

## 汽油 PRF 简化化学反应动力学模型的构建研究

刘凯敏<sup>1,2</sup>, 鄂加强<sup>1†</sup>, 杨靖<sup>1</sup>, 马寅杰<sup>1</sup>, 杨汉乾<sup>1,2</sup>, 罗武生<sup>2</sup>

(1. 湖南大学汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 湖南长沙 410082;

2. 中南林业科技大学机电工程学院, 湖南长沙 410004)

**摘要:**利用反应路径分析和敏感性分析方法对异辛烷和正庚烷的详细化学反应动力学模型进行简化,根据“半解耦”思想,以C0~C1的小分子机理作为汽油基础参考燃料(PRF)的“内核”,构建了包含41种组分和131个反应的PRF简化化学反应动力学模型,并通过了基础反应器包括激波管(ST)、一维层流火焰速度(LFS)和射流搅拌器(JSR)的实验数据验证.结果表明,本文构建的PRF简化动力学模型,既能准确预测燃料的滞燃期,又能有效地描述燃料层流火焰速度和关键组分的演变趋势.

**关键词:**化学反应动力学;汽油;基础参考燃料;层流火焰速度

**中图分类号:**TK411+.2 **文献标志码:**A

## Study on Construction of Reduced Chemical Reaction Kinetic Mechanism of Primary Reference Fuel for Gasoline

LIU Kaimin<sup>1,2</sup>, E Jiaqiang<sup>1†</sup>, YANG Jing<sup>1</sup>, MA Yinjie<sup>1</sup>, YANG Hanqian<sup>1,2</sup>, LUO Wusheng<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body,

Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

**Abstract:** The detailed chemical reaction kinetics mechanisms of iso-octane and n-heptane were simplified by using the methods of reaction path analysis and sensitivity analysis. With adopting the semi-decoupling methodology, the small molecule mechanism of C0~C1 was used as the core of primary reference fuel (PRF) for gasoline, a new reduced mechanism of PRF which consists of 41 species and 131 reactions was developed, and then the developed mechanism was verified by the experimental data of shock tube (ST), laminar flame speed (LFS) and jet stirred reactor (JSR). The results show that the reduced PRF chemical reaction mechanism developed in this paper can not only accurately predict the ignition delay time, but also effectively describe the laminar flame velocity and the evolution of key species.

**Key words:** chemical reaction kinetics; gasoline; primary reference fuel; laminar flame speed

\* 收稿日期:2021-05-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52006058), National Natural Science Foundation of China(52006058);长沙市自然科学基金项目(Kq2202290), Changsha Natural Science Foundation(Kq2202290)

作者简介:刘凯敏(1987—),男,河南焦作人,湖南大学助理研究员,博士

† 通信联系人, E-mail: ejiaqiang@126.com

汽油表征燃料的研究是发动机领域的热门话题,即选取少数几种代表性的成分来表征汽油理化特性和燃烧反应特性.当前,越来越多的试验和数值模拟方法被用来研究汽油燃料的化学反应机理.在进行缸内多维燃烧计算时,由于详细反应机理会占用大量的计算机内存,且计算时间过长,因此,简化反应机理是研究发动机缸内燃烧的重要方法.

汽油表征燃料中包含异辛烷和正庚烷两种主要成分的基础参考燃料(PRF)常用来表征不同辛烷值的汽油.在PRF氧化机理的研究中,何邦全等人<sup>[1]</sup>通过温度敏感性分析,构建了一个可以合理描述燃料高温反应过程的PRF简化化学反应机理,并模拟研究了不同残余废气率下正庚烷和异辛烷的高温反应路径. Ra和Reitz<sup>[2]</sup>利用反应速率常数优化的方法对PRF详细机理进行简化,该机理模拟结果与激波管、HCCI发动机和缸内直喷发动机的试验数据体现了良好的一致性. Tsurushima<sup>[3]</sup>构建了一个适用HCCI燃烧的PRF骨架模型,在不同压力、当量比和辛烷值的条件下,该模型对滞燃期的预测效果良好,并且可以较好地预测HCCI发动机的缸内压力和燃烧放热率. Selim等人<sup>[4]</sup>详细分析了PRF84(异辛烷的体积百分数为84%,正庚烷的体积百分数为16%)的燃烧化学反应机理路径,详细阐述了造成实验结果和仿真结果存在差异的原因,并给出了提高反应机理准确性的方法. Rezgui<sup>[5]</sup>利用数值仿真方法,研究了HCCI发动机在1200 r/min和进气压力为1 bar的工作条件下,不同氢气添加比对PRF85燃烧特性的影响.

通过汽油PRF简化模型的回顾不难发现,当前国内外学者提出的汽油PRF简化动力学机理,很少考虑重要组分演变和层流火焰速度的变化,多数仅通过了滞燃期的验证.然而,对于实际点燃式发动机,层流火焰速度的大小是缸内气体流动、燃烧初始条件和可燃混合气性质综合效应的体现<sup>[6]</sup>,是燃料化学反应机理可靠性的验证指标<sup>[7]</sup>.另外,在燃料燃烧各类基础实验反应器中,关键组分的变化过程与燃油消耗率、燃烧放热率以及发动机最终排放物息息相关.为了获得不仅能够准确描述汽油燃料着火阶段,也可以更加准确地反映火焰前锋面发展、燃料燃烧放热和排放物生成特性的汽油表征燃料简化模型,本文将利用反应路径分析和敏感性分析方法对异辛烷和正庚烷的详细化学反应动力学模型进行简化,根据“半解耦”思想,构建包含41种组分和131个反应的PRF简化化学反应动力学模型,并通过基础反应器包括激波管(ST)、一维层流火焰速度(LFS)和

射流搅拌器(JSR)的实验数据进行验证.

