# 乙烯氧化动力学机理简化\*

## 刘爱科1, 李树豪2, 王 繁3, 李象远1

(1. 四川大学 化学工程学院,四川 成都 610065; 2. 四川大学 空天科学与工程学院,四川 成都 610065;3. 四川大学 化学学院,四川 成都 610065)

摘 要:为获得可用于工程模拟的高精度乙烯简化机理,采用反应路径分析方法及近似轨迹优化算法(ATOA)对乙烯氧化机理进行了框架简化。简化结果表明,ATOA在给定的自点火误差条件下能获得更精简的框架机理。以包含70个物种、463个基元反应的乙烯氧化详细机理为基础,获得了包含32 个物种、194个基元反应的框架机理。该机理与已报道的直接关系图法获得的框架机理对比验证表明, 获得的框架机理更忠实于详细机理。该简化模型组分数量少、精度高。

关键字: 机理简化; 乙烯氧化机理; 近似轨迹优化算法

中图分类号: TK124 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2015) 01-0142-07 **DOI**: 10.13675/j. cnki. tjjs. 2015. 01. 021

# **Reduction of Ethylene Combustion Kinetic Mechanism**

LIU Ai-ke1, LI Shu-hao2, WANG Fan3, LI Xiang-yuan1

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. School of Aeronautics & Astronautics, Chengdu 610065, China; 3. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract**: Path flux analysis method and approximate trajectory optimization algorithm (ATOA) were applied to obtain skeletal mechanism of ethylene combustion. The results show that under the given auto-ignition error, ATOA can obtain skeletal mechanism with smaller size. Based on a detailed mechanism consisting of 70 species and 463 elementary reactions, a skeletal mechanism with 32 species and 194 elementary reactions was generated. This skeletal mechanism was validated, and the result was then compared with a previous mechanism based on direct relation graph method. The results show that the reduced model generated by this work has high fidelity and small size.

Key words: Mechanism reduction; Ethylene oxidation mechanism; Approximate trajectory optimization algorithm

### 1 引 言

乙烯是各类推进设备的重要烯烃类碳氢燃料。 乙烯的燃烧速度、反应速率和爆炸性能比绝大多数 碳氢燃料高,因此是提高爆震发动机和超声速燃烧 冲压发动机性能的备选燃料<sup>[1]</sup>。此外,乙烯还是碳氢 燃料氧化的重要中间体,乙烯发生氢提取反应形成 乙烯基是烃类燃烧过程中非常重要的反应<sup>[2]</sup>,乙烯氧 化机理是构建高碳烃燃料氧化反应动力学的基础。因此乙烯的氧化动力学机理在构建实际燃料的氧化机理、发动机燃烧室的设计、污染物的形成与控制等方面具有重要意义<sup>[3]</sup>。为此,美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室<sup>[4]</sup>,Qin<sup>[5]</sup>,Carriere<sup>[6]</sup>,ÓConaire<sup>[7]</sup>,Wang<sup>[8]</sup>等先后构建了适用于模拟乙烯氧化的动力学机理。

在用计算流体力学(CFD)方法进行燃烧模拟时, 化学动力学源项的求解常常消耗大量运算时间。

 <sup>\*</sup> 收稿日期: 2014-01-09;修订日期: 2014-03-05。
 基金项目: 国家自然科学基金(20973118; 91016002)。
 作者简介: 刘爱科(1980—),男,博士生,研究领域为航空燃料化学。E-mail: cwnu@qq.com

Chen<sup>[9]</sup>对甲烷/空气(36种组分,217个基元反应)燃烧 反应流的计算研究显示约80%的计算时间用于化学 动力学源项的求解。事实上,燃料氧化的详细动力 学机理一般难以直接用于仿真模拟,这主要有两方 面原因。一是在构建详细机理时通常要求详细机理 能可靠描述各种条件下的燃烧过程,因此通常包含 了大量物种与反应。二是"刚性问题",即各基元反 应的反应速率特征时间尺度分布在10<sup>-9</sup>~10<sup>2</sup>s。时间 尺度跨度大反映到微分方程中就是方程的特征值差 别明显,形成了计算的刚性问题<sup>[10]</sup>。因此,在实际燃 烧的CFD模拟中,必须对燃料氧化的复杂化学反应 动力学模型进行简化<sup>[11-14]</sup>。

