

# 燃烧数值模拟中的复杂化学反应机理处理方法

苟小龙<sup>1</sup>, 孙文廷<sup>2</sup>, 陈正<sup>3\*</sup>

1. 重庆大学动力工程学院, 重庆 400044;

2. 佐治亚理工学院航空和航天工程系, 亚特兰大 30332, 美国;

3. 北京大学工学院湍流与复杂系统国家重点实验室, 北京 100871

\*联系人, E-mail: [cz@pku.edu.cn](mailto:cz@pku.edu.cn)

收稿日期: 2016-09-11; 接受日期: 2016-09-23; 网络出版日期: 2017-03-24

国家自然科学基金(编号: 51322602, 91541204)和低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室开放基金(编号: LLEUTS-201601)资助项目

**摘要** 燃烧数值模拟有助于认识诸如点火、火焰传播、火焰不稳定、熄火、湍流与火焰相互作用等基础燃烧过程、揭示其中的燃烧机理, 是开发新型替代燃料和高性能燃烧器的重要研究手段。然而, 燃烧过程涉及的广泛时空尺度和复杂物理化学过程给其数值模拟带来了巨大挑战。为了实现燃烧过程的高效精确数值模拟, 必须解决复杂化学反应机理导致刚性问题和数值求解方程过多的问题。本文介绍了复杂化学反应机理处理方法的研究进展、化学反应机理简化方法和自适应化学反应机理(针对复杂化学反应机理导致数值求解方程过多的问题)、几种常用的高效积分算法和降维/重构方法(针对复杂化学反应机理导致常微分方程组刚性问题)。为了有效地模拟多尺度燃烧过程, 接下来需要进一步发展和综合应用自适应网格技术、高效积分算法与自适应时间步长技术、化学反应机理简化与自适应化学反应机理技术、以及自适应物理/化学模型技术。

**关键词** 燃烧模拟, 化学反应, 机理简化, 刚性常微分方程组, 自适应方法

**PACS:** 02.30.Hq, 02.60.Cb, 82.33.Vx

## 1 引言

燃烧是人类利用能源的最主要方式: 在世界总体能源结构中, 燃烧矿物燃料提供的能量占总能量的百分之八十左右。同时, 几乎所有对人类健康和环境有害的大气污染物也都来自燃烧。随着世界能源消耗量的日益增加以及污染排放要求的逐步提高, 新型替代燃料(煤基燃料、乙醇、丁醇、生物柴油等)与高性能燃烧器(均质压燃内燃机、低温/高温燃烧器、高效率

低排放燃气轮机等)的开发和应用受到了世界各国的高度关注。

实践表明: 能否成功地开发和应用新型替代燃料以及新一代高性能燃烧器, 在很大程度上取决于对诸如点火、火焰传播、熄火等基础燃烧过程的深入研究, 取决于对不同燃料以及不同燃烧器中所涉及的流动与化学反应耦合机制的充分认识<sup>[1]</sup>。基于燃料详细化学反应机理的数值模拟有助于认识基础燃烧过程、揭示其中的物理化学机制, 因而被认为是开发新型替

**引用格式:** 苟小龙, 孙文廷, 陈正. 燃烧数值模拟中的复杂化学反应机理处理方法. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 070006  
Gou X L, Sun W T, Chen Z. Numerical methods for complicated chemical mechanism involved in combustion simulation (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2017, 47: 070006, doi: [10.1360/SSPMA2016-00385](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00385)

代燃料和高性能燃烧器的重要研究手段<sup>[1,2]</sup>. 美国能源部在《21世纪燃烧基础研究的战略报告》中指出: 当前燃烧基础研究的目标是建立准确、具有可预测性、多尺度燃烧模拟技术以实现对新型替代燃料和高性能燃烧器的优化设计与应用<sup>[3]</sup>.

由于燃烧问题涉及广泛的时空尺度、复杂的化学反应机理以及多种物理/化学过程, 对燃烧过程的高效精确数值模拟一直是燃烧研究的一大难题<sup>[1-3]</sup>. 图1列出了燃烧过程所涉及的空间尺度分布<sup>[4]</sup>. 类似于传统计算流体力学, 仅考虑燃烧过程中的宏观运动(基于连续性假设)的数值模拟, 所涉及的空间尺度范围为 $10^{-6}$ –1 m. 若需考虑诸如炭黑生成过程、原子分子间的碰撞与反应等微观现象, 数值模拟的空间分辨率则需达到纳米尺度, 这远远超出了当前的计算能力. 因此, 目前进行的燃烧数值模拟大多仍集中在基于微米尺度分析反应流的宏观运动. 为了高效精确地模拟涉及如此广泛空间尺度( $10^{-6}$ –1 m)的燃烧过程, 一种有效的处理方法是对具有不同特征尺度的物理/化学过程采用不同的计算网格, 可以基于计算流体力学中已发展成熟的自适应网格技术来实现. 这方面的代表性工作有美国劳伦斯-伯克利国家实验室Day等人<sup>[5]</sup>对预混氢气/氧气火焰的数值模拟、加拿大多伦多大学Groth教授课题组<sup>[6]</sup>对扩散火焰的模拟、美国耶鲁大学Smooke教授课题组<sup>[7]</sup>对层流本生灯火焰及碳烟生成的模拟等.