## 1 汽油PRF简化动力学模型的构建

### 1.1 仿真工具及机理的选择

本文采用的仿真工具为美国Sandia国家实验室开发并推出的CHEMKIN PRO大型气相化学反应动力学程序.异辛烷的详细化学反应动力学模型采用最为著名的LLNL实验室Curran等人提出的详细氧化模型<sup>[8]</sup>,涉及857种组分和3606个基元反应.该模型包括所有与低温化学反应动力学和高温化学反应动力学有关的化学反应,已经被用在射流搅拌器、流动反应器、激波管和某一摩托车发动机等反应器中研究异辛烷的氧化过程.

在进行异辛烷氧化过程的分析中,由于燃料的氧化燃烧过程受温度、压力及当量比的影响很大,因此需要在多种工况下研究燃料的氧化过程.限于文章篇幅,本文选用Dec等人<sup>[9]</sup>使用异辛烷作为燃料的单缸HCCI发动机试验数据进行建模,此发动机的压缩比为18,发动机排量为0.98 L.选用燃空当量比为0.26,发动机转速1200 r/min,初始压力和初始温度为120 kPa和395 K的工况条件为例,讨论异辛烷详细机理模型的化学反应动力学过程.

### 1.2 异辛烷详细化学反应动力学模型的简化

#### 1.2.1 低温反应阶段

在化学反应刚开始的低温区域,燃料的消耗由异辛烷( $iC_8H_{18}$ )和氧气直接发生反应开始,并放出部分热量.图1给出了异辛烷与氧气的化学反应速率.由图可知,异辛烷氧化平均反应速率最大的反应为R3167和R3169,分别生成同分异构体 $aC_8H_{17}$ 和 $cC_8H_{17}$ .燃料与氧气的直接反应属于低温反应阶段的一种脱氢反应.

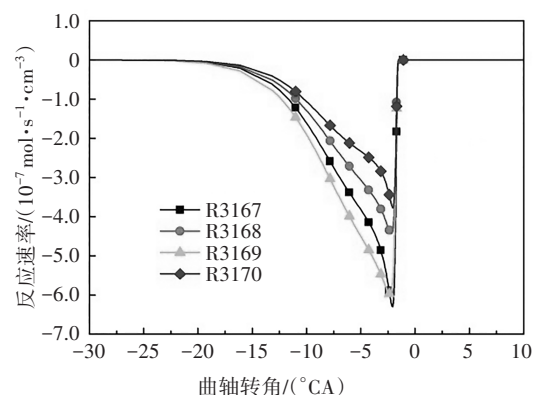
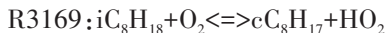
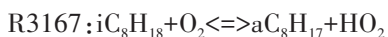


图1 异辛烷氧化反应速率

Fig.1 The oxidation reaction rate of iso-octane



参与脱氢反应的自由基主要包括 H、OH、O、CH<sub>3</sub>、HO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 等。其中,在低温反应阶段,HO<sub>2</sub>在所有脱氢自由基中摩尔分数最大(见图 2),HO<sub>2</sub>与异辛烷反应生成辛烷基以及在高温反应中起重要作用的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。图 3 给出了异辛烷与 HO<sub>2</sub> 的反应速率,有较大反应速率的两个脱氢反应依次为 R3159、R3161。随着反应的进行,自由基 OH 也大量生成且远远多于其他脱氢自由基。

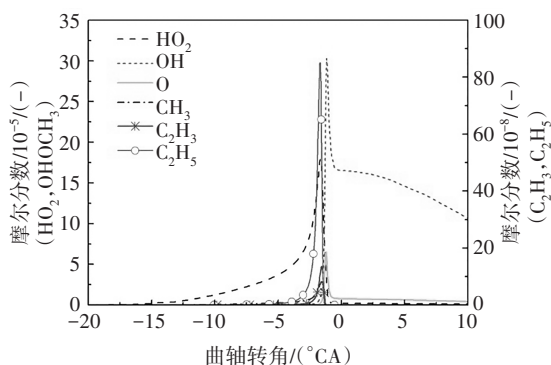
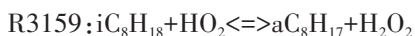