目前常用的简化方法主要分为两类,第一类是 在某一设定精度下删除详细机理中多余物种和多余 反应的框架简化方法,包括:敏感度分析法(SA)<sup>[15-17]</sup>、 主成分分析法(PCA)<sup>[18, 19]</sup>、计算奇异摄动法(CSP)<sup>[20, 21]</sup>、 直接关系图法(DRG)及其改进方法(DRGEP, DRG-ASA)<sup>[22, 23]</sup>、反应路径通量分析法(PFA)<sup>[24, 25]</sup>以及模拟 误差最小化方法(SEM)<sup>[13, 26]</sup>等,第二类是降低反应机 理刚性的简化方法,其中包括准稳态近似方法(QS-SA)<sup>[27, 28]</sup>、计算奇异摄动法(CSP)<sup>[20]</sup>、本征低维流形 法(ILDM)<sup>[29,30]</sup>等。目前通常采用的机理简化方法是 首先构建框架机理,再在此基础上选择准稳态物种 并构建简化机理,以得到包含尽量少的物种和反应 的简化机理。由于在用简化机理进行计算时,通常 采用迭代法求解准稳态物种的浓度,如果准稳态物 种选择太多,或者准稳态物种之间存在较强的耦合, 则可能影响迭代的收敛性[31],因此首先需要在保持 机理的可靠性条件下用框架简化方法得到包含物种 数尽量少的机理。

在针对乙烯氧化机理的简化方面,为满足工程 需要,不同研究者根据不同的工作范围要求,基于不 同的详细机理生成了不同的乙烯氧化简化机理。钱 炜祺等<sup>[10]</sup>、杨顺华和于浩等<sup>[32]</sup>分别用准稳态方法、反 应路径分析法对不同的乙烯机理进行了简化,Lu<sup>[33]</sup>、 Luo<sup>[34]</sup>、Zambon<sup>[27]</sup>等分别以直接关系图方法(DRG)、 细节简化方法(DR)生成框架机理,再分别通过计算 奇异摄动法(CSP)<sup>[12, 33]</sup>、准稳态方法(QSS)<sup>[27]</sup>、线性 准稳态逼近方法(LQSSA)<sup>[34]</sup>消除系统刚性。本文对 Qin等给出的包含70个物种和463个基元反应的乙 烯氧化机理进行简化。该机理以GRI-Mech 2.1氧化 机理<sup>[35]</sup>为基础,添加了258个含C3的烃氧化基元反 应,并以甲烷、乙烯、乙烷、丙二烯、丙烯和丙烷层流 火焰速度及激波管点火延迟时间为目标进行了优 化。优化后的机理与21组实验数据间的均方差和约 等于5%。为使获取的简化模型在给定精度下达到 最大简化力度,本文采用我们最新发展的近似轨迹 优化算法(ATOA)<sup>[36]</sup>进行框架简化。在本文第2节简 要介绍了ATOA算法原理。第3节给出乙烯简化过 程及框架机理、简化机理验证结果。第4节对简化结 果进行了讨论。

