongqing 401120, China;
3. School of Mechatronics & Automobile Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;
4. Department of Oil, Army Logistics University of PLA, Chongqing 401331, China;
5. School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In order to solve the problem of lack of reduced mechanism for aviation kerosene at low temperature condition, *n*-dodecane, 2,5 dimethylhexane and toluene were selected and formulated by directly matching functional groups for S-8, Jet-A and RP-3 surrogate fuels. In order to improve the precision of the decoupling methodology that using a reduced C₀-C₃ mechanism, a new methodology that constructed skeletal mechanism by integrating a detailed C₀-C₄ mechanism and C_n-C₅ component skeletal mechanisms was proposed. And then, the rate constant of C_n-C₅ reactions were optimized based on experimental data. Finally, the surrogate skeletal mecha-

^{*} 收稿日期: 2022-03-19; 修订日期: 2023-01-09。

基金项目: 国家自然科学基金 (52006020); 火灾与爆炸安全防护重庆市重点实验室开放基金 (LQ21KFJJ04); 高温气体动力学国家重点实验室开放基金 (2021KF14)。

通讯作者: 禹 进, 博士, 副教授, 研究领域为替代燃料模型。E-mail: yjin123@yeah.net

引用格式: 禹 进, 郭凡军, 曹竣铭, 等. 典型航空煤油的模型燃料及其骨架反应机理构建[J]. 推进技术, 2023, 44(9): 2203106. (YU Jin, GUO Fan-jun, CAO Jun-ming, et al. Development of Surrogate Fuels and Skeletal Reaction Mechanism for Several Typical Aviation Kerosene Fuels[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2023, 44(9):2203106.)

nism which contains 122 species and 725 elementary reactions was obtained by using mechanism reduction scheme. After that, the skeletal mechanism was verified against various experiments for each individual surrogate component. Furthermore, the performances of present surrogate model were validated by ignition delay times, species concentrations and laminar flame speeds. The present surrogate models have the advantages of simplicity and accuracy, which lay the foundation for high-precision combustion simulation.

Key words: Aviation kerosene; Surrogate fuel; Chemical reaction mechanism; Skeleton mechanism; Combustion

1 引言

随着全球化经济发展、运输航空和通用航空“两翼齐飞”战略不断推进,全球航空运输业得到了蓬勃的发展,使得航空煤油消耗量急剧增加,造成了严重的能源危机和环境污染问题。而耦合计算流体力学和反应动力学的燃烧过程数值模拟对航空发动机的设计和优化起着非常重要的作用。因此,亟需发展航空煤油的化学反应机理来实现燃烧过程的数值模拟,从而达到提高燃烧效率和减低排放的目的。然而,航空煤油成分非常复杂,由上百种碳氢化合物组成,目前几乎不可能给所有的成分构建出详细反应机理。为此,采用模型燃料(Surrogate Fuel)的方法来为复杂燃料构建反应机理成为一种有效的手段之一。

目前常用模型燃料构建方法是性质参数匹配法,其主要思路是通过匹配宏观性质参数来确定基础燃料的配比。常见的匹配参数主要有氢碳比(H/C)、摩尔质量(MW)、十六烷值(DCN)、低位热值(LHV)、碳烟值(TSI)、密度和黏度等。利用性质参数匹配的方法,Dooley等^[1]和Kim等^[2]为Jet-A航空煤油构建了模型燃料及详细机理。在国内,郑东等^[3]和毛业兵等^[4]均采用性质参数匹配的方法为国产RP-3航空煤油提出了模型燃料及其详细反应机理,取得了较好的效果。然而,匹配性质参数法过于依靠经验,不同学者选择不同的基础燃料和目标参数进行匹配,造成即使同一种目标燃料的模型燃料的构建方式也常常大相径庭。此外匹配性质参数法的成本和复杂度较大。因而亟待发展具有广泛适用性的、统一的模型燃料构建方法。为此,禹进等^[5]提出了基于官能团的模型燃料构建方法,来为RP-3航空煤油构建详细反应机理。详细机理的构建能作为简化机理的基础和起点,是最终获得简化机理的关键步骤。

尽管详细反应机理能够提供准确的燃料氧化信息,然而采用详细机理进行多维燃烧模拟需要极大的计算成本和极长的计算时间,在目前的计算资源

下是难以接受的,因此发展结构紧凑、性能可靠的简化或骨架化学反应机理来实现燃烧模拟至关重要。肖保国等^[6]利用“准稳态”假设方法,得到高度简化的总包反应简化反应模型。曾文等^[7]基于提出的详细机理进行简化,得到了88组分和281个反应的RP-3模型燃料高温机理。陈登炳等^[8]利用多种机理简化方法得到59组分和158个基元反应的RP-3模型燃料高温机理。徐佳琪等^[9]通过物质产率分析方法和近似轨迹优化算法获得138个组分和530个反应的RP-3高温燃烧机理。Strelkova等^[10]为Jet-A提出了25组分和38个反应的高温简化机理用于数值模拟。上述机理的构建极大地促进了航空煤油燃烧数值模拟研究。然而,目前报道的文献主要是针对高温反应条件进行简化,而能反映低温着火特性的简化机理的报道极少。对于液滴喷雾燃烧过程,亟需构建能够同时反映低温着火和火焰传播等特性的航空煤油简化机理用于仿真模拟。

本文首先采用基于官能团相似的模型燃料方法来为S-8,Jet-A和RP-3航空煤油发展具有广泛适用性的、统一的模型燃料,确定基础燃料及配比。基于模型燃料,构建出能够同时反映其低温着火特性和高温氧化特性的高精度的模型燃料骨架反应机理。该骨架机理能够同时应用于三种不同的航空煤油,为航空煤油宽工况范围的高精度数值模拟奠定基础。

2 模型燃料的配比

本文选取的目标燃料分别为S-8,Jet-A和RP-3航空煤油,其中Jet-A是北美地区使用的民用航空煤油,而RP-3是我国军用和民用航空燃料。虽然Jet-A和RP-3航煤都是从石油提炼而来,但他们的成分有较大的差异。S-8是利用天然气为原料,通过Fischer-Tropsch(F-T)等工艺制备的可再生人工合成燃料,被广泛应用于军用飞机。S-8,Jet-A和RP-3航空煤油的碳氢族分布如图1^[1,3,11]所示,Jet-A和RP-3航空煤油的碳氢族分布比较类似,都是由直链烷烃、

支链烷烃、环烷烃以及芳香烃等构成。S-8 是人工合成航空煤油,其主要成分与石油提炼的航油有较大差异,其主要成分为直链烷烃、支链烷烃和极少量的环烯烃,而不含有芳香烃成分。本文选取这三种典型的航空煤油作为研究对象,为其构建相应的模型燃料。

