

· 学科进展 ·

燃烧反应动力学研究进展与展望

齐 飞^{1,2*} 李玉阳¹ 张晓愿²

(1 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240;

2 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

[摘要] 能源是国民经济发展的动力和命脉, 世界上 80% 以上的能源来自化石燃料的燃烧。化石燃料的燃烧一方面在能源、交通、国防、工业等核心领域发挥着举足轻重的作用, 另一方面也引发了当前严峻的环境污染问题。燃烧反应动力学是认识燃烧本质的一条重要手段和途径, 随着燃料种类多样化和燃烧污染物控制的需求, 燃烧反应动力学的发展和完善, 无疑会为燃料高效利用提供重要理论支撑。本文围绕燃烧反应动力学领域中的关键性问题, 即基元反应动力学研究、基础实验研究和燃烧反应动力学模型研究, 结合国内外最新的研究进展展开。并在此基础上, 对亟需开展或深入探索的研究方向分别进行展望。

[关键词] 燃烧反应动力学; 基元反应; 基础实验研究; 燃烧动力学模型
DOI: 10.16262/j.cnki.1000-8217.2015.03.007

1 引言

1.1 燃烧反应动力学的研究背景

化石燃料的燃烧是一把双刃剑。一方面, 它为全球提供了 80% 以上的能源, 保障了全球经济的高速发展以及人类生活水平的不断提高; 另一方面, 化石燃料的燃烧也引发了严峻的环境污染问题, 时刻威胁着人类健康和生态安全, 严重制约着社会文明进步和经济发展。

我国在国民经济飞速发展的同时, 也面临着严重的能源危机。据统计, 2010 年我国单位 GDP 能耗是美国的 2.5 倍, 日本的 4 倍。2014 年我国石油对外依存度已经达到 60%。然而, 目前我国总体能源利用率却只有 33%, 比发达国家低 10 个百分点^[1]。因此, 在全球能源紧缺的大背景下, 亟需开展深入的燃烧研究, 致力于提高燃料燃烧热效率, 缓解当前并在长远目标下解决我国的能源问题。

化石燃料的燃烧伴随着污染物的排放, 是酿成大气污染的元凶。在我国, 煤炭燃烧过程中产生大量 SO_x、NO_x、以及粉尘, 进而导致酸雨、光化学烟雾的生成。内燃机是石油能源的主要消耗源, 是城市环境污染的主要来源之一, 我国城市大气污染物

50% 以上来自汽车尾气污染物排放。在 PM_{2.5} (可吸入纳米级颗粒物) 爆表已经司空见惯的今天, 有效控制燃烧污染物排放以及发展清洁燃烧迫在眉睫。

1.2 燃烧反应动力学的研究目标及应用

为了提高燃烧效率与控制燃烧污染物排放, 深入、细致地研究燃烧现象、探索燃烧本质是关键。然而, 燃烧是化学反应、流动、传质传热并存、相互作用的复杂物理化学过程。化学反应在燃烧过程中发挥重要作用, 它对控制着火、火焰传播、熄火、可燃极限、燃烧稳定性、污染物排放等燃烧现象有深刻影响。为了更好地研究燃烧过程中复杂的化学反应, 燃烧反应动力学应运而生。基于基元反应研究和燃烧诊断发展起来的燃烧反应动力学模型 (简称模型), 可应用于预测热释放率、火焰传播、熄火、着火等燃烧参数, 了解动力装置中的燃烧过程以及污染物的排放机制, 为实际的燃烧过程 (柴油机、汽油机、燃气轮机等) 提供准确的化学机理, 也是 CFD 计算所需简化机理的基础。因此, 燃烧反应动力学的发展可以为工程燃烧研究提供重要的理论指导。

1.3 燃烧反应动力学领域的关键性问题

首先, 开展基元反应动力学研究是燃烧反应动力学模型发展的前提, 在很大程度上决定了模型的

收稿日期: 2015-03-07; 修回日期: 2015-05-02

* 通信作者, Email: fqi@sjtu.edu.cn

精确性。燃烧模型由成百上千个化学反应组成,其中基元反应路径的确定(定性)以及速率常数的获得(定量)是燃烧反应动力学研究的重点和难点。目前,通过实验手段获得的基元反应路径和速率常数方面的信息具有较高可信度,通常作为其他数据来源的评价标杆。但是,实验检测常常受到温度、压力等实际条件的限制,只能获得有限温度、压力范围的速率常数,不适合在模型中直接应用。有幸的是,得益于量化方法和计算机性能的飞速发展,通过理论计算的方法获得基元反应路径和速率常数的方法不仅可以打破实验测量的局限性,得到宽温度、压力范围的动力学数据,而且已能提供与实验测量相媲美的动力学数据,在基元反应动力学研究中扮演举足轻重的角色。

其次,获得宽广条件下(不同温区、压力、反应氛围、物理模型等)的基础燃烧实验数据是燃烧反应动力学模型验证的基础,也为发展普适性的燃烧反应动力学模型提供保障。获得宽广条件下的基础燃烧实验数据有赖于不同燃烧平台的发展,每种燃烧平台在其燃烧条件下对燃烧模型中特定的一些反应速率常数敏感,从而用来约束这些反应的速率常数,提高模型准确度。通过对多种实验平台提供的实验数据进行广泛验证,可以大大增加模型的准确性和适用性。此外,为了在特定燃烧条件下给模型验证提供更加全面的微观信息,如对活泼自由基、过氧化物及 PAHs 浓度的测量,各种燃烧平台需要充分结合多种诊断方法的优势全面展开,因此,诊断技术的不断创新无疑是促进基础燃烧研究长足发展的基石。