#### 2 ATOA 原理

在一个均相反应系统中,任意时刻下系统的状态可以由各物种摩尔分数,压力,系统焓值所确定。即燃烧过程中的每一个状态点均可表示成*N*+2维空间中的一个点(*h*,*p*,*x*<sub>1</sub>,*x*<sub>2</sub>,…,*x*<sub>N</sub>),其中*N*为系统中的物种数,*h*和*p*分别为体系的焓和压力,*x<sub>j</sub>*表示物种*j*的摩尔分数<sup>[27]</sup>。在用于机理简化的燃烧模拟中,通常采用绝热等压模型,即压力、焓恒定。因此任一时刻系统的状态都可以用各物种的摩尔分数所确定,即为*N*维空间中的一个点。系统随时间的演化可用这*N*维空间中状态点的轨迹所表示。在各状态点上,第*i*个基元反应所引起的所有物种生成速度由下式确定

$$\boldsymbol{\omega}_i = \boldsymbol{s}_i \boldsymbol{q}_i \tag{1}$$

式中 s<sub>i</sub> 为第 i 个基元反应对应的计量系数向 量。q<sub>i</sub> 为第 i 个基元反应对应的净反应速率。ω<sub>i</sub> 为 N 维空间中的一个矢量,它表示第 i 个基元反应使系 统偏离当前状态点的速率和方向。所有基元反应引 起的各物种生成速度用矢量ω<sub>ed</sub>表示,它是各基元反 应所引起的物种生成速度矢量的加和,该矢量表示 由于化学反应引起的系统偏离当前状态点的大小与 方向,用下式计算得到

$$\boldsymbol{\omega}_{det} = \sum_{i=1}^{M} \boldsymbol{\omega}_i \tag{2}$$

近似轨迹优化算法的思路是从详细机理所包含的M个基元反应中挑选m个重要基元反应,使得框架机理所得到的用以描述系统状态的N维空间轨迹与详细机理所得到的轨迹尽量接近,这样能保证框架机理对点火延迟、熄火及层流火焰等燃烧现象的描述接近于详细机理的结果。

由于去掉(M-m)个冗余基元反应所引起的各物 种生成速度误差向量可表示成

$$\boldsymbol{\omega}_{\text{err}} = \boldsymbol{\omega}_{\text{det}} - \boldsymbol{\omega}_{\text{ske}} = \sum_{i=1}^{M} \boldsymbol{\omega}_{i} - \sum_{j=1}^{m} \boldsymbol{\omega}_{j}$$
(3)

式中 **ω**<sub>ske</sub> 为框架机理中所有反应(即重要反应集中的所有反应)所引起的物种生成速度矢量的加

和。为表达方便,上式假定详细机理中前m个基元 反应为重要反应,后M-m个反应为冗余基元反应。 在框架机理简化过程中,寻找尽可能少的重要反应, 使其在各状态点的误差向量的模与详细机理下物种 生成速度向量的模的比值均小于给定阈值*&* 

$$\|\boldsymbol{\omega}_{\rm err}\| / \|\boldsymbol{\omega}_{\rm det}\| < \varepsilon \tag{4}$$

上式阈值取值范围为0~1。通常阈值越小产生 的框架机理包含基元反应越多,框架机理与详细机 理描述的燃烧轨迹越接近,框架机理模拟误差越 小。为获得给定简化率的框架机理,简化程序自动 逐步降低阈值,直到产生的候选框架机理达到给定 物种上限为止。最终阈值通常小于2%。简化开始 时假设所有反应均属于冗余反应集,在ATOA算法 中,冗余反应集中各基元反应的重要性由该反应所 引起的物种生成速度向量在误差向量方向的投影来 确定。如某个反应所引起的物种生成速度向量在误 差向量上的投影的绝对值最大,则表示该反应对总 误差向量有较大影响,该反应将添加到重要反应集 中。重要反应集中增加一个基元反应后会使误差向 量发生变化,为此需要使用式(3)重新计算误差向 量,然后重复以上重要基元反应集增补过程直到式 (4)得到满足。这样获得了一个重要反应集,这个重 要反应集也构成了一个候选框架机理。框架机理中 没有参与任何反应的物种被自然去掉,框架机理的 优劣将由燃烧模拟误差来判断。