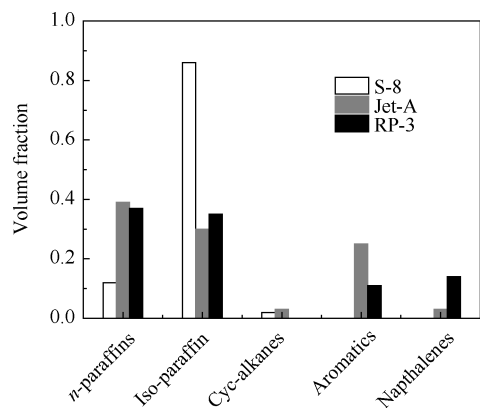


Fig. 1 Distribution of molecular class for S-8, Jet-A, and RP-3^[1,3,11]

本文首先采用官能团相似的模型燃料方法来为这三种典型的航空煤油确定基础燃料及配比。考虑到目标燃料的分子结构基本组成,选取 CH₃, CH₂, CH 和苯基四种官能团作为模型燃料构建的匹配目标。接下来就是选取基础燃料来匹配目标燃料的官能团。虽然可能会有多种基础燃料选取方案能匹配官能团种类和数量,然而受到基础组分是否具有可靠的化学反应机理的限制,能够备选的基础燃料就大大减少。再考虑简单性与经济性,选用正十二烷和 2,5-二甲基己烷作 S-8 模型燃料的基础燃料。Jet-A 和 RP-3 航空煤油相比 S-8 含有大量的芳香烃,因此增加甲苯作为基础燃料。

最后通过匹配优化基础燃料与目标燃料的官能团数量来确定各基础燃料的比例。最终匹配结果如表 1 所示,S-8 的模型燃料为 58.1% 正十二烷/41.9% 2,5-二甲基己烷,Jet-A 和 RP-3 航空煤油的模型燃料配比分别为 50.9% 正十二烷/21.9% 2,5-二甲基己

烷/27.2% 甲苯和 54.3% 正十二烷/32.1% 2,5-二甲基己烷/13.6% 甲苯。从表 1 可以看出,在匹配官能团后,Jet-A 和 RP-3 的 H/C 和 MW 会自动良好地匹配。S-8 燃料的 MW 有一点偏小,这是由于长链基础燃料的可靠反应机理缺乏,使得长链基础燃料选取受限所致。

3 反应机理构建及验证

3.1 反应机理构建

在构建骨架机理时,主要参考常亚超等^[12]提出的解耦法来得到紧凑的燃料氧化动力学机理。在解耦方法中,机理主要由两部分构成:C₀-C₃核心机理,其中包括详细的 C₀-C₁机理和 C₂-C₃简化机理;另一部分是人工构建描述燃料分子氧化热解的 C₄-C_n子机理,所有产物均为实验数据优化的核心机理和反应速率常数。Dooley 等^[1]指出在燃烧过程中,中间物种产物分布是影响自由基池最重要的影响因素,进而影响实际燃料的燃烧动力学现象学行为。然而,Zhang 和 Sarathy^[13]认为,解耦法中 C₂-C₃简化机理和 C₄-C_n骨架机理不能准确描述各种关键中间组分的反应。因而,Zhang 和 Sarathy^[13]和 Fang 等^[14]都采用详细的 C₀-C₄机理来构建模型燃料。因此,为了平衡 CFD 模拟中的计算成本和精度,本文模型燃料机理构建基于如下步骤:①在详细的 C₀-C₄核心机理上,构建正十二烷、2,5-二甲基己烷和甲苯的半全局子机理;②通过消除不重要的物种和反应,减小详细的 C₀-C₄核心机理的大小。

骨架机理的主要反应路径如图 2 所示。本文选取经过最新的更新优化过的 AramcoMech 3.0 C₀-C₄详细机理^[15]作为核心机理。在详细的 C₀-C₄核心机理的基础上,构建正十二烷、2,5-二甲基己烷和甲苯的骨架子机理。正十二烷、2,5-二甲基己烷和甲苯的骨架子机理的构建主要参考常亚超等^[12]提出的基本原则:①不同的同分异构体用一个集总物质来表示;②用代表性的反应来描述燃料的主要氧化途

Table 1 Comparison of functional group content and main parameters of S-8, Jet-A, RP-3 and their model fuels

Fuel	Type	Composition (% mol)	H/C	MW/(g/mol)
S-8	Surrogate fuel	58.1% <i>n</i> -dodecane/41.9% 2,5-dimethylhexane	2.19	146.5
	Real fuel ^[11]	paraffin, cyclic alkanes	2.17	163 ± 15
Jet-A	Surrogate fuel	50.9% <i>n</i> -dodecane/21.9% 2,5-dimethylhexane/27.2% toluene	1.98	136.5
	Real fuel ^[1]	paraffin, cyclic alkanes, aromatics, naphthalenes	1.96	142±20
RP-3	Surrogate fuel	54.3% <i>n</i> -dodecane/32.1% 2,5-dimethylhexane/13.6% toluene	2.09	144.7
	Real fuel ^[3]	paraffin, cyclic alkanes, aromatics, naphthalenes	2.10	148.3

径;③通过调整相应反应的速率参数来补偿去除异构体和非必需反应途径的影响。正十二烷主要参考Fang等^[14]的正十二烷机理路径,加入了链烷烃的高温直接裂解路径,同时优化了高温裂解的中间组分物质。2,5-二甲基己烷己烷主要参考常亚超等^[12]提出异辛烷反应路径,大分子物质裂解后的中间组分修正为如 IC_4H_8 和 IC_4H_9 等 C_0 - C_4 机理。甲苯参考常亚超等^[12]提出甲苯反应路径进行优化,同时将原机理中的 $\text{C}_5\text{H}_5+\text{O}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_3+\text{CO}$ 替换为实际详细反应机理存在的 $\text{C}_5\text{H}_5+\text{O}=\text{C}_4\text{H}_5+\text{N}+\text{CO}$,从而使得预测精度提高。

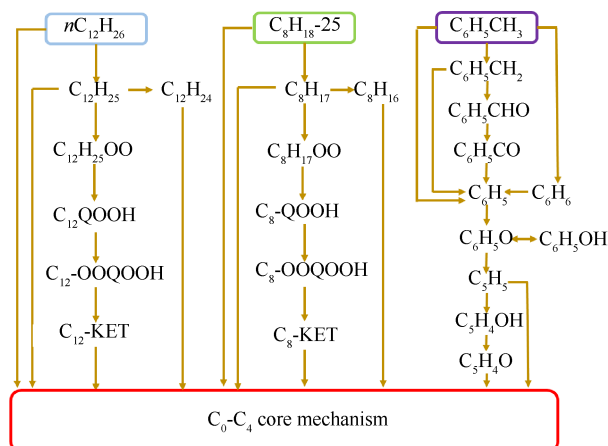


Fig. 2 Main reaction paths of model fuel reaction mechanism

模型燃料采用的是详细的 C_0 - C_4 机理,包含几百个组分和上千个反应。因此有必要采用机理简化手段,将 C_0 - C_4 机理中不重要的组分消去。本文利用课题组自己编写的代码,采用PFA^[16]方法对该模型燃料机理进行初步简化,然后再采用Chemkin自带的FS-SA^[17]简化方法进行进一步简化。PFA和FSSA的简化工况相同,都采用着火延迟时间作为简化的参数,工况采用当量比 $\varphi=0.5\sim 2$,压力 $p=0.1\sim 4\text{MPa}$,温度 $T=650\sim 1800\text{K}$ 条件。在简化之前,需要确定要保留的目标组分。目标组分的选定对最终简化效果有重大的影响。在机理简化时,除了初始燃料、氧气和最终产物作为目标组分外, OH , HO_2 , CO 和 CH_2O 被选择作为目标组分来更好地保留低温反应机理。同时, H 自由基和其它高火焰速度敏感性物质,如甲苯的 C_2H_2 , C_3H_4 -P等,正十二烷的 HCO 等物质也被作为目标组分来提高简化机理的高温火焰的预测精度。简化过程中先要保证每种基础燃料的机理都能保持较高精度,然后再将各个基础组分的机理耦合在一起。最终得到了包含122个组分,725个反应的航空煤油骨架机理。