图 2 异辛烷脱氢自由基摩尔分数

Fig.2 The dehydrogenation free radicals of iso-octane

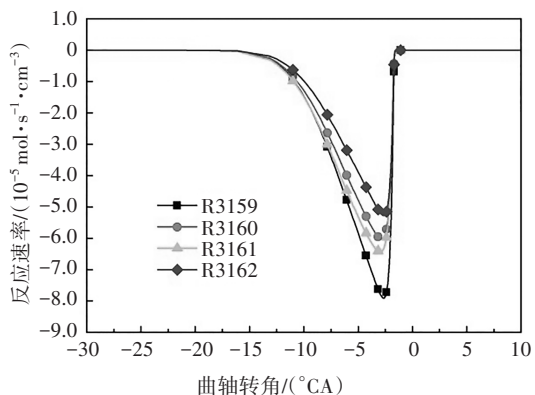


图 3 异辛烷与 HO<sub>2</sub> 脱氢反应速率

Fig.3 The dehydrogenation rate of iso-octane with HO<sub>2</sub>

图 4 给出了异辛烷与 OH 自由基脱氢反应的温度敏感性分析。本文中燃料(异辛烷或正庚烷)氧化反应的分析在 HCCI 发动机模型中进行,反应的敏感性系数为负,代表该反应的发生有利于燃料的氧化分解,反应显示较高的负敏感性系数,则意味着加大该反应速率能大大提高系统的反应活性;反之反应的敏感性系数为正,代表该反应对燃料的氧化分解起抑制作用。由图 4 可知,R3151 在四个异辛烷与 OH

脱氢反应中敏感性系数最大,并生成 aC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>,这说明 aC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> 是最重要的脱氢产物,这与图 5 中异辛烷与 OH 的反应路径分析结果一致。为了尽可能的减少基元反应数目,本文选用 aC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> 作为唯一的脱氢产物,对应的脱氢反应为:

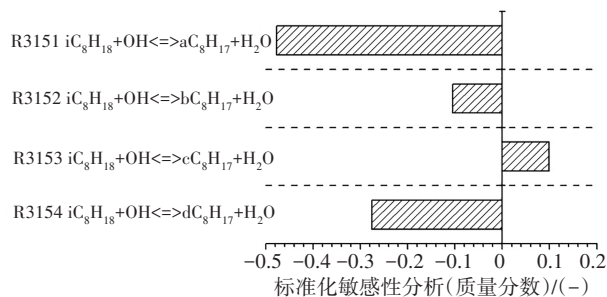


图 4 异辛烷与 OH 脱氢反应的温度敏感性分析

Fig.4 The temperature sensitivity analysis of dehydrogenation reaction of iso-octane with OH

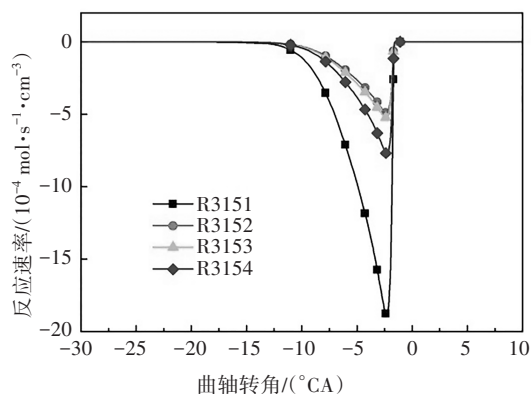
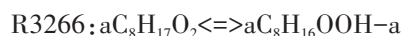
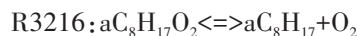


图 5 异辛烷与 OH 脱氢反应速率

Fig.5 The dehydrogenation rate of iso-octane with OH

选定 aC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> 作为唯一的脱氢产物后,其对应的第一次加氧反应为 R3216,生成 aC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>。随后第一次加氧产物生成 4 种 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>OOH 同分异构化产物,图 6 给出了 aC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub> 同分异构化反应的温度敏感性分析。其中,R3266 和 R3267 对 aC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub> 的同分异构化影响最大,分别生成 aC<sub>8</sub>H<sub>16</sub>OOH-a、aC<sub>8</sub>H<sub>16</sub>OOH-b,有助于燃料的低温氧化。然而,aC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub> 生成 aC<sub>8</sub>H<sub>16</sub>OOH-c、aC<sub>8</sub>H<sub>16</sub>OOH-d 的同分异构化反应敏感性系数很小,且 R3268 对燃料氧化起抑制作用。因此,选择敏感性系数最大的 R3266 作为 aC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub> 的同分异构化反应。



中间产物 aC<sub>8</sub>H<sub>16</sub>OOH-a 确定后,对应的第二次



加氧反应为R3298. 第二次加氧产物经历两次分解反应, 释放出OH自由基, 这是低温反应阶段OH自由基的主要来源. 第二次加氧反应及其对应的两次分解反应分别为:

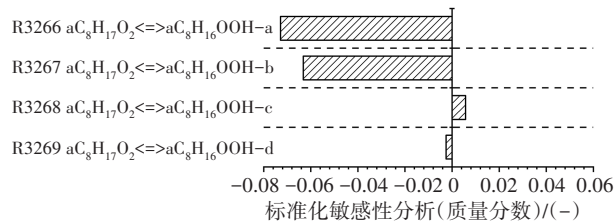
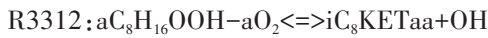
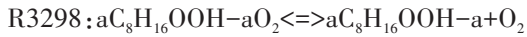
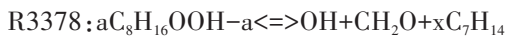


图6 第一次加氧产物 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$ 发生同分异构化的温度敏感性分析

Fig.6 The temperature sensitivity analysis of the isomerization reaction of the first oxygenated product  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$

### 1.2.2 负温度系数区

随着温度的升高,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OOH}$  各同分异构体进行第二次加氧反应逐渐减弱, 系统的整体反应速率下降, 化学反应链转向  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OOH}$  的分解反应. 通过分析  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OOH}$  各同分异构体的分解反应路径, 理论上  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OOH}$  分解生成烯烃和  $\text{HO}_2$  的反应路径对系统的整体反应速率抑制作用最大, 但是异辛烷氧化详细反应机理中, 没有给出  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OOH}$  的同分异构体  $a\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OOH}-a$  分解生成烯烃和  $\text{HO}_2$  的反应. 因此, 本文选择  $a\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OOH}-a$  分解生成小分子烯烃、醛和OH的反应R3378, 表现负温度系数区的主要反应特征.