ATOA算法中不断挑选重要基元反应的过程,也 是筛选重要物种的过程。随重要物种数增加,生成 的框架机理模拟误差通常会逐渐减小。现有的计算 流体力学仿真模拟(CFD)软件对保留物种数常常有 一定限制,而且仿真模拟时间跟物种数平方成正比<sup>[3]</sup>。 ATOA算法通过调整式(4)中阈值大小控制生成的框 架机理中的物种数。由于简化所依据的样本对简化 结果影响较大<sup>[3]</sup>,简化过程中物种、反应被选中的顺 序都可能对重要反应集的生成有影响,因此存在多 个满足式(4)的重要反应集。在ATOA算法中,进一 步采用迭代改进算法对重要反应集进行优化,以获 得在满足式(4)的条件下包含尽量少物种且燃烧模 拟误差较小的重要反应集。

迭代改进算法是一种成熟的多目标优化算法, 该算法首先找到一个合理解 Y<sub>i</sub>,随后以这个解为基础解并对其扰动产生新解,直到获得一个改进的解 Y<sub>i+1</sub>为止。随后再以 Y<sub>i+1</sub>作为新的基础解,重复扰动、 测试寻优过程,直到没有改进为止,具体原理可参考 文献[37,38]。在ATOA方法中,用迭代改进算法优 化框架简化机理的过程如下:(1)确定基础反应集: 将已经产生的满足式(4)的重要反应集中燃烧模拟 误差最小的那个选为基础反应基。(2)采用部分继承 部分替换方法对基础反应集扰动产生新重要反应 集:从基础反应集中随机挑选70%的反应构成一个 反应集,通常这样构建的反应集不能满足式(4),在 此反应集基础上再次经轨迹逼近过程补充,直至产 生一个满足式(4)的新的重要反应集。(3)新重要反 应集的模拟测试:使用由新重要反应集构成的框架 机理进行燃烧模拟并记录框架机理及其模拟误差。 (4) 重复(1),(2),(3)步,直到基础反应集对应的模 拟误差没有显著改进,迭代改进终止。这一过程可 产生多个框架机理,从中选出包含较少物种数目且 有较小燃烧模拟误差的框架简化机理为最优的框架 机理。

ATOA 算法设计完成后,进行了大量测试。对包含 561 个物种和 2539 个反应的正庚烷氧化机理<sup>[39]</sup>进行了简化<sup>[36]</sup>。对简化结果的广泛验证表明,在相同的目标范围内,ATOA产生的简化模型无论简化率、保真度还是计算效率均可与已有报道<sup>[22, 23]</sup>相比。对异幸烷、正癸烷、RP3 四组分航空煤油的简化测试表明,ATOA 算法同样适用于高碳烃、多组分复杂燃油动力学机理的框架简化。

#### 3 乙烯氧化机理简化及验证

### 3.1 简化过程

本文对 Qin 等构建的包含 70个物种、463 个基元 反应的乙烯氧化机理<sup>[5]</sup>进行简化以使之能用于工程 仿真。为获得最好的简化模型,分别采用了反应路 径通量分析(PFA)法、ATOA方法分别进行了框架简 化。Wenting Sun 等提供了 PFA 简化原理及配套程 序<sup>[24,40,41]</sup>。两种方法均以 CHEMKIN2.0 程序<sup>[42,43]</sup>提 供的恒压均相反应器及全混流反应器(PSR)内的模 拟结果作为样本点选取来源,对应的压力范围为 0.1~30MPa,当量比 0.6~1.5,均相反应器入口温度为 1000~1800K,PSR入口温度为 300K。ATOA方法采样 过程中除保存各状态点下各基元反应反应速率外, 还保存了自点火延迟时间、PSR停留时间温度分布信 息。Lu等也采用这个机理,在相同的采样范围内使 用 DRG 得到了包含 32 个物种的框架简化机理<sup>[12]</sup>。