3.2 基础组分机理验证

对于多组分的模型燃料机理,首先需要保证能准确描述模型燃料中各组分的燃烧过程,才能较好地描述其混合物的燃烧过程。本节对正十二烷、2,5-二甲基己烷和甲苯的反应机理进行了全面的验证。本文采用CHEMKIN-PRO^[18]软件来模拟模型燃料的着火特征参数。

首先对三种基础燃料机理对宽温度范围内的着火延迟时间进行了验证,模拟值与实验值进行了对比。正十二烷、2,5-二甲基己烷和甲苯的着火延迟实验数据分别来自文献^[19-21],模拟值与实验值的对比如图3所示,图3中的所有纵坐标采用对数坐标。图3(a)展示了正十二烷在当量比分别为0.5

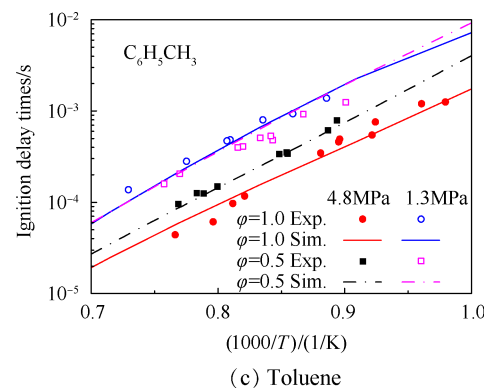
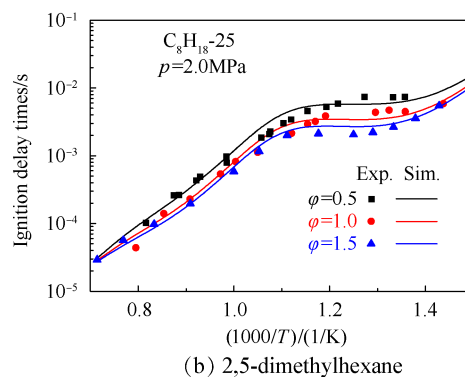
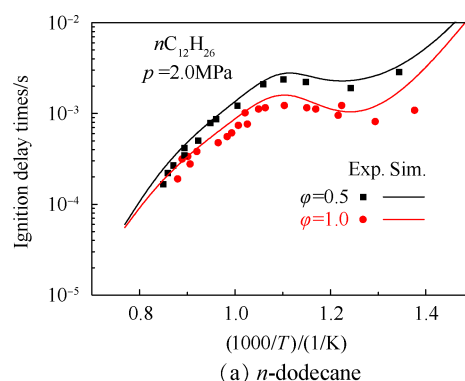


Fig. 3 Comparison between the model predicted(lines) and experimental(symbols) ignition delay times for surrogate components^[19-21]

和 1.0 时的着火延迟时间与实验值的对比,可以看出本文的正十二烷骨架机理能正确反映燃料从高温到低温的着火特性。图 3(b)显示了 2,5-二甲基己烷在三种当量比条件下的着火延迟时间的变化规律,从图中可以看出,本文的模型燃料机理能高精度地预测 2,5-二甲基己烷的高温 and 低温着火延迟时间,特别是对于低温区的 NTC(Negative Temperature Coefficient)现象也能较好地反映。从图 3(c)可以看出,在不同压力和当量比条件下,甲苯机理的预测值与实验值能较好地吻合,证明了甲苯机理的可靠性。

正十二烷、2,5-二甲基己烷和甲苯在 JSR(Jet-Stirred Reactor)中的组分氧化数据被用来验证构建的骨架机理。正十二烷、2,5-二甲基己烷和甲苯的 JSR

实验数据分别来自文献[20,22–23]。骨架机理的模拟值与实验值在当量比为 1 条件下的对比如图 4 所示,模型燃料中的正十二烷机理能正确地反映 O_2 , H_2O , CO , H_2 , CH_4 , CH_2O , C_2H_4 和 C_3H_6 的变化趋势,机理的模拟值与实验值吻合良好。与之类似,除了 2,5-二甲基己烷机理的 C_2H_4 和 C_3H_6 预测值比实验值偏高外,其他组分都能较好地与实验值吻合。甲苯骨架机理能正确地反映各组分在当量比为 1 条件下的组分随温度的变化趋势。

针对模型燃料机理的高温火焰特性,选取正十二烷、2,5-二甲基己烷和甲苯的层流火焰速度进行了验证,实验数据分别来自文献[24–26],结果如图 5 所示。从图中可以看出,本文的正十二烷、2,5-二甲基己烷和甲苯的层流火焰速度预测值与实验值吻合