### 1.2.3 高温反应阶段

在高温反应阶段, 第一次加氧反应  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_{17} + \text{O}_2$  的平衡状态变得越来越重要, 平衡状态从形成第一次加氧产物  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$  的方向, 向  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$  分解为  $\text{C}_8\text{H}_{17}$  和  $\text{O}_2$  的方向转移, 高温反应链进一步转向辛烷基  $\text{C}_8\text{H}_{17}$  的分解. 对于选定的唯一脱氢产物  $a\text{C}_8\text{H}_{17}$ , 详细反应机理中包含 R3179、R3180 两个裂解反应和 R3365、R3366 两个同分异构化反应. 由于高温条件下辛烷基裂解成小分子烷基和烯基所需的活化能比裂解成大分子烷基少, 小分子组分生成量比大分子组分多, 因此, 选择 R3180 作为辛烷基的分解反应.

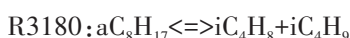
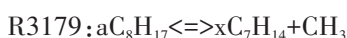


图7给出了 $\text{H}_2\text{O}_2$ 主要反应路径. 由图可见,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的主要生成反应按反应速率由大到小排列依次为R50、R54, 其中R50中 $\text{H}_2\text{O}_2$ 由两个 $\text{HO}_2$ 分子结合生成,  $\text{HO}_2$ 自由基主要来源于以下两方面: 其一, 在负温度系数阶段,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OOH}$ 各同分异构体发生分解反应, 生成大量 $\text{HO}_2$ ; 其二, 在高温反应阶段, R46对 $\text{HO}_2$ 自由基的生成起主导作用, 如图9所示的HCO自由基主要反应路径可见, 在高温反应的第一阶段, HCO自由基的主要消耗反应为R46, HCO被氧化生成大量的 $\text{HO}_2$ 和CO,  $\text{HO}_2$ 在此阶段非常活跃并通过R50、R54等反应被逐渐消耗生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ . 对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的主要消耗反应依次为R51、R537.

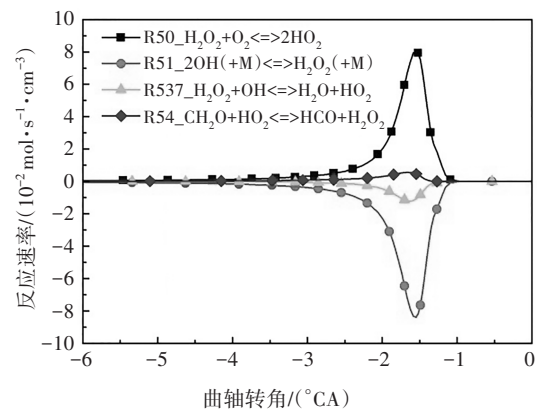
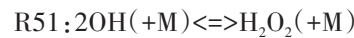
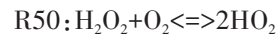
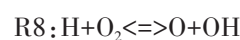


图7  $\text{H}_2\text{O}_2$ 主要反应路径

Fig.7 The main reaction path of  $\text{H}_2\text{O}_2$

如图2所示, 对燃料分子氧化最为重要的自由基OH在高温反应阶段大量生成, 各组间化学反应加剧, 使燃烧放热率增大, 缸内燃烧温度也急剧上升至最大值. 图8给出了OH自由基主要反应路径. 在高温反应第一阶段, R51具有最高的羟基生成速率, 该反应所需活化能较高, 在缸内温度升高至1060K时才能发生, 为吸热反应; 羟基最重要的消耗反应为R32. 在高温反应的第二阶段, 生成OH自由基主要的基元反应依次为R10、R8, 此类反应所需的活化能更高, 通常需要缸内温度上升至1200K时才会进行; 此阶段OH自由基主要的消耗反应依次为R7、R49.



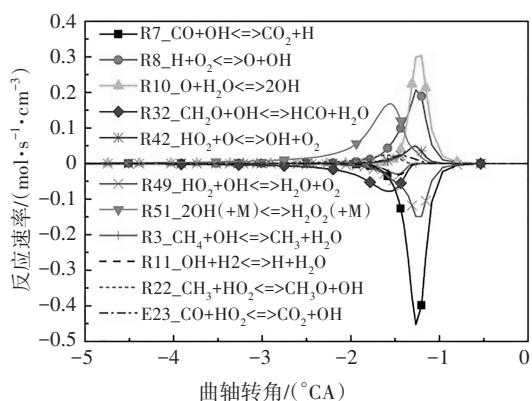


图 8 OH 自由基主要反应路径

Fig.8 The main reaction path of OH free radical

图 9 给出了 HCO 自由基的主要反应路径. 由图可知, HCO 主要通过 CH<sub>2</sub>O 与 OH 的反应 R32 生成, 其主要的消耗反应依次为 R46、R12. R46 中 HCO 通过进行氧化反应生成 CO, R12 中 HCO 通过吸热分解为 H 和 CO.