在以上两方面的研究基础上,建立合理的燃烧动力学模型的发展策略。近年来,模型的发展基本形成从结构简单的燃料向结构复杂的燃料发展,从单一组分燃料向替代燃料发展的趋势,以期最终能揭示实用燃料的燃烧本质。与此同时,基于详细燃料动力学模型所进行的模型简化也是动力学研究的一个重要方面,为实际工程研究中提供理论支持。例如,为建立化石燃料的反应动力学模型,需要对汽油、柴油、航空煤油等开展实验和模型研究。这些实用燃料是成百上千个化合物组成的混合物,很难直接对其开展研究。相比于实用燃料,替代燃料的组分明显较少且较为固定,能够较好重现实际燃料的燃烧特性,因此,替代燃料及其反应动力学的发展对于实际燃料燃烧过程的研究至关重要。然而,替代燃料发展的前提是发展准确的单一组分燃料模型。以汽油替代燃料为例,目前已达成共识的三组分燃

料包括:正庚烷、异辛烷和甲苯。目前已经对这三种单一组分燃料开展了一定程度的研究^[2-5]。而单一组分燃料模型的发展需要建立在准确度、普适度高的核心机理上(通常为 C₀-C₄ 燃料机理)。近二十年来,核心机理的研究也取得了较大的发展,组分基元反应之间的耦合成为目前重点研究内容之一。此外,近年来发展起来的各种模型的误差分析方法对燃烧反应动力学模型精度的提高做出了重要贡献^[6]。

本文将围绕近年来国际燃烧反应动力学领域在基元反应、基础实验研究和模型发展三个方面取得的重要研究进展展开综述,同时在此基础上做进一步的展望。

2 基元反应动力学的研究进展

深入认识燃烧过程中重要基元反应路径及速率常数(反应快慢)是构建燃烧动力学模型的前提。近年来,得益于多种诊断方法与多种实验平台的结合,通过实验的手段可以探测到燃烧体系中存在的重要中间体,从而为基元反应路径的提出和验证提供强有力的证据和指引;此外,通过实验手段可以获得反应物和产物随时间变化的关系,将此与模型分析相结合可以得到实验条件下的基元反应速率常数。与此同时,计算机性能的提高、量化方法的发展及动力学理论的完善,促进了反应动力学的理论研究快速发展。通过高精度的基元反应势能面计算可以得到基元反应的反应路径,在此基础上,结合先进的动力学理论和方法可以得到宽广范围内温度、压力依赖的速率常数。本节内容将从实验和理论研究两方面分别展开。

2.1 基元反应动力学的实验研究进展

基元反应的实验研究分为定性的反应产物探测和路径研究,以及定量的速率常数测量研究。在定性方面,美国桑迪亚国家实验室的 Taatjes 研究组在近二十年的研究中作出了重要的贡献。他们结合先进的同步辐射光电离质谱技术,对流动管反应器中燃料卤代物的氧化产物进行探测,并得到产物信号在一定温度和压力范围内随时间变化的关系。同时,他们将其与理论研究相结合,计算反应势能面,为实验探测到的物种提供可靠的反应路径分析。近些年, Taatjes 研究组在低温氧化实验研究中取得了丰硕的成果^[7-12]。其中,他们在氯原子取代的丁烷体系中测到了羰基过氧化物^[7],在异戊醇的体系中验证了烷基氢过氧化物自由基(QOOH)不寻常的脱

水路径^[9]。更值得一提的是,他们最近在1,3-环庚二烯氧化体系中直接检测到了QOOH的存在,为最初研究者对低温氧化反应路径的猜想提供了强有力的证据,是近年来低温氧化研究中取得的突破性进展,必将会对后续围绕QOOH开展的研究工作产生深远影响。

在定量测量基元反应速率常数方面,激波管是一种很常用的实验装置。它可以实现瞬态加热,并能确保在反射激波后流体性质稳定,提供精确的温度和压力条件,非常适合用于基元反应速率常数的测量。近四十年来,斯坦福大学的Hanson课题组致力于将窄缝宽、连续、高灵敏度、紫外到红外光波段范围的激光诊断方法应用于激波管基元反应研究中,在基元反应速率常数测量方面做出了重要贡献^[13]。他们不断创新,在原有实验方法上加入插入驱动程序(driver inserts),极大改善了激波管后段压力逐渐上升的趋势,使压力基本保持恒定。此外,他们利用的二氧化碳吸收谱测温的方法已经可以将温度测量误差控制在5 K以内。在保障精确的温度和压力条件基础上,他们在速率常数测量方面也不断尝试新的方法。其中,他们利用同位素示踪方法测量基元反应的分支比,可以达到其他方法难以比拟的精度^[14];此外,他们利用多种吸收谱相结合的方法不仅可以测到OH、CH₃、CO、CO₂、H₂O,还可以测到更多的物种,如乙烯^[15]、乙炔^[16],这无疑有助于开展更广泛的速率常数测量以及后面将提到的基础实验研究工作。在激波管与光谱诊断相结合的研究中,除了Hanson组这种将激光诊断方法用于激波管基元反应研究之外,另一种重要的方法是将激波管与原子共振吸收谱结合,Michael等人正是基于此方法对基元反应开展速率常数测量的研究工作^[17]。激波管不仅可以结合光谱诊断方法,还可以与其他非原位探测方法相结合。比如,Olzmann与其合作者^[18]利用飞行时间质谱技术在激波管中对乙醇体系开展研究,母体和多种中间体的浓度随时间变化曲线同时被记录,并测得了乙醇单分子解离脱水的反应速率常数。

2.2 基元反应动力学的理论研究进展

理论方法的研究内容,一方面包括构建反应势能面,获得反应物、过渡态和中间体精确的电子结构信息;另一方面是计算温度和压力依赖的反应速率常数。以下内容将围绕近年来在电子结构计算方法和动力学计算方法两方面取得的研究进展展开。