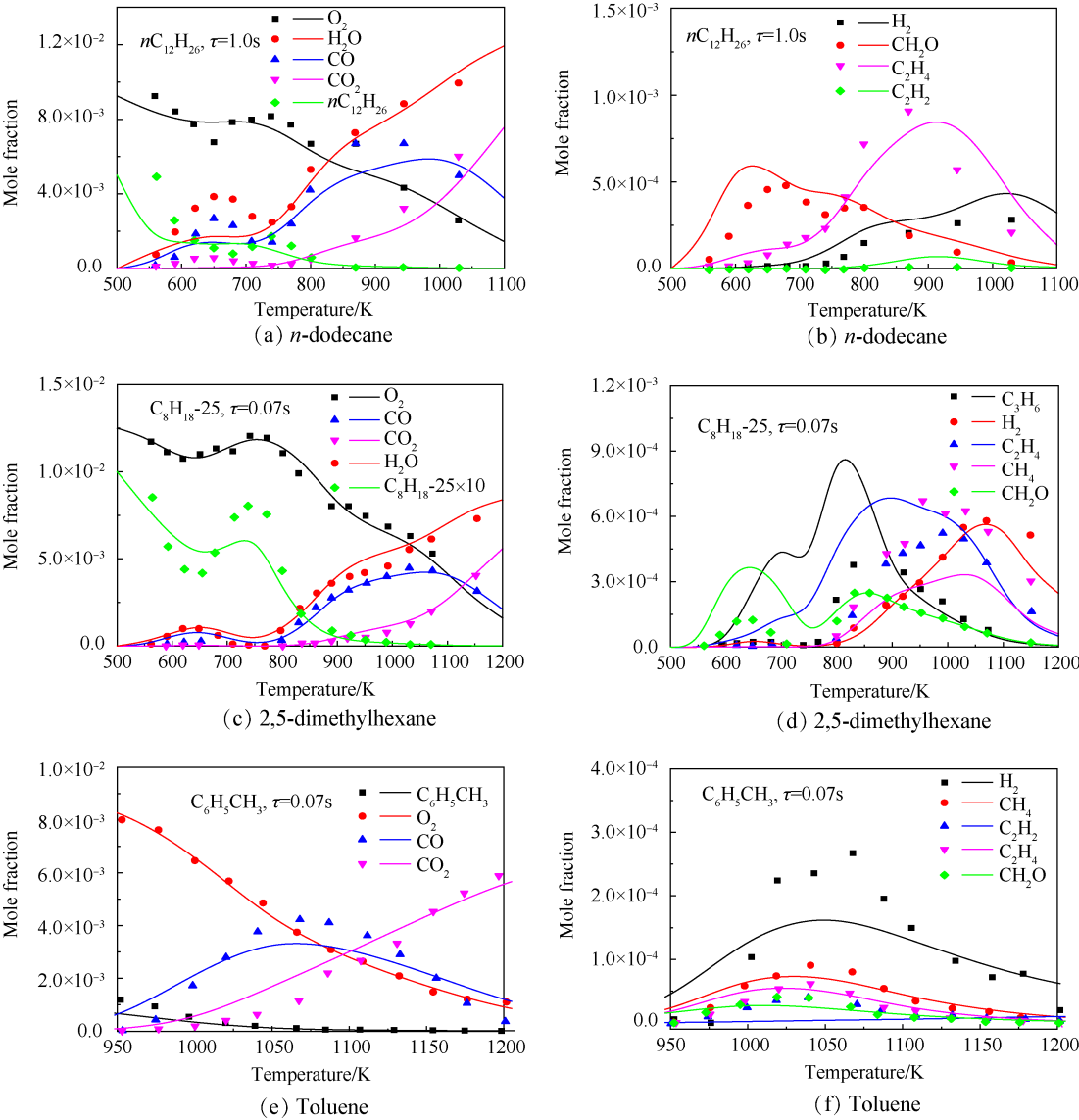


Fig. 4 Comparison between the model predicted(lines) and experimental(symbols) species mole fraction profiles for surrogate components at $p=1.0\text{MPa}$, $\phi=1.0$ in JSR^[20, 22-23]

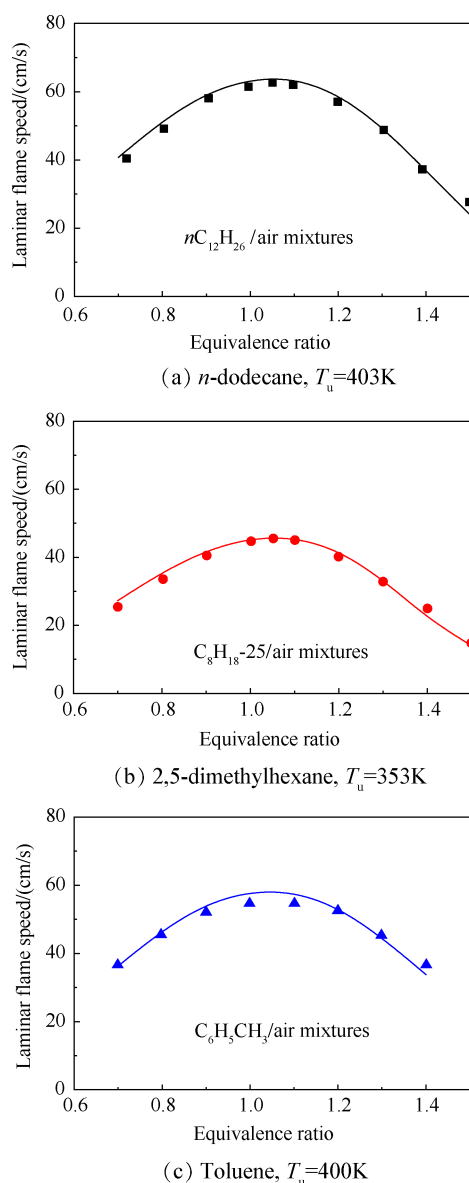


Fig. 5 Comparison of model predicted(lines) and experimental(symbols) laminar flame speeds for surrogate components^[24-26]

较高。整体而言,该模型燃料的三种基础燃料机理对于层流火焰速度的预测展现出了令人满意的精度。

4 航空煤油模型燃料验证及分析

模型燃料的基础组分经过充分的验证后,就可以保证各基础燃料能够有效地反映其自身燃料的燃烧特性。然后结合前面得到的各个航空煤油模型燃料配比,就可以模拟不同的航空煤油的燃烧特性。为了验证航空煤油模型燃料的可靠性,分别对模型燃料的着火延迟时间、流动反应器组分浓度和层流火焰速度进行了验证。

4.1 着火延迟时间

图6分别展示了S-8,Jet-A和RP-3航空煤油模型燃料与实验值的对比,图中的所有纵坐标采用对数坐标。S-8航空煤油模型燃料预测值与实验值^[11]的对比见图6(a)所示。由图可见,本文模型能精确地反映S-8航空煤油的高温和低温反应特性和NTC现象变化趋势。S-8模型燃料在高温和中温区域(750~1400K)与实验值吻合非常好,在低温(750~650K)区,模型燃料较实验值偏高。Jet-A模型燃料的预测值与实验值^[27]的对比如图6(b)所示,在当量比分别为0.5,1.0和1.5的条件下,Jet-A模型燃料均能够良好地反映在高温段的着火延迟时间随温度的变化规律。在低温段,当量比为1.0时,模型燃料机

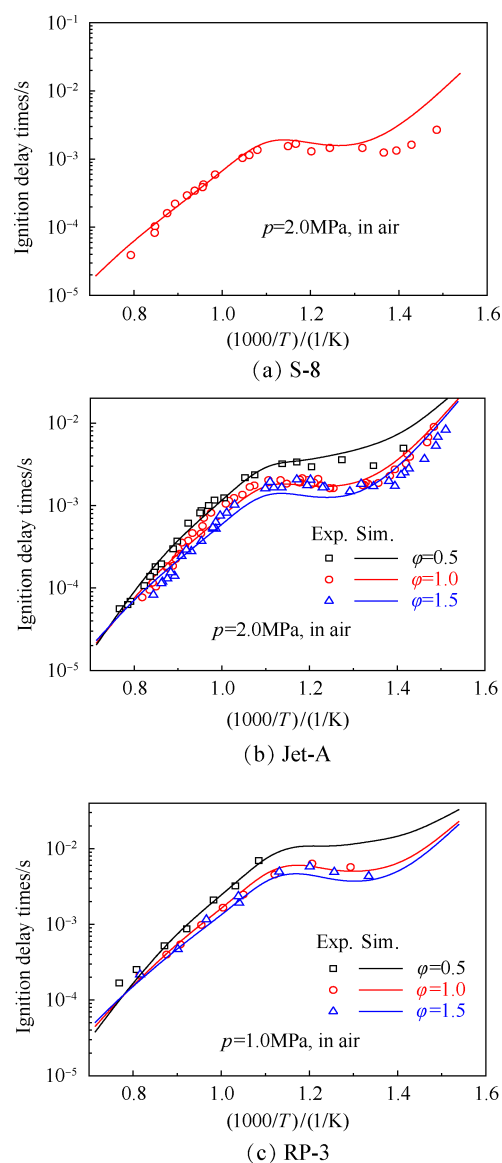


Fig. 6 Comparison of predicted(lines) and experimental (symbols) ignition delay times for different aviation kerosene fuels