图 1 给出了 PFA 与 ATOA 方法产生的简化模型 物种与自点火误差对比关系。点火延迟时间采用燃 气温度较初始温度升高 400K 作为标准。从图中可 以看到,在物种数相同的情况下,ATOA方法获取的 框架机理平均点火误差及最大点火误差均小于PFA 方法获取的结果。这种优势随简化力度增大更趋明 显。当最大误差大于30%时,简化模型保真度较低, 应用价值不大。为寻找最优的阈值,PFA方法获取多 个机理耗时约1min,ATOA方法则消耗了60min。结 果表明ATOA更耗时,在应用到更复杂的动力学机理 简化时将非常耗时,因此采用PFA或DRG进行初步简 化,随后采用ATOA将是比较合理的简化流程。



Fig. 1 The relation between auto-ignition error and retain species number of reduced model generated by PFA and ATOA

通过对图1的分析可以看到,当保留物种数小于 30时,自点火误差显著增大。而包含30,31,32组分 的框架机理尺寸较小同时自点火误差也较好。对这 3个机理的PSR模拟测试表明32组分框架机理对详 细机理的忠实性更好。为此32组分机理被选定为最 终框架机理,该机理包含194个基元反应。该机理的 物种构成为:H<sub>2</sub>,H,O,O<sub>2</sub>,OH,H<sub>2</sub>O,HO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,C,CH, CH<sub>2</sub>,CH<sub>2</sub>\*,CH<sub>3</sub>,CH<sub>4</sub>,CO,CO<sub>2</sub>,HCO,CH<sub>2</sub>O,CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>OH,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,HCCO,CH<sub>2</sub>O,CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>CHO,C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>,nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>,aC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>。该机理与Lu等采 用相同详细机理<sup>[12]</sup>所获得的框架机理有一个不同物 种,Lu等的框架机理包含CH<sub>2</sub>OH,而本文简化获得的 框架机理包含C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>。

#### 3.2 机理验证

为了检验 ATOA 获得的框架机理的可靠性,本文 进行了广泛模拟,并将模拟结果与文献<sup>[12]</sup>报道结果 进行了对比。图 2 为分别用乙烯详细机理和 DRG, ATOA 分别获取的 32 物种框架机理在不同压力、当 量比、初始温度条件下用等压绝热均相反应器模拟 所得点火延迟时间与初始温度关系曲线。从图中可 以看到,在较宽的初始温度、压力、当量比范围内,两 个框架机理与详细机理点火延迟吻合得非常好,其 差异甚至难以观察,为此图2中对富油、高温情况下 的自点火时间进行了局部放大。ATOA框架机理平 均误差 0.8%,最大误差 3.1%,最大误差出现在 0.1MPa,  $\varphi$ =1.5,  $T_0$ =1800K处。DRG框架机理<sup>[12]</sup>平均 误差 2%,最大误差 11%,最大误差出现在 30MPa,  $\varphi$ = 1.5,  $T_0$ =1800K处。最大误差出现在高温处的一个可 能原因是高温下点火延迟时间非常小,而即使较小 的绝对点火延迟误差也会造成较大的点火延迟相对 误差。



Fig. 2 Auto-ignition time comparison between detailed and skeletal mechanisms generated by DRG and ATOA

图 3 为用乙烯详细机理和 ATOA 获取的 32 物种 框架机理描叙的乙烯空气混合物在 PSR 反应器中停 留时间与温度分布曲线图。从图中可以看到,在 0.1~30MPa,初始温度1000~1800K,当量比 0.6~1.5 的 工作范围及初温 300K 的条件下,32 物种框架机理及 其 21 物种简化机理与详细机理依然吻合得非常好, 而在富油、高压的情况下有细微偏差。