电子结构计算。近年来量子化学方法的发展和

计算机性能的不断提高,大大降低了电子结构计算的不确定度^[19]。目前采用CCSD(T)/CBS的量化方法计算得到的反应能垒可以达到1.1 kcal/mol (2 σ)^[20],而在QCISD(T)/CBS的量化方法基础上进行键加和校正,可以将生成焓的精度提高到0.6 kcal/mol (2 σ)^[21]。更令人惊喜的是,采用Weizmann-4(W4)的方法^[22]计算得到的生成焓可以进一步将误差缩小到0.2 kcal/mol (2 σ)以内,但此方法对计算机性能要求极高,适用于少于5个非氢原子的体系中。然而,以上量化方法只适用于研究电子组态简单的单参考态体系,对于复杂的多参考态研究体系,比如自由基与自由基的反应将不再可靠。为此专门发展起来的多参考态的量化方法,比如CASPT2和MR-CISD^[23]大大提高了计算的准确度。

动力学研究方法。在许多反应体系的速率常数计算中,对振转配分函数的计算都存在很大的不确定度。Truhlar课题组发展了MS-T的方法^[24],在分子最稳定构型的振转频率基础上进行校正,得到该分子所有构象的振转频率,并在丁醛与HO₂的反应中成功得到应用^[25]。此外,Klippenstein等人针对不存在势能鞍点的反应路径提出了可变坐标的过渡态理论(VRC)-TST,并将此方法应用在自由基与自由基反应的计算中^[26],得到较为理想的结果。在燃烧反应体系中有很多反应具有压力依赖效应。计算这类反应的速率常数是建立在RRKM理论的基础上,结合主方程计算实现的。压力依赖效应主要由经验性的能量碰撞模型来表达。Jasper等人多年来致力于碰撞能量转移参数的研究,并做出了重要贡献^[27]。最近,Klippenstein课题组通过经典轨线的方法得到碰撞能量和角动量,并结合二维主方程求解的方法计算压力依赖的速率常数,并在甲烷和乙烯基自由基的单分子解离反应中得到成功运用^[28]。此外,针对多势阱的压力依赖型反应体系,比如低温氧化中自由基与氧气反应,传统计算方法中反应物与过渡态分子满足“玻尔兹曼分布”的近似处理不准确度较大,Klippenstein课题组尝试了对反应物与过渡态分子进行“非玻尔兹曼分布”的处理方法,并在丙基自由基与氧气的反应体系中加以应用^[29]。

值得注意的是,尽管上面将基元反应的实验研究与理论研究分开开展综述,事实上,在目前基元反应的燃烧动力学研究中,二者相互促进,相互补充,密不可分。也只有将两种方法紧密结合起来才能够

为燃烧反应动力学模型的发展提供更全面、更准确的信息。

3 基础实验研究进展

各种基础实验平台为燃烧动力学模型发展提供了不同温区、不同压力、不同反应氛围,以及不同边界条件的广泛验证,这些平台主要包括:射流搅拌反应器(JSR)、激波管、流动管、快速压缩机(RCM)、燃烧弹、层流预混火焰、对冲扩散火焰和同轴扩散火焰等。尤其是近年来研究者们将这些实验研究平台与不同诊断方法相结合,在获得更加准确、全面的宏观或微观信息方面取得了重要成果。下面将结合不同诊断技术,主要围绕借助 JSR、流动管、层流预混火焰和扩散火焰燃烧平台进行微观诊断展开综述,并简单介绍几种常见的宏观参数测量装置。

3.1 燃烧微观物理量的实验测量

射流搅拌反应器(JSR)是开展燃料中低温氧化的理想实验平台,压力可覆盖常压到高压,是最适合验证模型准确性和速率常数准确性的实验平台之一。将 JSR 与气相色谱-质谱联用(GC-MS)可以得到稳定的燃烧中间体的信息,有效区分同分异构体。法国 Dagaut 和 Battin-Leclerc 研究组利用二者相结合的手段,开展了大量燃料的中低温氧化研究^[30,31]。然而,色谱方法在取样过程中活泼中间体发生猝灭,燃烧反应中重要的中间体,如自由基、过氧化物等无法探测到。为此,我们与 Battin-Leclerc 研究组合作,首次将同步辐射光电离质谱方法结合分子数取样技术引进 JSR 产物的探测中,在丁烷低温氧化体系中成功探测到羰基过氧化物,是低温氧化反应研究中取得的一次重大飞跃^[32]。以上两种取样分析的方法虽然可以得到广泛的中间体信息,但遗憾的是,对于检测非常活泼的重要中间体 HO₂ 和准确定量 H₂O₂ 却无能为力。幸而,近年来发展起来的原位光谱法弥补了以上两种分析方法的不足。Battin-Leclerc 研究组与 Fittschen 研究组合作,将光腔衰荡光谱(CRDS)引入 JSR 的探测中,在丁烷低温氧化中测到了 H₂O₂^[33]。随后,又将 Fluorescence Assay by Gas Expansion(FAGE)技术与 JSR 结合,准确定量了丁烷体系中的 OH 和 HO₂ 自由基^[34]。此外,最近 Dagaut 课题组也将 CRDS 技术引入 JSR 的探测中,成功地在丁烷体系中同时测到 HO₂ 和 H₂O₂ 自由基^[35]。

流动管反应器具有结构简单、流场稳定等特点,可以很好地研究燃料的热解和氧化过程。美国普林

斯顿大学的 Dryer 教授结合 GC/GC-MS 技术,发展了常压和高压的湍流流动管实验平台,开展了大量燃料的热解和氧化研究,测量燃烧过程中稳定的中间产物。近年来,我们将同步辐射真空紫外光电离质谱方法(SVUV-PIMS)方法结合分子取样技术,开展了系列燃料低压到常压条件下的层流流动管热解研究^[4, 36-39],在此基础上,我们又引进 GC/GC-MS 技术对燃烧中间体进一步进行诊断,充分发挥前者能很好地探测活泼中间体,后者能很好地区分同分异构体的优势,提供更加全面、准确的微观信息^[40]。最近,美国 Ju 研究组分别利用 mid-infrared Faraday rotation spectroscopy^[41] 和 Dual modulation Faraday rotation spectroscopy 技术^[42],在流动管中对 HO₂ 进行了诊断。