理模拟值与实验值吻合非常好。而当量比为 1.5 的低温段的预测值比实验值稍微偏低。总体而言,Jet-A 模型燃料的预测值与实验值具有较高的精度。图 6 (c) 显示了 RP-3 着火延迟时间的模型燃料预测值与实验值^[4]对比,可以看出 RP-3 模型燃料能精确地反映燃料的高温和低温着火延迟特性,模型燃料的预测值与实验值吻合良好。

4.2 组分浓度氧化数据

燃烧过程中的反应物、稳定中间物和最终产物的浓度变化数据可以用来验证反应机理的主要反应路径。流动反应器实验架起了静态反应器和激波管实验之间的桥梁,是研究化学动力学的重要手段。Dooley 等^[1,11]使用变压流动反应器分别研究了 S-8 和 Jet-A 燃料的氧化特性,实验工况为 $p=1.26\text{MPa}$, 当量比 $\varphi=1.0$, 温度为 $T=500\sim1100\text{K}$, 停留时间为 $\tau=1.8\text{s}$ 。图 7 为 S-8 和 Jet-A 燃料在该实验工况下,模型燃料骨架机理对温升 ΔT , H_2O , O_2 , CO 和 CO_2 浓度随初始温度演变的预测值与实验值的比较。由图 7 可知,两

种模型燃料的模拟值都与实验值吻合很好,都很好重现了初始温度从 500K 上升到 700K 时,燃料活性随温度升高而减少的 NTC 现象。当温度高于 770K 时,模拟值和实验值都捕捉到 CO_2 和 CO 的快速生成,着火也就从此刻开始。从图 7(a) 和 (b) 可以看出 S-8 和 Jet-A 模型燃料精确地预测了温度 T 在 500~850K 时温升变化规律,当 T 高于 850 K 时,预测值比实验值稍微偏高。

西安交通大学的 Liu 等^[28]观测了 $p=0.1\text{MPa}$, 当量比 $\varphi=0.5$ 和 1.0, 温度为 $T=550\sim1100\text{K}$, 停留时间为 $\tau=2.0\text{s}$ 工况下 RP-3 航空煤油在 JSR 中的氧化特性,并测量了主要的反应物、稳定中间物和最终产物随初始温度的变化历程。图 8 展示了 RP-3 模型燃料对 JSR 中主要组分浓度随初始温度演变的预测值与 Liu 等^[28]实验值的比较。如图 8 所示,当量比 $\varphi=0.5$ 和 1.0 时,模型燃料均能较高精准地预测 O_2 , H_2O , CO , CH_3OH 和 CO_2 的浓度随初始温度的演变历程,能很好复制出初始温度从 500K 上升到 700K 时,燃料活性随温度增加而减少的 NTC 现象。构建的模型燃料机理也能较好地捕捉 H_2 和 CH_4 浓度变化的趋势和规律,但高估了 C_3H_6 在低温区域的峰值浓度。总体而言,当前 RP-3 模型燃料机理能够准确预测 RP-3 航空煤油在 JSR 中的氧化特性。

4.3 层流火焰速度

层流火焰速度能够反映燃料在高温火焰传播时的扩散性、放热性能和反应活性,因而常用来验证燃料的高温反应机理。图 9 显示了三种模型燃料机理在不同条件下层流火焰速度的预测情况,并与 S-8, Jet-A 和 RP-3 航空煤油层流火焰速度的实验值^[28-29]进行了对比。从图 9 可以看出,S-8 模型燃料和 Jet-A 模型燃料具有相似的预测精度,在压力为 0.1 和 0.2MPa 时,两种模型燃料在当量比为 0.7~1.3 的区域内具有较高的预测精度。在压力为 0.3MPa 时,两种模型燃料在当量比为 0.7~0.8 的区域内,其预测值稍微偏高,而在当量比为 0.9~1.4 的区域内具有较高的预测精度。图 9(c) 展示了 RP-3 航空煤油在 400~450K 初始条件下层流火焰速度随当量比的变化情况。可以看出在不同的初始温度下,RP-3 航空煤油模型燃料在当量比为 0.9~1.4 的区域内均与实验值吻合较好,在当量比为 0.8 时,模拟值比预测值略微偏高。

值得一提的是,本文得到的航空煤油骨架机理在对着火延迟时间、中间组分氧化数据和层流火焰速度的预测精度均优于 Dooley 等^[1, 11] 和 Kim 等^[2] 发

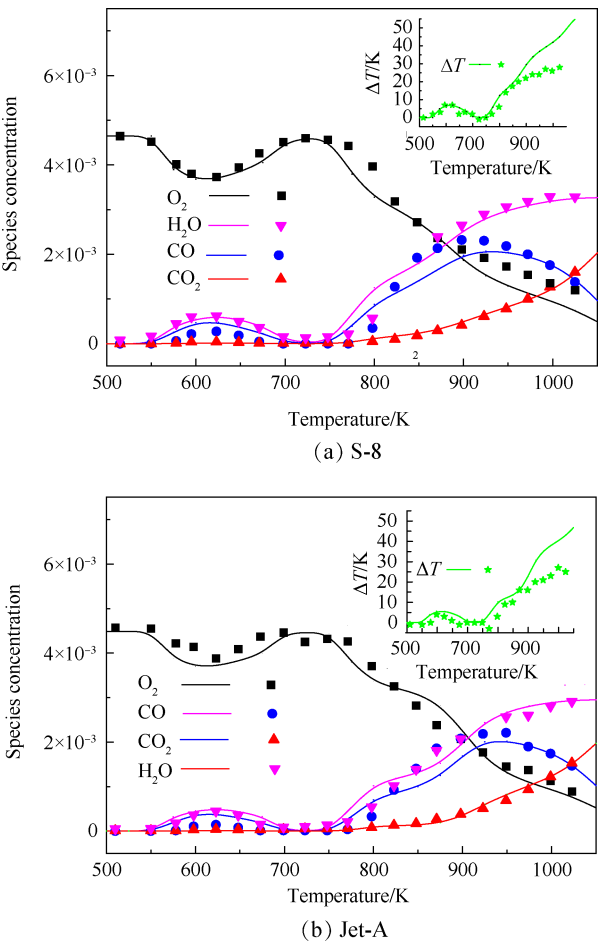


Fig. 7 Comparison between the predicted(lines) and experimental(symbols) temperature rise and main component concentration of S-8 and Jet-A fuels in the flow reactor at $p=1.26\text{MPa}$, $\varphi=1.0$, $\tau=1.8\text{s}$ ^[1,11]