为进行更严格的验证,该框架机理被拓展到层 流火焰模拟。图4给出了乙烯详细机理、DRG及 ATOA分别产生的32组分框架机理层流火焰速度与 当量比、压力的关系。从图中可以看到,虽然包含扩 散的燃烧现象并不包含在ATOA简化的初始采样中, 但ATOA产生的框架机理在目标工作范围内与详细 机理的偏差依然很小。DRG 框架机理与 ATOA 框架 机理最大误差均出现在 0.2MPa, 当量比为 1.5 的情况 下, 其差值分别为: 3.2cm/s 与 2.35cm/s. 对比验证再 次表明, ATOA 方法产生的框架机理更忠实于详细机 理。图中也给出了 Jomaas 等的实验结果<sup>[44]</sup>。可以看 到, 详细机理及简化机理预测结果在一些条件下(如 1MPa)与实验结果还有较大差距, 需要进一步改进。



Fig. 3 PSR result comparison between detailed and skeletal mechanisms generated by ATOA



Fig. 4 Laminar flame speed comparison between detailed and skeletal mechanisms generated by DRG and ATOA

图 5 给出了乙烯详细机理、ATOA 32 组分框架机 理在当量比为1及1MPa下 PSR模拟结果中典型主要 物种(O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>)及典型中间体(H, OH)摩尔分率与停 留时间关系图。图示结果表明,当停留时间大于约 4×10<sup>-5</sup>s时,火焰形成。随停留时间变大,更多氧气转 化成二氧化碳,燃烧更充分。从图中可看到,除极少 数点外,无论主要物种还是中间体,两个简化机理的 结果与详细机理的结果均吻合得很好。事实上,在 其它反应条件及均相反应器中,模拟结果显示简化 机理给出的结果与详细机理模拟结果也吻合非常 好。这些模拟结果表明,本文所获得的框架机理及 简化机理不仅对典型的燃烧特征预测准确,而且能 重现燃烧发生的细节过程。



Fig. 5 Species profiles in a PSR reactor as a function of the residence time for detailed and skeletal mechanisms

#### 4 结 论

本文采用最近发展的 ATOA 方法与 PFA 简化方 法对乙烯氧化动力学机理进行了对比简化,并对简 化模型进行了广泛验证。主要研究结论如下:

(1)保留物种数相同时,ATOA产生的框架机理 自点火误差更小,这种优势随简化力度增大而增 强。同时ATOA产生框架机理与DRG,PFA方法相比 更耗时,但与燃烧仿真计算复杂度相比是非常小 的。在小尺寸机理简化时,ATOA方法可以直接使 用。在对复杂机理的简化过程中,采用PFA或DRG 做初始简化,再利用ATOA进行深度框架简化与直接 采用ATOA进行简化相比能节省大量运算时间。

(2)对该简化模型的模拟验证表明: ATOA产生的框架机理无论均相点火延迟、PSR停留时间与温度曲线还是层流火焰速度均与详细机理均吻合得非常好。与 DRG产生的框架机理对比表明, ATOA产生的框架机理更忠实于详细机理。此外, ATOA框架机理与详细机理模拟获得的主要物种及主要中间体浓度历史也非常接近, 这表明简化机理很好地描述了详细机理的燃烧轨迹。该模型组分数量在 CFD 计算可接受的范围内, 同时保留了很高的精度, 具有较好