火焰是自然界中最主要的燃烧方式,按照燃料和氧化剂的混合形式分为预混火焰和扩散火焰。火焰平台结合多种诊断方法,如激光诱导荧光(LIF)、CRDS、GC/GC-MS、电子轰击电离结合分子束取样技术可以对燃烧中间体进行较为全面的诊断。但 these 方法都存在各自的缺陷。美国劳伦斯伯克利国家实验室的 Cool 研究组和我们研究组分别在 2002 年和 2003 年将同步辐射真空紫外光电离质谱技术与分子束取样(SVUV-PIMS)相结合,开展低压层流预混火焰研究^[43]。近年来,我们利用此燃烧平台开展了一系列碳氢燃料、生物质燃料和含氮燃料的层流预混火焰研究,探测到丰富的火焰中间体,并对其浓度随空间分布的曲线进行全面的测量^[44]。最近,我们课题组设计并发展了变压力层流预混火焰平台^[45],利用 SVUV-PIMS 方法对低压到常压条件下的火焰物种做全面研究,从而为火焰中压力依赖型反应提供充分的实验验证。此技术不仅仅在平面预混火焰中得到成功应用,最近,美国 Sandia 国家实验室 Hansen 研究组将 SVUV-PIMS 方法应用到低压对冲扩散火焰研究中,在乙炔体系中探测到了甲基、炔丙基等多种自由基,并区分了一系列同分异构体^[46]。同轴扩散火焰属于二维扩散火焰,相比上面提到的一维火焰(预混火焰和对冲火焰),其物理模型更复杂,但更接近真实的燃烧条件,是研究多环芳烃化合物(PAHs)生长和碳烟生成的理想火焰。最近,我们利用 SVUV-PIMS 方法在常压下对同向流扩散火焰开展了系列研究工作^[47, 48],为碳烟生长机理的发展和验证提供了详细的微观信息。

综上所述,取样分析方法与原位光谱法各有所长,将二者结合起来用于各种燃烧平台中对中间体

进行诊断,可获得全面的微观信息,是基础燃烧实验发展的趋势。

3.2 燃烧宏观参数的实验测量

用于模型发展和验证的宏观燃烧实验参数主要包括点火延迟时间和火焰传播速度,这两个参数也是工程燃烧中的重要参数。目前为测量点火延迟时间发展起来的燃烧装置主要为激波管和快速压缩机(RCM),其中激波管在本文第二部分的基元反应研究中已经有所介绍,斯坦福大学的 Hanson 课题组近年来在点火延迟时间测量向高压条件下的拓展等方面做出了重要贡献^[13]。快速压缩机为活塞反应器,适合测量低温高压下的点火延时时间,更接近实际动力机械的工况。近年来, Curran 等人利用 RCM 开展了一系列燃料的实验和动力学模型研究^[49]。激波管与 RCM 结合可以覆盖宽温度、压力条件下的点火延迟时间测量。

测量火焰传播速度可以通过三种实验装置来测量:对冲火焰、燃烧弹和平面热流火焰炉。其中,燃烧弹装置可以覆盖更宽广的压力范围,近年来发展的双腔体燃烧弹可以将压力拓展到 60 atm^[50]。在三种测量方式中,平面热流法的测量结果无需线性或非线性外推得到,相对误差最小,而对冲火焰的方法更适合研究高沸点的燃料^[51]。近年来,利用以上三种装置各自的优势,开展了一系列燃料的火焰传播速度测量研究^[50,52,53],逐步向更宽压力、更高温度和更高沸点的液体燃料三个方向发展。

4 燃烧反应动力学模型研究进展

燃烧动力学模型的发展一方面依赖于基元反应和基础燃烧实验的研究,另一方面也为这两方面研究的开展指引方向。下面将从简单到复杂,围绕近年来 C₀—C₄ 核心机理与大分子燃料模型(后面会详细解释)取得的进展展开综述。

4.1 C₀—C₄ 燃料模型的进展

C₀—C₄ 燃料包括 H₂、CO 和含有 1—4 个碳原子的烃类化合物。通常将包含 C₀—C₄ 燃料的机理成为核心机理。因为它是构建大分子燃料燃烧反应动力学模型的基础机理,并对不同燃料具有普适性,它的准确度对大分子燃料的燃烧模型的准确度具有重大影响。

氢气机理与合成气(H₂/CO)机理是核心机理中的核心部分,是 H、O、OH、HO₂、HCO 等活泼自由基生成和转化的控制机理,在几乎所有燃料燃烧体系中都具有极高的敏感度,其精确度备受关注。

近两年来, H₂ 与合成气机理仍然在不断的发
展^[54—57],主要关注高压条件下模型的准确度。此外,对 H₂ 与合成气模型的不确定性分析研究也取得了新的进展^[58—60],这将为 H₂ 与合成气机理进一步优化提供理论指导。

对于 C₁—C₄ 燃料模型的发展也取得了相应的进展。Curran 课题组发展并优化了 C₁—C₂ 的碳氢燃料和含氧燃料模型^[61],并对模型中关键反应的速率常数进行了评估。Ranzi 等人基于对火焰传播速度的广泛验证,发展了 C₁—C₄ 燃料的动力学模型^[62]。近年来,国际上对 C₁—C₄ 燃料模型的研究一方面集中在不饱和的碳氢化合物上,如乙炔^[63,64]、丙烯^[65,66]、丁烯异构体^[67,68],另一方面,具有负温度效应的燃料,如丙烷、丁烷^[69]、二甲醚^[70]也备受关注。

4.2 大分子燃料模型的进展

这里所指的“大分子燃料”是建立在核心机理之上发展起来的单组分燃料,主要包括碳氢燃料和含氧燃料。近年来,单组分燃料的模型蓬勃发展,国际上知名课题组纷纷针对不同类型的燃料开展了系统的研究。下面将以我们课题组的研究工作为代表,介绍近年来对不同类型燃料开展的相关工作。