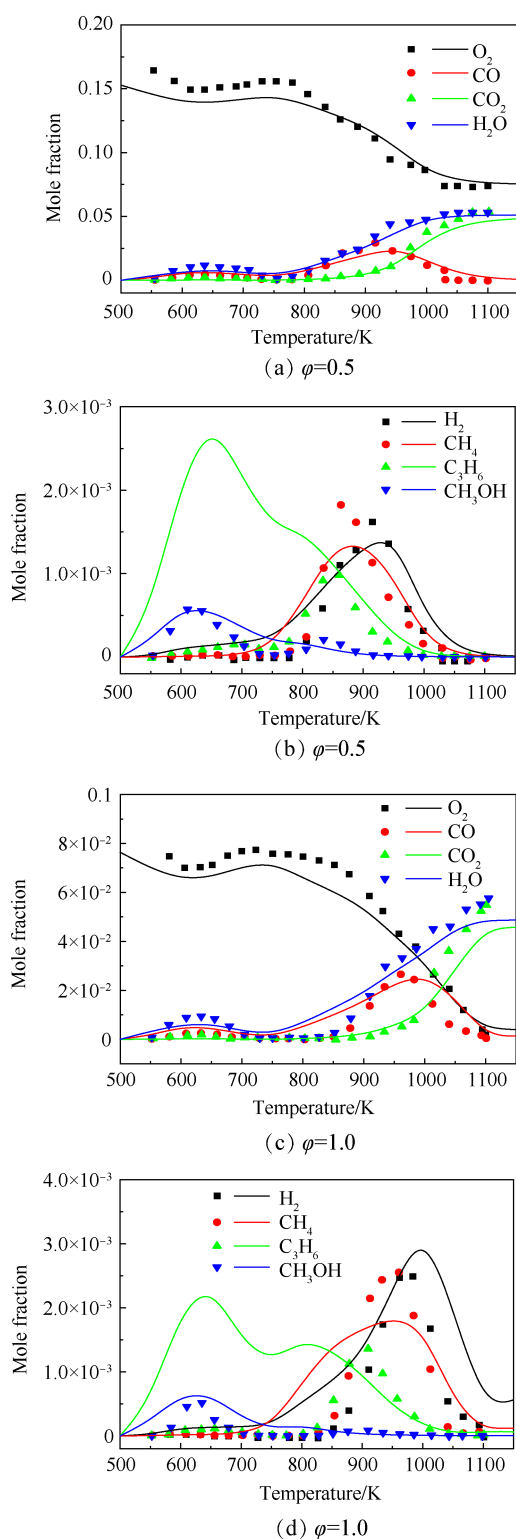


Fig. 8 Comparison between the model predicted(lines) and experimental(symbols) species mole fraction profiles for RP-3 fuel at $p=0.1\text{MPa}$, $\tau=2.0\text{s}$, $\phi=0.5$ and 1.0 in JSR^[28]

展的详细机理的预测精度。此外,相比解耦法^[12],本文方法构建的骨架机理的组分和反应略微有所增加,但预测精度能得到较大的提高。

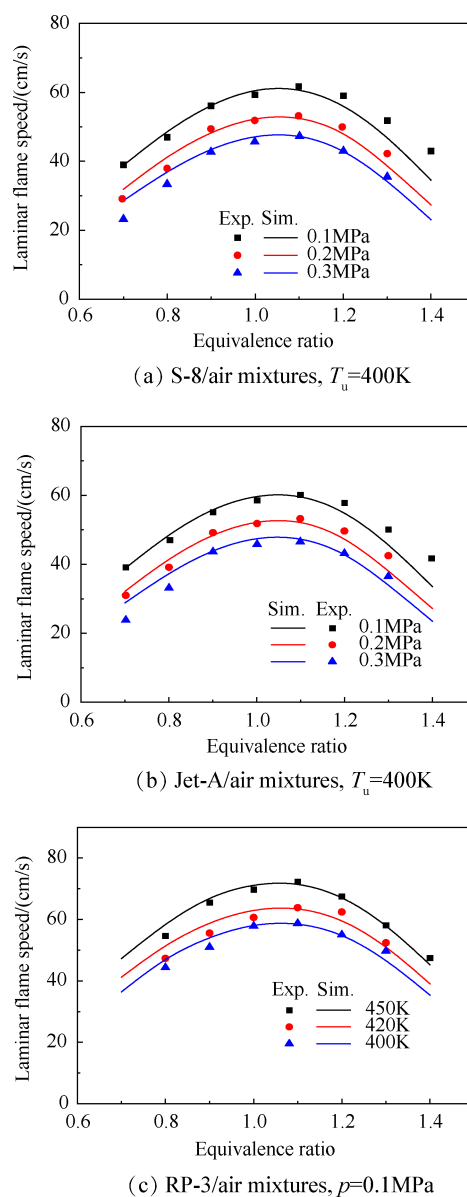


Fig. 9 Comparison of predicted(lines) and experimental (symbols) laminar flame speeds for different aviation kerosene fuels

4.4 敏感性分析

为了进一步深入分析所构建的航空煤油模型燃料在不同温度条件下的重要反应路径和影响规律,本文利用三种航空煤油的模型燃料机理来计算了低温(700 K)和高温(1050 K)条件下的着火延迟时间敏感性系数(S),如图10所示。敏感性系数的计算公式定义为

$$S = \ln(\tau_2/\tau_1) / \ln(k_2/k_1) \quad (1)$$

式中 k_1 代表某反应的原始反应系数, k_2 为 k_1 乘以2倍后的反应系数值, τ_2 和 τ_1 是反应系数分别为 k_2 和 k_1 时的着火延迟时间。所有反应的敏感性分析通过编写的程序自动计算实现,如图10(a)所示,在低温阶段,

RO₂生成QOOH(氢过氧烷基自由基, hydroperoxyalkyl radical)的同分异构反应、OOQOOH(过氧烷基过氧化氢, peroxy-alkyl hydroperoxide)异构化生成过氧化氢酮和OH的反应以及过氧化氢酮分解这三类反应最为敏感。这是由于在低温条件下烷烃氧化过程中,过氧化氢酮的生成和消耗是产生链分支反应的主要路径。在低温条件下,由于2,5-二甲基己烷链长较短和甲基较多,从而抑制反应的活性,使得2,5-二甲基己烷与O₂的脱氢反应的灵敏度系数为正。如图10(b)所示,在温度为1050K时,基础燃料与HO₂自由基的脱氢反应以及CH₃、C₂H₄和C₄H₈等小分子物质的消