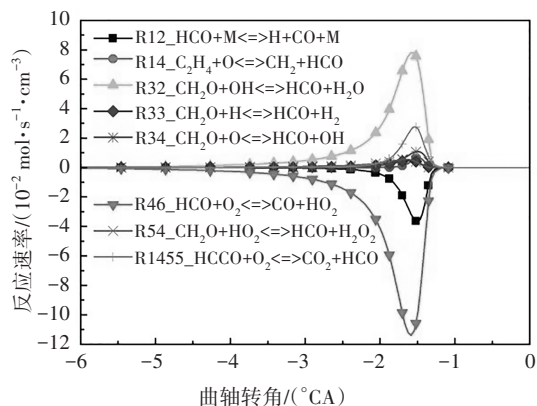
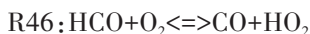


图 9 HCO 自由基主要反应路径

Fig.9 The main reaction path of HCO free radical

异辛烷氧化的高温反应开始后, CH<sub>2</sub>O 的摩尔分数逐渐达到最大值, 在高温反应第一阶段结束时减小至零, 随后 CO 的摩尔分数也快速上升达到峰值. 随着燃料被完全氧化, CO 逐渐转化为 CO<sub>2</sub>, 此过程伴随着大量的光和热, 所以高温反应第二阶段通常被称作热焰反应阶段. 由图 10 所示的 CO 主要反应路径可知, CO 通过反应 R7 生成 CO<sub>2</sub> 的反应速率最大, 因此羟基是降低 CO 含量的关键自由基.

通过上述对异辛烷燃料在低温反应阶段、负温度系数区 and 高温反应阶段的基本反应链以及所涉及的中间产物反应路径分析, 本文绘制了异辛烷简化机理的主要反应路径, 如图 11 所示. 值得注意的是,

限于文章篇幅, 本文没有详细列出其余主要中间产物的反应路径简化过程. 比如, 在低温反应阶段, R3367 中 iC<sub>8</sub>KETaa 分解生成 CH<sub>2</sub>O、dC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>CHO-d 和 OH, 其中 dC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>CHO-d 是重要的中间产物, 找出 dC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>CHO-d 反应路径上逐步生成小分子组分的关键反应显得尤为重要. dC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>CHO-d 主要通过反应 R3433 消耗生成 iC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CHO 和 iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 而 iC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CHO 的主要消耗反应为 R1510, 生成 iC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO 和 H<sub>2</sub>O. 在高温反应阶段, 选择 R3180: aC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> <=> iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> + iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 作为辛烷基的分解反应. 对于 iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 其主要生成反应为 R3180, 并通过反应 R262 消耗生成 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 和 CH<sub>3</sub>. 对于另一个分解产物 iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 其主要消耗路径为 R213, 在此反应中 iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 与 OH 自由基发生脱氢反应生成 iC<sub>4</sub>H<sub>7</sub>, 因此, 异辛烷简化机理中主要中间产物的反应路径可根据图 11, 并结合本文选用的反应路径分析和敏感性分析方法分析得出.

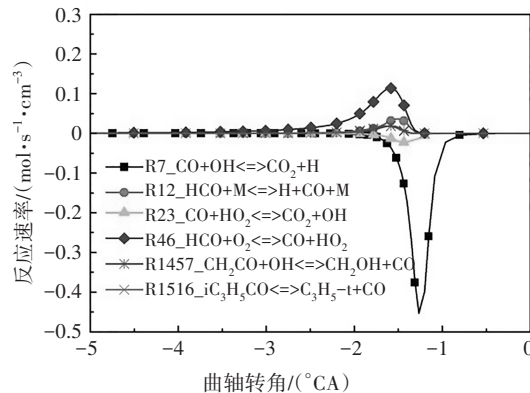


图 10 CO 主要反应路径

Fig.10 The main reaction path of CO

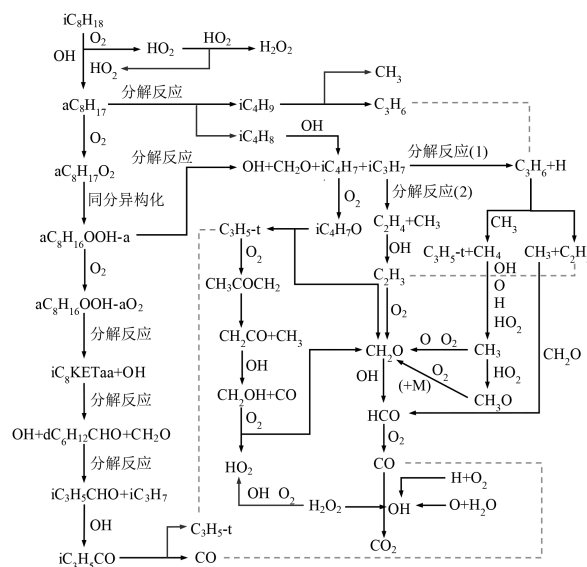


图 11 异辛烷简化机理的主要反应路径

Fig.11 The main reaction path of iso-octane reduced mechanism

### 1.3 正庚烷详细化学反应动力学模型的简化

对正庚烷的详细氧化机理研究,最为著名的仍是 LLNL 实验室的 Curran 等人提出的正庚烷详细氧化模型<sup>[10]</sup>,该机理给出了正确的燃烧氧化速率和化学反应路径,预测结果已经被大量实验结果验证. Tsurushima<sup>[3]</sup>曾指出异辛烷与正庚烷具有相似的燃烧氧化过程,本文在对异辛烷详细氧化机理进行分析和简化的基础上,同样分析了正庚烷燃烧氧化的主要反应路径和重要中间产物,并得出了与 Tsurushima 等人相同的结论. 由于研究分析方法与 1.2 节相同,为了节省文章篇幅,本文没有详细列出正庚烷氧化的研究过程.