烷烃。烷烃分为链状烷烃和环烷烃。其中,正十烷是航空煤油替代燃料的重要组分,对其动力学机制的认识是发展航空煤油替代燃料的基础。最近,我们基于广泛的实验验证,发展了详细的正十烷的燃烧动力学模型^[37],并将模型进行简化,成功用于实际工程研究中。此外,环烷烃及取代环烷烃也是实际发动机燃料的重要组成部分,是替代燃料中的重要组分。基于对其重要性的考虑,本组系统发展了环己烷^[71]、甲基环己烷^[72]的燃烧动力学模型,对现有实验数据进行充分验证,探讨了燃料分解的初级反应通道和芳烃生成的机制,在此基础上,进一步开展了乙基环己烷的相关工作^[40]。

芳烃。芳烃在汽油、柴油及航空煤油替代燃料中都扮演重要角色。比如,甲苯是重要的柴油和汽油替代燃料组分,也是研究单取代芳烃燃烧反应动力学机制的模型燃料。最近,本组与法国 Dagaut 课题组合作,系统研究了甲苯的燃烧反应动力学机制,发展了全面的甲苯燃烧反应动力学模型^[4,5]。在此基础上,我们又验证并发展了详细的苯乙烯的燃烧反应动力学模型^[73],并对现有实验数据进行广泛验证。除此之外,我们还对复杂芳烃燃料,如邻二甲苯^[74],以及四氢萘^[75]的动力学模型进行了初步的研究。

生物燃料。近年来,生物燃料以其来源广泛、具有可再生性,并且对环境友好的优势受到广泛关注。醇类可以作为添加剂或者替代燃料广泛应用到汽油中。本组发展了详细的丁醇异构体的燃烧动力学模型,包括正丁醇^[36]、仲丁醇^[76]和异丁醇^[77],模型能够很好预测宽温度、压力和当量范围的实验数据,具有较高准确度。此外,本组还在丁醇模型的基础上,初步开展了戊醇燃烧反应动力学模型的研究,如活性戊醇^[38]。此外,近年来我们对其他类型的生物燃料,如酯类^[78]、醚类^[79]燃料也开展了初步的研究工作。

5 结论与展望

进入 21 世纪以来,燃烧研究正经历从定性到定量的转变。本文首先介绍了近年来燃烧反应动力学领域中基元反应的实验和理论研究进展,以及基础燃烧实验平台与诊断方法的发展,在此基础上,进一步介绍了当前核心机理、替代燃料中重要单组分燃料和生物燃料的动力学模型进展。构建准确、普适的燃烧反应动力学模型强烈依赖于基元反应速率常数的精确度和适用范围。燃烧反应动力学模型的验证和优化又强烈依赖于覆盖宽广实验条件下的准确度高的基础燃烧实验数据。近年来,基元反应与基础燃烧实验取得的可喜成果无疑促进了燃烧反应动力学模型的发展,与此同时,燃烧反应动力学模型也不断向基元反应和基础燃烧实验提出更多的需求,引导二者不断向前发展。未来可以在以下几个方面开展创新性的研究工作:

基元反应研究。实验方面,迫切需要进一步发展实验方法,在定量测量的准确度和适用度上进一步提高。理论方面的需求包括:发展适合计算压力依赖型反应和多势阱反应体系的理论方法,提高此类反应速率常数的计算精度;发展适用于大分子体系的量化方法与速率常数计算方法,对大分子宽广温度和压力条件下的基元反应速率常数进行精确计算;发展速率常数误差分析方法,用来预测燃烧反应动力学模型的可靠性,并指导理论化学家对动力学数据的精确度进行精益求精的研究。在基元反应的研究中,将实验方法和理论方法相结合,是当前和未来基元反应研究发展的趋势。

基础实验研究。没有一种实验方法和测量工具能够提供燃烧过程的全貌,需要多种实验方法和探测手段的结合。新型实验平台的发展不仅需要覆盖更加宽广的温度、压力和当量范围,还需要覆盖非常

规的基础燃烧条件,如高稀释度、近可燃极限等,以及催化辅助、等离子体辅助、富氧等新型燃烧方式。此外,为配合新型实验平台的发展,进一步发展燃烧诊断方法,将多种诊断方法应用于燃烧中间体的全面探测也至关重要。

模型发展研究。发展精确的核心机理仍将是未来模型发展中的重要方向,近年来发展起来的误差分析方法将进一步促进核心机理精确度的提高,也将是未来模型发展的趋势。对于替代燃料组分以及生物燃料的模型研究工作仍需进一步深入,未来对于单组分燃料模型的发展需要全面验证,保证模型在宽广实验条件下的可靠性。在此基础上,发展替代燃料的燃烧反应动力学模型,有助于简化研究体系,是研究实际燃料的必由之路。最后,在详细模型的基础上进行机理简化,适应不同尺度的湍流模型,满足能源动力设备燃烧数值模拟工作对计算资源的要求,将模型最终应用在实际工程研究中,也是未来模型发展的重要方向。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(资助号:51127002,U1332208)、科技部 973 项目(2013CB834602)和中国科学院支持,特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 国家自然科学基金委员会工程与材料科学部. 工程热物理与能源利用学科发展战略研究报告(2011—2020). 北京:科学出版社.
- [2] Curran H J, Gaffuri P, Pitz W J et al. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combust Flame*, 2002, 129 (3): 253—280.
- [3] Hakka H M, Cracknell R F, Pekalski A et al. Experimental and modeling study of ultra-rich oxidation of n-heptane. *Fuel*, 2015, 144: 358—368.
- [4] 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. *Combust Flame*, 2015, 162 (1): 3—21.
- [5] Yuan W, Li Y, Dagaut P et al. Investigation on the pyrolysis and oxidation of toluene over a wide range conditions. II. A comprehensive kinetic modeling study. *Combust Flame*, 2015, 162 (1): 22—40.
- [6] Wang H, Sheen D A. Combustion kinetic model uncertainty quantification, propagation and minimization. *Prog Energy Combust Sci*, 2015, 47: 1—31.
- [7] Eskola A J, Welz O, Zador J et al. Probing the low-temperature chain-branching mechanism of n-butane autoignition chemistry via time-resolved measurements of ketohydroperoxide formation in photolytically initiated n-C₄H₁₀ oxidation. *Proc Combust Inst*, 2015, 35: 291—298.
- [8] Taatjes C A. Uncovering the Fundamental Chemistry of Alkyl + O₂ Reactions via Measurements of Product Formation. *J Phys Chem A*, 2006, 110 (13): 4299—4312.