耗反应是最敏感的几类反应。这是由于随着温度的升高,燃料的链分支路径转变为燃料与HO₂自由基脱氢,然后裂解成小分子的烯烃等物质。在小分子的消耗反应中,如果活性的自由基消耗生成不活跃的物质,则其敏感性系数的数值为正,如CH₃+HO₂=CH₄+O₂等反应。而CH₃+HO₂=CH₃+OH表现为链分支反应,因此其敏感性系数为较大的负值。

为了探究各基础燃料浓度变化对反应活性的影响,本文对 $p=2\text{MPa}$, $\varphi=1.0$, $T=700\text{K}$ 和 1050K 时的工况进行了基础组分浓度的着火延迟时间敏感性分析,结果如图11所示。敏感性分析是通过依次增加

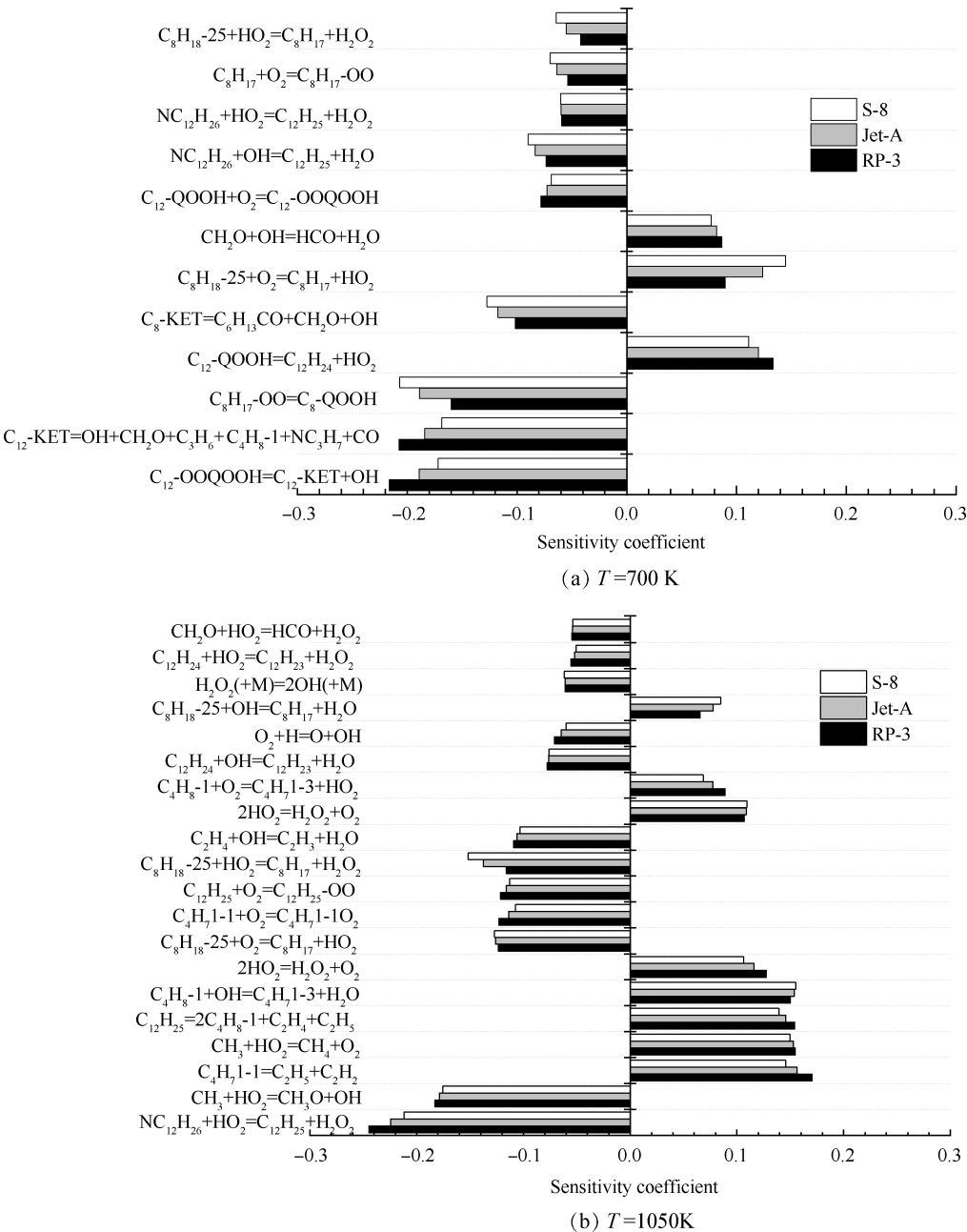


Fig. 10 Sensitivity analysis of ignition delay time of S-8, Jet-A and RP-3 model fuels at $p=2\text{MPa}$, $\varphi=1.0$, $T=700\text{K}$ and 1050K

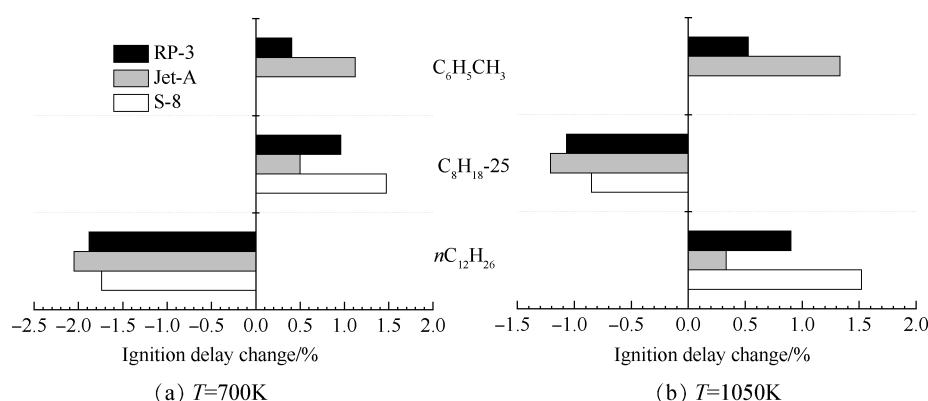


Fig. 11 Sensitivity analysis of ignition delay change of basic component concentration (Sensitivity analysis was performed by sequentially increasing the concentration of each basic component by 10%. Calculation condition: $p=2\text{MPa}$, $\phi=1.0$)

每个基础组分浓度的10%来进行,然后比较改变浓度后的着火延迟时间改变量的百分比的大小。由图11可知,增加10%的正十二烷浓度在低温区域会提高模型燃料的活性,使得着火延迟时间变短,但在高温区域,则会降低模型燃料的活性。而2,5-二甲基己烷的变化规律正好相反,在低温条件下的敏感性系数为正,2,5-二甲基己烷浓度增加会降低模型燃料活性,但在高温区域则会增加模型燃料活性。甲苯在低温和高温区域的敏感性系数均为正值,表现出了较高的着火抑制作用。

5 结 论

采用基于官能团相似方法为S-8,Jet-A和RP-3三种典型航空煤油构建了能全面反映低温和高温条件燃烧特性的模型燃料,得到如下结论:

(1)选取正十二烷、2,5-二甲基己烷和甲苯为基础燃料,基于官能团的模型燃料构建方法,能够保证模型燃料与目标燃料的官能团、H/C比和摩尔质量的相似。

(2)提出的基础燃料的 C_n-C_5 骨架子机理耦合详细 C_0-C_4 核心机理的策略,并结合不同的机理简化方法,能够获得高精度的简化机理。

(3)模型燃料的预测值与实验值的良好吻合证明了所构建的航空煤油骨架机理模型具有简洁和精确等优点,为高精度的燃烧反应流数值模拟研究奠定了基础。

致 谢:感谢国家自然科学基金、火灾与爆炸安全防护重庆市重点实验室开放基金和高温气体动力学国家重点实验室开放基金的资助。

参考文献

- [1] Dooley S, Won S H, Heyne J, et al. The Experimental
- [2] Kim D, Martz J, Violi A. A Surrogate for Emulating the Physical and Chemical Properties of Conventional Jet Fuel [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161 (6): 1489–1498.
- [3] 郑 东,于维铭,钟北京. RP-3航空煤油替代燃料及其化学反应动力学模型[J]. *物理化学学报*, 2015 (4): 636–642.
- [4] Mao Y, Yu L, Wu Z, et al. Experimental and Kinetic Modeling Study of Ignition Characteristics of RP-3 Kerosene over Low-to-High Temperature Ranges in a Heated Rapid Compression Machine and a Heated Shock Tube [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 203: 157–169.
- [5] 禹 进,余彬彬,于佳佳. RP-3航空煤油综合替代燃料模型构建[J]. *航空动力学报*, 2020, 35(4): 673–681.
- [6] 肖保国,杨顺华,赵慧勇,等. RP-3航空煤油燃烧的详细和简化化学动力学模型[J]. *航空动力学报*, 2010, 25(9): 1948–1955.
- [7] 曾 文,李海霞,马洪安,等. RP-3航空煤油模拟替代燃料的化学反应简化机理[J]. *推进技术*, 2014, 35 (8): 1139–1145. (ZENG Wen, LI Hai-xia, MA Hong-an, et al. Reduced Chemical Reaction Mechanism of Surrogate Fuel for RP-3 Kerosene[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2014, 35(8): 1139–1145.)
- [8] 陈登炳,刘云鹏,方 文,等. 一种 RP-3航空煤油的三组分替代燃料简化机理构建与验证[J]. *推进技术*, 2019, 40 (3): 691–698. (CHENG Deng-bing, LIU Yun-peng, FANG Wen, et al. A Simplified Mechanism Model of Three Component Surrogate Fuels for RP-3 Aviation Kerosene and Its Verification[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2019, 40(3): 691–698.)
- [9] 徐佳琪,郭俊江,刘爱科,等. RP-3替代燃料自点火

- 燃烧机理构建及动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2015 (4): 643–652.
- [10] Strelkova M, Kirillov I, Potapkin B, et al. Detailed and Reduced Mechanisms of Jet a Combustion at High Temperatures [J]. *Combustion Science and Technology*, 2008, 180(10–11): 1788–1802.
- [11] Dooley S, Won S H, Jahangirian S, et al. The Combustion Kinetics of a Synthetic Paraffinic Jet Aviation Fuel and a Fundamentally Formulated, Experimentally Validated Surrogate Fuel[J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(10): 3014–3020.
- [12] Chang Y, Jia M, Li Y, et al. Development of a Skeletal Mechanism for Diesel Surrogate Fuel by Using a Decoupling Methodology [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(10): 3785–3802.
- [13] Zhang X, Sarathy S M. A Lumped Kinetic Model for High-Temperature Pyrolysis and Combustion of 50 Surrogate Fuel Components and Their Mixtures [J]. *Fuel*, 2021, 286: 119361.
- [14] Fang X, Huang X, Chen W, et al. Development of a Skeletal Surrogate Mechanism for Emulating Combustion Characteristics of Diesel from Direct Coal Liquefaction [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 218: 84–97.
- [15] Zhou C W, Li Y, Burke U, et al. An Experimental and Chemical Kinetic Modeling Study of 1, 3-Butadiene Combustion: Ignition Delay Time and Laminar Flame Speed Measurements[J]. *Combustion and Flame*, 2018, 197: 423–438.
- [16] Sun W, Chen Z, Gou X, et al. A Path Flux Analysis Method for the Reduction of Detailed Chemical Kinetic Mechanisms [J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(7): 1298–1307.
- [17] Stagni A, Frassoldati A, Cuoci A, et al. Skeletal Mechanism Reduction Through Species-Targeted Sensitivity Analysis[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 163: 382–393.
- [18] Design R. Inc. CHEMKIN-PRO, Release 15101 [M]. San Diego: Reaction Design Inc, 2010.
- [19] Shen H P S, Steinberg J, Vanderover J, et al. A Shock Tube Study of the Ignition of *n*-heptane, *n*-decane, *n*-dodecane, and *n*-tetradecane at Elevated Pressures [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2482–2489.
- [20] Sarathy S M, Javed T, Karsenty F, et al. A Comprehensive Combustion Chemistry Study of 2,5-Dimethylhexane [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(6): 1444–1459.
- [21] Shen H-P S, Vanderover J, Oehlschlaeger M A. A Shock Tube Study of the Auto-ignition of Toluene/Air Mixtures at High Pressures[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(1): 165–172.
- [22] Mze-Ahmed A, Hadj-Ali K, Dagaut P, et al. Experimental and Modeling Study of the Oxidation Kinetics of *n*-undecane and *n*-dodecane in a Jet-Stirred Reactor[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(7): 4253–4268.
- [23] Yuan W, Li Y, Dagaut P, et al. Investigation on the Pyrolysis and Oxidation of Toluene over a Wide Range Conditions. I. Flow Reactor Pyrolysis and Jet Stirred Reactor Oxidation [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(1): 3–21.
- [24] Ji C, Dames E, Wang Y L, et al. Propagation and Extinction of Premixed C₅–C₁₂ *n*-alkane Flames [J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(2): 277–287.
- [25] Ji C, Sarathy S M, Veloo P S, et al. Effects of Fuel Branching on the Propagation of Octane Isomers Flames [J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(4): 1426–1436.
- [26] Hui X, Das A K, Kumar K, et al. Laminar Flame Speeds and Extinction Stretch Rates of Selected Aromatic Hydrocarbons[J]. *Fuel*, 2012, 97: 695–702.
- [27] Wang H, Oehlschlaeger M A. Autoignition Studies of Conventional and Fischer-Tropsch Jet Fuels [J]. *Fuel*, 2012, 98: 249–258.
- [28] Liu J, Hu E, Yin G, et al. An Experimental and Kinetic Modeling Study on the Low-Temperature Oxidation, Ignition Delay Time, and Laminar Flame Speed of a Surrogate Fuel for RP-3 Kerosene [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 237: 111821.
- [29] Hui X, Sung C J. Laminar Flame Speeds of Transportation-Relevant Hydrocarbons and Jet Fuels at Elevated Temperatures and Pressures [J]. *Fuel*, 2013, 109: 191–200.

(编辑:白 鹭)