的工程应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 刘伟雄,杨 阳,邵菊香,等. 空气污染组分H<sub>2</sub>O和 CO<sub>2</sub>对乙烯燃烧性能的影响[J].物理化学学报,2009 (8):1618-1622.
- Bhargava A, Westmoreland P R. Measured Flame Structure and Kinetics in a Fuel-Rich Ethylene Flame [J].
   Combustion and Flame, 1998, 113(3): 333-347.
- [3] Lu T, Law C K. Toward Accommodating Realistic Fuel Chemistry in Large-Scale Computations [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35 (2): 192-215.
- [4] Marinov N M, Pitz W J, Westbrook C K, et al. Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n- Butane Flame [J]. Combustion and Flame, 1998, 114(1): 192-213.
- [5] Qin Z, Lissianski V V, Yang H, et al. Combustion Chemistry of Propane: A Case Study of Detailed Reaction Mechanism Optimization [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28(2): 1663-1669.
- [6] Carriere T, Westmoreland P R, Kazakov A, et al. Modeling Ethylene Combustion From Low to High Pressure
   [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2002, 29 (1): 1257-1266.
- [7] 6 Conaire M, Curran H J, Simmie J M, et al. A Comprehensive Modeling Study of Hydrogen Oxidation [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2004, 36 (11): 603-622.
- [8] Hai Wang, Xiaoqing You, Ameya V Joshi, et al. USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H<sub>2</sub>/CO/C1-C4 Compounds[EB/OL]. http:// ignis.usc.edu/USC\_Mech\_II.htm, 2007.
- [9] Chen Z. Studies on the Initiation, Propagation, and Extinction of Premixed Flames[D]. USA: Princeton University, 2009.
- [10] 钱炜祺,杨顺华,肖保国,等.碳氢燃料点火燃烧的
   简化化学反应动力学模型[J].力学学报,2007,39
   (1):37-44.
- Prager J, Najm H N, Valorani M, et al. Skeletal Mechanism Generation with CSP and Validation for Premixed n-Heptane Flames [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(1): 509-517.
- [12] Lu T, Law C K. A Directed Relation Graph Method for Mechanism Reduction [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(1): 1333-1341.
- [13] Nagy T, Turányi T. Reduction of Very Large Reaction Mechanisms Using Methods Based on Simulation Error Minimization [J]. Combustion and Flame, 2009, 156

(2):417-428.

- [14] Ren Z, Pope S B. Species Reconstruction Using Pre-Image Curves[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(1): 1293-1300.
- [15] Turányi T. Sensitivity Analysis of Complex Kinetic Systems. Tools and Applications[J]. Journal of Mathematical Chemistry, 1990, 5(3): 203-248.
- [16] Tomlin A S, Pilling M J, Turányi T, et al. Mechanism Reduction for the Oscillatory Oxidation of Hydrogen: Sensitivity and Quasi-Steady-State Analyses [J]. Combustion and Flame, 1992, 91(2): 107-130.
- [17] Whitehouse L E, Tomlin A S, Pilling M J. Systematic Reduction of Complex Tropospheric Chemical Mechanisms, Part I: Sensitivity and Time-Scale Analyses [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, 4(7): 2025-2056.
- [18] Vajda S, Valko P, Turányi T. Principal Component Analysis of Kinetic Models[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1985, 17(1): 55-81.
- [19] Brown N J, Li G, Koszykowski M L. Mechanism Reduction Via Principal Component Analysis [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1997, 29(6): 393-414.
- [20] Lu T, Ju Y, Law C K. Complex CSP for Chemistry Reduction and Analysis[J]. Combustion and Flame, 2001, 126(1-2): 1445-1455.
- [21] Massias A, Diamantis D, Mastorakos E, et al. An Algorithm for the Construction of Global Reduced Mechanisms with CSP Data[J]. Combustion and Flame, 1999, 117(4): 685-708.
- [22] Pepiot- Desjardins P, Pitsch H. An Efficient Error-Propagation-Based Reduction Method for Large Chemical Kinetic Mechanisms [J]. Combustion and Flame, 2008, 154(1-2): 67-81.
- [23] Lu T, Law C K. Strategies for Mechanism Reduction for Large Hydrocarbons: n- Heptane [J]. Combustion and Flame, 2008, 154(1-2): 153-163.
- [24] 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.
- [25] 苟小龙,王 卫,桂 莹,等.一种多代路径通量分析化学机理简化方法[J].推进技术.2012,33(3):
  412-417. (GOU Xiao-long, WANG Wei, GUI Ying, et al., Chemical Reaction Mechanism Reduction Method Using Paths Flux Analysis of Multi Generations [J]. Journal of Propulsion Technology, 2012, 33(3):412-417.)
- [26] Zsély I G, Nagy T, Simmie J M, et al. Reduction of a Detailed Kinetic Model for the Ignition of Methane/Propane Mixtures at Gas Turbine Conditions Using Simulation Error Minimization Methods [J]. Combustion and

Flame, 2011, 158(8): 1469-1479.