- [9] Welz O, Klippenstein S J, Harding L B et al. Unconventional Peroxy Chemistry in Alcohol Oxidation: The Water Elimination Pathway. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4 (3): 350—354.
- [10] Welz O, Zádor J, Savee J D et al. Low-Temperature Combustion Chemistry of *n*-Butanol: Principal Oxidation Pathways of Hydroxybutyl Radicals. *J Phys Chem A*, 2013, 117 (46): 11983—12001.
- [11] Zádor J, Taatjes C A, Fernandes R X. Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry. *Prog. Energy Combust Sci*, 2011, 37 (4): 371—421.
- [12] Welz O, Savee J D, Osborn D L et al. Direct Kinetic Measurements of Criegee Intermediate (CH_2OO) Formed by Reaction of CH_2 with O_2 . *Science*, 2012, 335 (6065): 204—207.
- [13] Hanson R K, Davidson D F. Recent advances in laser absorption and shock tube methods for studies of combustion chemistry. *Prog Energy Combust Sci*, 2014, 44: 103—114.
- [14] Stranic I, Pang G A, Hanson R K et al. Shock Tube Measurements of the Rate Constant for the Reaction Ethanol plus OH. *J Phys Chem A*, 2014, 118 (5): 822—828.
- [15] Ren W, Davidson D F, Hanson R K. IR laser absorption diagnostic for C_2H_4 in shock tube kinetics studies. *Int J Chem Kinet*, 2012, 44 (6): 423—432.
- [16] Stranic I, Hanson R K. Laser absorption diagnostic for measuring acetylene concentrations in shock tubes. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2014, 142: 58—65.
- [17] Sivaramakrishnan R, Su M C, Michael J V et al. Shock Tube and Theoretical Studies on the Thermal Decomposition of Propane: Evidence for a Roaming Radical Channel. *J Phys Chem A*, 2011, 115 (15): 3366—3379.
- [18] Kiecherer J, Bänsch C, Bentz T et al. Pyrolysis of ethanol: A shock-tube/TOF-MS and modeling study. *Proc Combust Inst*, 2015, 35 (1): 465—472.
- [19] Peterson K, Feller D, Dixon D. Chemical accuracy in ab initio thermochemistry and spectroscopy: current strategies and future challenges. *Theor Chem Acc*, 2012, 131 (1): 1—20.
- [20] Papajak E, Truhlar D G. What are the most efficient basis set strategies for correlated wave function calculations of reaction energies and barrier heights? *J Chem Phys*, 2012, 137 (6): 064110.
- [21] Goldsmith C F, Magoon G R, Green W H. Database of Small Molecule Thermochemistry for Combustion. *J Phys Chem A*, 2012, 116 (36): 9033—9057.
- [22] Karton A, Daon S, Martin J M L. W4-11: A high-confidence benchmark dataset for computational thermochemistry derived from first-principles W4 data. *Chem Phys Lett*, 2011, 510 (4—6): 165—178.
- [23] Harding L B, Klippenstein S J, Jasper A W. Ab initio methods for reactive potential surfaces. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9 (31): 4055—4070.
- [24] Zheng J, Truhlar D G. Quantum Thermochemistry: Multi-structural Method with Torsional Anharmonicity Based on a Coupled Torsional Potential. *J Chem Theory Comput*, 2013, 9 (3): 1356—1367.
- [25] Zheng J, Seal P, Truhlar D G. Role of conformational structures and torsional anharmonicity in controlling chemical reaction rates and relative yields: butanal + HO_2 reactions. *Chemical Science*, 2013, 4 (1): 200—212.
- [26] Klippenstein S J, Georgievskii Y, Harding L B. Predictive theory for the combination kinetics of two alkyl radicals. *Phys. Chem Chem Phys*, 2006, 8 (10): 1133—1147.
- [27] Jasper A W, Oana C M, Miller J A. “Third-Body” collision efficiencies for combustion modeling: Hydrocarbons in atomic and diatomic baths. *Proc Combust Inst*, 2015, 35 (1): 197—204.
- [28] Jasper A W, Pelzer K M, Miller J A et al. Predictive a priori pressure-dependent kinetics. *Science*, 2014, 346 (6214): 1212—1215.
- [29] Burke M P, Goldsmith C F, Georgievskii Y et al. Towards a quantitative understanding of the role of non-Boltzmann reactant distributions in low temperature oxidation. *Proc Combust Inst*, 2015, 35 (1): 205—213.
- [30] Battin-Leclerc F. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. *Prog Energy Combust Sci*, 2008, 34 (4): 440—498.
- [31] Dagaut P, Cathonnet M. The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling. *Prog. Energy Combust Sci*, 2006, 32 (1): 48—92.
- [32] Battin-Leclerc F, Herbinet O, Glaude P-A et al. Experimental Confirmation of the Low-Temperature Oxidation Scheme of Alkanes. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49 (18): 3169—3172.
- [33] Bahrini C, Herbinet O, Glaude P-A et al. Quantification of Hydrogen Peroxide during the Low-Temperature Oxidation of Alkanes. *J Am Chem Soc*, 2012, 134 (29): 11944—11947.
- [34] Blocquet M, Schoemaeker C, Amedro D et al. Quantification of OH and HO_2 radicals during the low-temperature oxidation of hydrocarbons by Fluorescence Assay by Gas Expansion technique. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110 (50): 20014—20017.
- [35] Djehiche M, Le Tan N L, Jain C D et al. Quantitative Measurements of HO_2 and Other Products of *n*-Butane Oxidation (H_2O_2 , H_2O , CH_2O , and C_2H_4) at Elevated Temperatures by Direct Coupling of a Jet-Stirred Reactor with Sampling Nozzle and Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS). *J Am Chem Soc*, 2014, 136 (47): 16689—16694.
- [36] Cai J, Zhang L, Zhang F et al. Experimental and Kinetic Modeling Study of *n*-Butanol Pyrolysis and Combustion. *Energy Fuels*, 2012, 26 (9): 5550—5568.
- [37] Zeng M L, Yuan W, Wang Y et al. Experimental and kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of *n*-decane. *Combust Flame*, 2014, 161 (7): 1701—1715.
- [38] Zhang X, Yang B, Yuan W et al. Pyrolysis of 2-methyl-1-butanol at low and atmospheric pressures: Mass spectrometry and modeling studies. *Proc Combust Inst*, 2015, 35 (1): 409—417.
- [39] Zhang Y, Cai J, Zhao L et al. An experimental and kinetic modeling study of three butene isomers pyrolysis at low pressure. *Combust Flame*, 2012, 159 (3): 905—917.
- [40] Wang Z, Bian H, Wang Y et al. Investigation on primary decomposition of ethylcyclohexane at atmospheric pressure. *Proc Combust Inst*, 2015, 35 (1): 367—375.
- [41] Brumfield B, Sun W, Ju Y et al. Direct In Situ Quantification of HO_2 from a Flow Reactor. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4 (6): 872—876.