### 1.4 PRF 简化化学反应动力学模型的构建

通过对比多种化学反应动力学简化机理构建方法发现, Liu 等人<sup>[11]</sup>提出的“半解耦”思想,能够对关键组分及层流火焰速度的演变过程作出良好的预测,该方法具体描述为:将详细和普适的  $H_2/CO/C1\sim Cn$  小分子机理( $n$ 取 1、2 或者 3)作为整个机理的“内核”,以准确计算燃料在高温阶段的火焰传播特性及化学反应过程;将燃料低温阶段的化学反应进行简化后,与“内核”机理进行耦合,以模拟燃料的着火特性. 在构建包含多组分燃料的骨架模型时,可以以可靠的“内核”机理作为基础,通过简化不同组分燃料的低温反应机理并调整其化学反应常数,从而对滞燃期、层流火焰速度和关键组分的变化等特性参数进行准确预测.

本文构建的 PRF 化学反应动力学简化模型,涉及异辛烷和正庚烷两种燃料组分. 根据“半解耦”思想,本文选用 Liu 模型<sup>[11]</sup>中  $C0\sim C1$  的小分子机理作为 PRF 燃料的“内核”,选择“内核”机理后,  $C0\sim C1$  的小分子机理无需修改,只需要在“内核”机理基础上,构建并添加 PRF 燃料两种成分的低温反应和大分子向小分子的过渡反应. 选用 Patel 等人<sup>[12]</sup>的  $C2\sim C3$  的子机理作为过渡机理,这是由于该机理已经被证实具有很好的实用性和可靠性,且机理规模很小,仅包含  $C_2H_3$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_3H_5$ 、 $C_3H_6$  和  $C_3H_7$  六种组分. 结合本文对异辛烷和正庚烷的低温反应及大分子向小分子的过渡反应的简化,最终构建了包含 41 种组分和 131 个反应的 PRF 简化化学反应动力学模型.

## 2 汽油 PRF 简化动力学模型的验证

### 2.1 激波管的验证

在验证本文所构建 PRF 简化动力学模型的准确

性时,使用在激波管中计算的滞燃期与 Fieweger 等人<sup>[13]</sup>和 Ciezki 等人<sup>[14]</sup>的实验数据进行对比. 限于文章篇幅,本节仅列出某一组分或组分间混合物的对比结果,如无特殊说明,各组分比例是指液体体积分数. 在 PRF 基础燃料中,若异辛烷的体积百分数为 80%,正庚烷的体积百分数为 20%,则该燃料简称为 PRF80. 为了方便表述,本文图例中使用 Exp 和 Cal 分别表示文献中的实验值和本文所构建的简化动力学模型的计算值.

图 12~图 14 分别给出了本文构建的 PRF 简化动力学模型中异辛烷、正庚烷及其两种组分的混合物在不同边界条件以及混合浓度下的滞燃期预测值与试验值的对比. 由图可知,新构建的 PRF 简化动力学模型的滞燃期计算值与试验结果体现了很好的一致性,能够很好地预测燃料氧化的负温度系数行为,计算值稍微偏离试验值的主要原因是由于内核机理中涉及  $H$ 、 $H_2$ 、 $CH_3$  和  $CH_4$  反应的简化所致<sup>[3]</sup>.

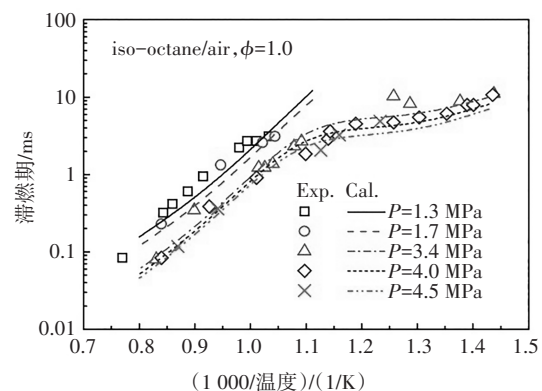


图 12 异辛烷在激波管中滞燃期的计算值与实验值<sup>[13]</sup>的对比

Fig.12 The ignition delay comparison between calculated value and experimental data of iso-octane in ST

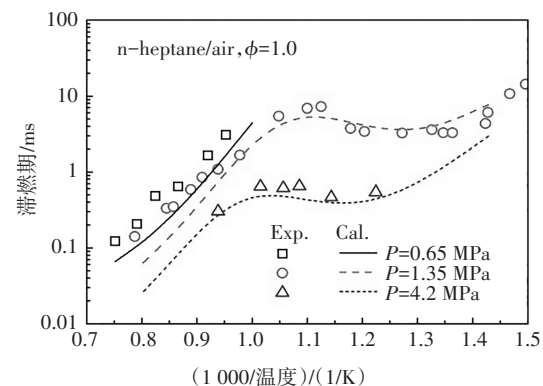


图 13 正庚烷在激波管中滞燃期的计算值与实验值<sup>[14]</sup>的对比

Fig.13 The ignition delay comparison between calculated value and experimental data of n-heptane in ST