- [27] Zambon A C, Chelliah H K. Explicit Reduced Reaction Models for Ignition, Flame Propagation, and Extinction of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and Air Systems [J]. Combustion and Flame, 2007, 150(1-2):71-91.
- [28] 刘建文,熊生伟,马雪松.基于 DRG和 QSSA 方法的 煤油详细燃烧机理简化[J].推进技术.2011,32(4):
   525-529. (LIU Jian-wen, XIONG Sheng-wei, MA Xue-song. Reduction of Kerosene Detailed Combustion Reaction Mechanism Based on DRG and QSSA [J]. Journal of Propulsion Technology, 2011, 32(4):525-529.)
- [29] Maas U, Pope S B. Simplifying Chemical Kinetics: Intrinsic Low- Dimensional Manifolds in Composition Space [J]. Combustion and Flame, 1992, 88 (3-4): 239-264.
- [30] Ren Z, Pope S B. The Use of Slow Manifolds in Reactive Flows [J]. Combustion and Flame, 2006, 147(4): 243-261.
- [31] Chen J Y, Tham Y F. Speedy Solution of Quasi-Steady-State Species by Combination of Fixed-Point Iteration and Matrix Inversion [J]. Combustion and Flame, 2008, 153(4): 634-646.
- [32] 于 浩,陈 正,苟小龙.乙烯氧化机理的简化[J]. 工程热物理学报,2013,(2):376-379.
- [33] Luo Z, Yoo C S, Richardson E S, et al. Chemical Explosive Mode Analysis for a Turbulent Lifted Ethylene Jet Flame in Highly- Heated Coflow [J]. Combustion and Flame, 2012, 159(1): 265-274.
- [34] Luo Z, Lu T, Liu J. A Reduced Mechanism for Ethylene/Methane Mixtures With Excessive NO Enrichment [J]. Combustion and Flame, 2011, 158(7): 1245-1254.
- [35] Smith G P, Golden D M, Frenklach M. GRI-Mech 3.0. [EB/OL]. http://www.me.berkeley.edu/gri\_mech/., 2013.

- [36] Liu A-K, Wang F, Li X-Y. Approximate Trajectory Optimization Algorithm for Mechanism Reduction of n-Heptane Oxidation[C]. San Francisco: 35th International Symposium on Combustion, 2014.
- [37] Lindberg B. Error Estimation and Iterative Improvement for Discretization Algorithms[J]. BIT Numerical Mathematics, 1980, 20(4): 486-500.
- [38] Davenport A, Tsang E, Wang C J, et al. Genet: A Connectionist Architecture for Solving Constraint Satisfaction Problems by Iterative Improvement [C]. Seattle: Proceedings of the National Conference on Artificial Intelligence, 1994.
- [39] 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.
- [40] Gou X, Sun W, Chen Z, et al. A Dynamic Multi-TimesCale Method for Combustion Modeling With Detailed and Reduced Chemical Kinetic Mechanisms [J]. Combustion and Flame, 2010, 157(6): 1111-1121.
- [41] Ju Y. PFA Software Package [EB/OL]. http://engine. princeton.edu/.
- [42] Lutz A E, Kee R J, Miller J A. Senkin: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics With Sensitivity Analysis[R]. SAND87-8248.
- [43] Kee R J, Rupley F M, Miller J A. Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics[R]. SAND89-8009B.
- [44] Jomaas G, Zheng X L, Zhu D L, et al. Experimental Determination of Counterflow Ignition Temperatures and Laminar Flame Speeds of C2-C3 Hydrocarbons at Atmospheric and Elevated Pressures [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(1): 193-200.

(编辑:朱立影)