- [42] Brumfield B, Sun W, Wang Y et al. Dual modulation Faraday rotation spectroscopy of HO₂ in a flow reactor. *Opt Lett*, 2014, 39 (7): 1783—1786.
- [43] Taatjes C A, Hansen N, McIlroy A et al. Enols are common intermediates in hydrocarbon oxidation. *Science*, 2005, 308 (5730): 1887—1889.
- [44] Qi F. Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry. *Proc Combust Inst*, 2013, 34 (1): 33—63.
- [45] Zhou Z Y, Wang Y, Tang X F et al. A new apparatus for study of pressure-dependent laminar premixed flames with vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry. *Rev Sci Instrum*, 2013, 84 (1): 014101.
- [46] Skeen S A, Yang B, Michelsen H A et al. Studies of laminar opposed-flow diffusion flames of acetylene at low-pressures with photoionization mass spectrometry. *Proc Combust Inst*, 2013, 34 (1): 1067—1075.
- [47] Cuoci A, Frassoldati A, Faravelli T et al. Experimental and detailed kinetic modeling study of PAH formation in laminar co-flow methane diffusion flames. *Proc Combust Inst*, 2013, 34 (1): 1811—1818.
- [48] Jin H, Wang Y, Zhang K et al. An experimental study on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in laminar coflow non-premixed methane/air flames doped with four isomeric butanols. *Proc Combust Inst*, 2013, 34 (1): 779—786.
- [49] Sung C-J, Curran H J. Using rapid compression machines for chemical kinetics studies. *Prog Energ Combust Sci*, 2014, 44: 1—18.
- [50] Santner J, Dryer F L, Ju Y. The effects of water dilution on hydrogen, syngas, and ethylene flames at elevated pressure. *Proc Combust Inst*, 2013, 34 (1): 719—726.
- [51] Egolfopoulos F N, Hansen N, Ju Y et al. Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry. *Prog. Energ. Combust Sci*, 2014, 43: 36—67.
- [52] Goswami M, Derks S C R, Coumans K et al. The effect of elevated pressures on the laminar burning velocity of methane/air mixtures. *Combust Flame*, 2013, 160 (9): 1627—1635.
- [53] Ji C S, Dames E, Wang Y L et al. Propagation and extinction of premixed C₅—C₁₂ n-alkane flames. *Combust Flame*, 2010, 157 (2): 277—287.
- [54] Hashemi H, Christensen J M, Gersen S et al. Hydrogen oxidation at high pressure and intermediate temperatures: Experiments and kinetic modeling. *Proc Combust Inst*, 2015, 35 (1): 553—560.
- [55] Alekseev V A, Christensen M, Konnov A A. The effect of temperature on the adiabatic burning velocities of diluted hydrogen flames: A kinetic study using an updated mechanism. *Combust Flame*, 2015, 162: 1884—1898.
- [56] Kéromnès A, Metcalfe W K, Heufer K A et al. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures. *Combust Flame*, 2013, 160 (6): 995—1011.
- [57] Wang Q-D. An updated detailed reaction mechanism for syngas combustion. *RSC Advances*, 2014, 4 (9): 4564—4585.
- [58] Nagy T, Valkó , Sedyó I et al. Uncertainty of the rate parameters of several important elementary reactions of the H₂ and syngas combustion systems. *Combust Flame*, 2015, 162: 2059—2076.
- [59] Li X, You X, Wu F et al. Uncertainty analysis of the kinetic model prediction for high-pressure H₂/CO combustion. *Proc. Combust Inst*, 2015, 35 (1): 617—624.
- [60] Olm C, Zsély I G, Pálvölgyi R et al. Comparison of the performance of several recent hydrogen combustion mechanisms. *Combust Flame*, 2014, 161 (9): 2219—2234.
- [61] Metcalfe W K, Burke S M, Ahmed S S et al. A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C₁—C₂ Hydrocarbon and Oxygenated Fuels. *Int J Chem Kinet*, 2013, 45 (10): 638—675.
- [62] Ranzi E, Frassoldati A, Grana R et al. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. *Prog Energ Combust Sci*, 2012, 38 (4): 468—501.
- [63] Saggese C, Sánchez N E, Frassoldati A et al. Kinetic Modeling Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot Formation in Acetylene Pyrolysis. *Energy Fuels*, 2014, 28 (2): 1489—1501.
- [64] Aghsaee M, Dürrstein S H, Herzler J et al. Influence of molecular hydrogen on acetylene pyrolysis: Experiment and modeling. *Combust Flame*, 2014, 161 (9): 2263—2269.
- [65] Burke S M, Burke U, Mc Donagh R et al. An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements. *Combust Flame*, 2015, 162 (2): 296—314.
- [66] Burke S M, Metcalfe W, Herbinet O et al. An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 1: Speciation measurements in jet-stirred and flow reactors. *Combust. Flame*, 2014, 161 (11): 2765—2784.
- [67] Zhao P, Yuan W, Sun H et al. Laminar flame speeds, counterflow ignition, and kinetic modeling of the butene isomers. *Proc Combust Inst*, 2015, 35 (1): 309—316.
- [68] Fenard Y, Dayma G, Halter F et al. Experimental and Modeling Study of the Oxidation of 1-Butene and cis-2-Butene in a Jet-Stirred Reactor and a Combustion Vessel. *Energy Fuels*, 2015, 29 (2): 1107—1118.
- [69] Ranzi E, Cavallotti C, Cuoci A et al. New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes. *Combust Flame*, 2015, 162: 1679—1691.
- [70] Wang Z, Zhang X, Xing L et al. Experimental and kinetic modeling study of the low- and intermediate-temperature oxidation of dimethyl ether. *Combust Flame*, 2015; in press.
- [71] Wang Z, Cheng Z, Yuan W et al. An experimental and kinetic modeling study of cyclohexane pyrolysis at low pressure. *Combust Flame*, 2012, 159 (7): 2243—2253.
- [72] Wang Z, Ye L, Yuan W et al. Experimental and kinetic modeling study on methylcyclohexane pyrolysis and combustion. *Combust Flame*, 2014, 161 (1): 84—100.
- [73] Yuan W, Li Y, Dagaut P et al. Experimental and kinetic modeling study of styrene combustion. *Combust Flame*, 2015, 162: 1868—1883.
- [74] Zhao L, Cheng Z, Ye L et al. Experimental and kinetic modeling study of premixed o-xylene flames. *Proc Combust Inst*, 2015, 35 (2): 1745—1752.
- [75] Li Y, Zhang L, Wang Z et al. Experimental and kinetic modeling study of tetralin pyrolysis at low pressure. *Proc Combust Inst*, 2013, 34 (1): 1739—1748.
- [76] Cai J, Yuan W, Ye L et al. Experimental and kinetic modeling study of 2-butanol pyrolysis and combustion. *Combust Flame*, 2013, 160 (10): 1939—1957.