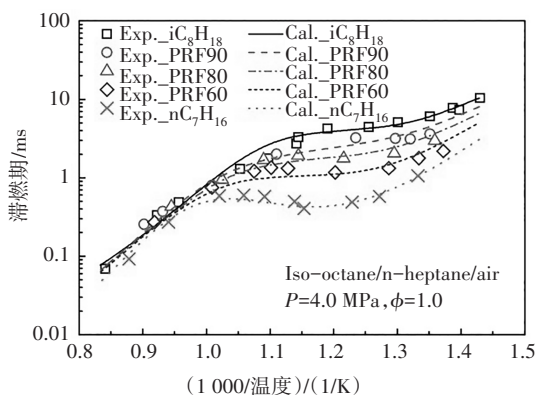
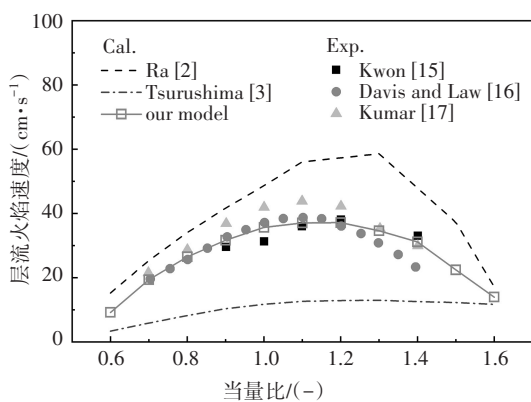


图 14 PRF 燃料在激波管中滞燃期的计算值与实验值<sup>[13]</sup>的对比

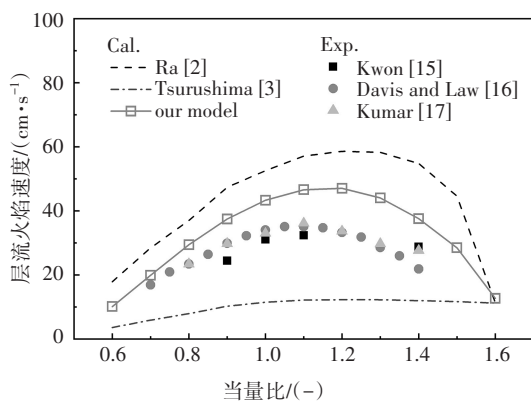
Fig.14 The ignition delay comparison between calculated value and experimental data of PRF in ST

### 2.2 一维层流火焰速度的验证

图 15 给出了本文构建的 PRF 简化动力学模型中正庚烷或异辛烷燃料在空气中燃烧的层流火焰速度与试验数据及其相关模型的对比,实验在初始温度 298 K、压力 0.1 MPa 条件下开展.可以看出,利用本文构建的 PRF 简化动力学机理计算的层流火焰



(a)正庚烷



(b)异辛烷

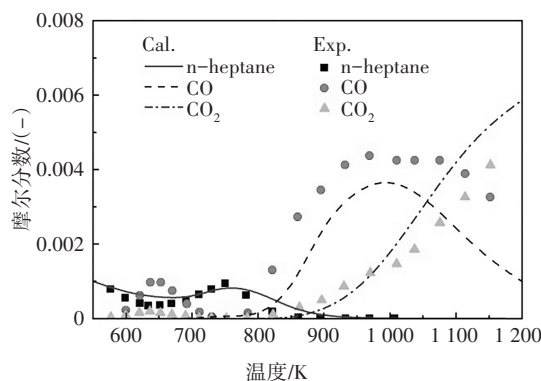
图 15 层流火焰速度计算值与实验值对比

Fig.15 The LFS comparison between simulation results and experimental values

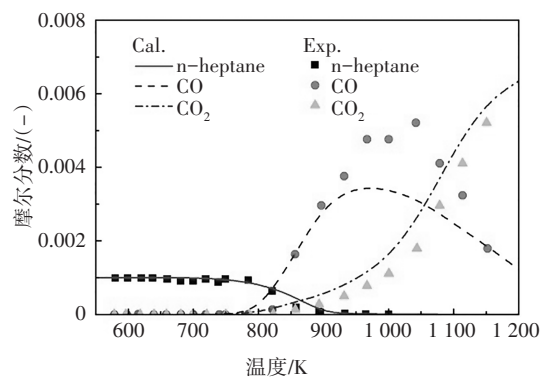
速度与试验数据吻合良好,尽管图 15b 中异辛烷的层流火焰速度计算值仍然偏高,但相比其它模型计算值已经有了很大改善.