- [77] Cai J, Yuan W, Ye L et al. Experimental and kinetic modeling study of i-butanol pyrolysis and combustion. *Combust Flame*, 2014, 161 (8): 1955—1971.
- [78] Zhao L, Xie M, Ye L et al. An experimental and modeling study of methyl propanoate pyrolysis at low pressure. *Com-*

- bust Flame*, 2013, 160 (10): 1958—1966.
- [79] Cheng Z, Xing L, Zeng M et al. Experimental and kinetic modeling study of 2, 5-dimethylfuran pyrolysis at various pressures. *Combust Flame*, 2014, 161 (10): 2496—2511.

Recent advances and perspectives of combustion kinetic

Qi Fei^{1,2*} Li Yuyang² Zhang Xiaoyuan¹

(1. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240;

2 National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Energy controls the power and fate of the development of national economy. 80% of it is provided by the combustion of fossil fuels worldwide. On the one hand, the combustion of fossil fuels plays a predominant role in energy, transportation, defense, industries, etc.; on the other hand, it also leads to severe environmental problems. Combustion chemical kinetics is an vital approach to understanding the combustion essence. With the increasing demand of fuel diversity and pollution control, the development of the combustion chemical kinetics will undoubtedly provide important theoretical support for fuel consumption with high efficiency. In this paper, recent progresses on key issues of combustion chemical kinetics, i. e. researches on elementary reaction, fundamental experiments and kinetic modeling were reviewed. Besides, perspectives of future work were also presented.

Key words combustion chemical kinetics; elementary reaction; fundamental experiments; combustion kinetic models

· 资料信息 ·

北京大学吴凯课题组在分子分形结构研究中取得重大突破

DOI:10.16262/j.cnki.1000-8217.2015.03.008

长期以来,分形结构因其特殊的数学和美学意义受到科学家们的广泛关注。化学家们更是试图利用共价键和配位键等来合成各类分子分形结构体,但由于受到合成方法的种种制约,始终无法实现高级别、无缺陷的系列分子分形结构的构筑。最近,北京大学化学与分子工程学院吴凯教授课题组与北京大学信息科学技术学院物理电子学研究所王永锋特聘研究员及其他合作者协力合作,实现了谢尔宾斯基(Sierpiński)分形结构的分子组装,并利用超高真空低温扫描隧道显微镜(STM)对这些由分子间弱相互作用驱动形成的分子分形结构进行了亚分子水平的详细表征。这一研究成果于2015年3月30日以“*Assembling molecular Sierpiński triangle fractals*”为题在线发表于 *Nature Chemistry* (2015, 7,

389—393(DOI:10.1038/NCHEM.2211))。

该论文同时被选为 *Nature Chemistry* 当期封面文章, *Nature Chemistry* 还专门配发了美国 Indiana 大学化学系 Steven L. Tait 教授撰写的题为“*Surface chemistry: Self-assembling Sierpiński triangles*”的评论文章(*Nature Chemistry*, 2015, 7, 370—371)。

该研究得到了国家自然科学基金项目(项目编号:51121091,21133001,21333001,21261130090,61321001)和科技部重大科学研究计划、北京分子科学国家实验室(筹)以及北京大学—新加坡国家研究基金会(NRF)合作项目(SPURc)的联合资助。

(化学科学部 杨俊林 高飞雪 梁文平 供稿)