### 2.3 射流搅拌器的验证

图 16 给出了本文构建 PRF 机理中的正庚烷或异辛烷在射流搅拌器中摩尔质量分数的计算值与 Dagaut 等人<sup>[18]</sup>实验值对比.试验在当量比为 1.0、温度范围 550~1150 K、压力为 1.0 MPa 条件下进行,并采用氮气对燃料稀释.由图可知,在机理规模的大大简化的情况下,虽然 CO 计算值与试验值略有不同,但在不同当量比下,本文构建的 PRF 简化化学反应动力学机理中的正庚烷或异辛烷模型仍能比较准确的拟合试验结果,并反映组分的变化趋势.同时,燃料分子摩尔分数在 NTC 区域的变化趋势也与试验值比较接近.除当量比 1.0 以外, Dagaut 等人<sup>[18]</sup>的试验值也涉及当量比分别为 0.5 和 1.5、温度范围 550~1150 K、压力为 1.0 MPa 的实验条件,利用本文构建的 PRF 简化机理对重要组分摩尔质量分数的预测,与这两种当量比条件下的实验值同样体现了较好的一致性,限于文章篇幅,本文没有给出相应图例.



(a)正庚烷



(b)异辛烷

图 16 射流搅拌器中摩尔质量分数计算值与实验值的对比

Fig.16 The species mole fraction comparison between simulation results and experimental values in JSR

### 3 结论

1)根据“半解耦”思想,本文选用 Liu 模型<sup>[11]</sup>中 C0~C1 的小分子机理作为 PRF 燃料的“内核”,选用 Patel 等人<sup>[12]</sup>的 C2~C3 的子机理作为过渡机理,利用反应路径分析和敏感性分析方法对异辛烷、正庚烷的大分子反应进行简化,并组合构建了包含 41 种组分和 131 个反应的 PRF 简化化学反应动力学模型。

2)结合本文构建的 PRF 简化化学反应动力学模型,选择不同液体体积分数组分燃料作为实际汽油的表征,并与实验结果进行对比,结果表明:本文构建的 PRF 简化化学反应动力学模型很好地通过了激波管、一维层流火焰速度和射流搅拌器的实验数据验证,不仅可以准确预测燃料的滞燃期,而且可以比较准确地预测反应中重要中间组分、自由基浓度和层流火焰速度的发展趋势。

### 参考文献

- [1] 何邦全,李晓. 废气稀释下正庚烷-异辛烷高温反应过程的模拟[J]. 燃烧科学与技术,2018,24(3):199-207.  
HE B Q, LI X. Simulation of high-temperature reaction processes of n-heptane and iso-octane mixtures diluted by exhaust gases [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2018, 24(3):199-207. (In Chinese)
- [2] RA Y, REITZ R D. A reduced chemical kinetic model for IC engine combustion simulations with primary reference fuels [J]. Combustion and Flame, 2008, 155(4):713-738.
- [3] TSURUSHIMA T. A new skeletal PRF kinetic model for HCCI combustion[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(2):2835-2841.
- [4] SELIM H, MOHAMED S Y, HANSEN N, *et al.* Premixed flame chemistry of a gasoline primary reference fuel surrogate[J]. Combustion and Flame, 2017, 179:300-311.
- [5] REZGUI Y. A sequential CFD-chemistry investigation of the chemical and dilution effects of hydrogen addition on the combustion of PRF-85 in an HCCI engine[J]. Fuel, 2021, 292:120299.
- [6] RANZI E, FRASSOLDATI A, GRANA R, *et al.* Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(4):468-501.
- [7] LIU K M, FU J Q, DENG B L, *et al.* The influences of pressure and temperature on laminar flame propagations of n-butanol, iso-octane and their blends[J]. Energy, 2014, 73:703-715.
- [8] CURRAN H J, GAFFURI P, PITZ W J, *et al.* A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation [J]. Combustion and Flame, 2002, 129(3):253-280.
- [9] DEC J E, SJÖBERG M. A parametric study of HCCI combustion - the sources of emissions at low loads and the effects of GDI fuel injection [C]//SAE Technical Paper Series. 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States: SAE International, 2003: 0752.
- [10] CURRAN H J, GAFFURI P, PITZ W J, *et al.* A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation [J]. Combustion and Flame, 1998, 114(1/2):149-177.
- [11] LIU Y D, JIA M, XIE M Z, *et al.* Improvement on a skeletal chemical kinetic model of iso-octane for internal combustion engine by using a practical methodology [J]. Fuel, 2013, 103: 884-891.
- [12] PATEL A, KONG S C, REITZ R D. Development and validation of a reduced reaction mechanism for HCCI engine simulations [C]//SAE Technical Paper Series. 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States: SAE International, 2004:0558.
- [13] FIEWEGER K, BLUMENTHAL R, ADOEIT G. Self-ignition of S. I. engine model fuels: a shock tube investigation at high pressure[J]. Combustion and Flame, 1997, 109(4):599-619.
- [14] CIEZKI H K, ADOEIT G. Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions[J]. Combustion and Flame, 1993, 93(4):421-433.
- [15] KWON O C, HASSAN M I, FAETH G M. Flame/stretch interactions of premixed fuel-vapor/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> flames [J]. Journal of Propulsion and Power, 2000, 16(3):513-522.
- [16] DAVIS S G, LAW C K. Laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane-air and n-heptane-air flames [J]. Symposium (International) on Combustion, 1998, 27(1):521-527.
- [17] KUMAR K, FREEH J E, SUNG C J, *et al.* Laminar flame speeds of preheated iso-octane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and n-heptane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures[J]. Journal of Propulsion and Power, 2007, 23(2):428-436.
- [18] DAGAUT P, REUILLOM M, CATHONNET M. High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperature. 1. n-heptane and iso-octane [J]. Combustion Science and Technology, 1993, 95(1/2/3/4/5/6):233-260.