以往对燃烧现象的数值模拟往往只考虑单步或者几步化学反应, 这导致该类数值模拟只能给出定性预测. 目前, 燃烧研究的发展趋势是从定性预测转变到定量预测<sup>[1-3,8]</sup>. 为了实现定量预测, 燃烧数值模拟中必须包含详细化学反应机理<sup>[8]</sup>. 然而, 详细化学反应机理的引入会给燃烧数值模拟带来巨大的困难. 一方面, 由于不同组分具有不同的特征时间, 且同一组分在不同燃烧过程其特征时间的变化也较大, 为此, 详细化学反应机理会导致燃烧模拟涉及广泛的时间尺度. 图2表明: 对于氢气(H<sub>2</sub>)和甲烷(CH<sub>4</sub>), 其组分涉及的特征时间范围为 $10^{-9}$ – $10^{-5}$  s; 而二甲醚(CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>)和正庚烷(nC<sub>7</sub>H<sub>16</sub>)则为 $10^{-13}$ – $10^{-5}$  s. 一般而言, 燃料分子结构越复杂, 其详细化学反应机理中所含组分的特征时间范围越广, 对应微分方程数值求解的刚性问题也越严重, 从而导致计算量的急剧增加. 另外, 由图3可见, 各组分的特征时间在燃烧过程中并非保持不变, 系统的

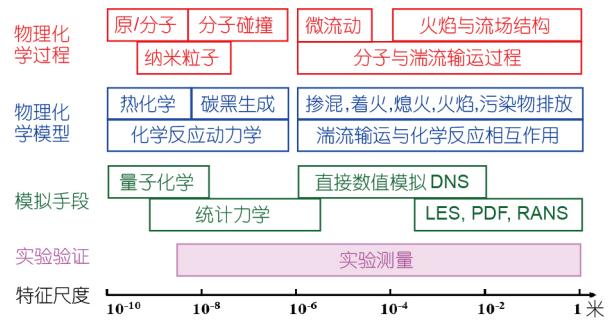


图1 (网络版彩图)燃烧过程中涉及的空间尺度<sup>[4]</sup>

Figure 1 (Color online) Different spatial scales involved in combustion process [4].

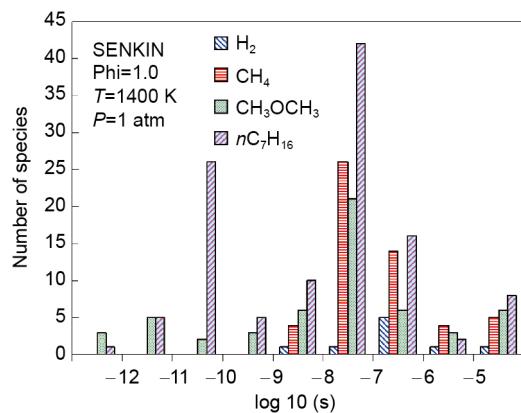


图2 (网络版彩图)不同燃料所含组分的特征时间分布

Figure 2 (Color online) Distribution of characteristic time scale of species involved in different fuels.

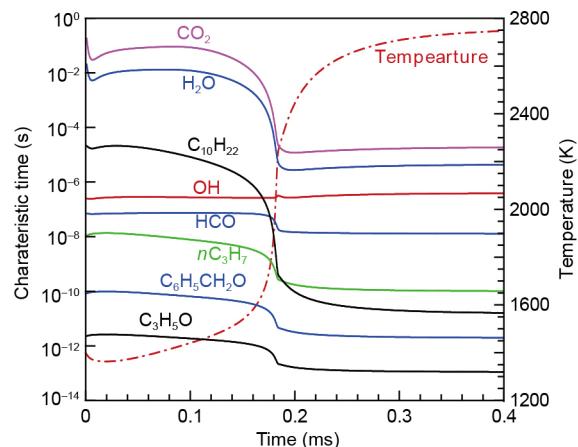


图3 (网络版彩图)正癸烷/空气混合物均质点火过程中的温度和部分组分特征时间的演变情况

Figure 3 (Color online) Change of temperature and characteristic time of selected species during homogeneous ignition of stoichiometric n-decane/air mixture.

刚性程度是随时间变化的.

另一方面, 随着燃料所含碳原子数目的增加, 其详细化学反应机理中所含的组分数目与基元化学反应数目呈指数增长<sup>[8]</sup>, 这直接导致计算量的急剧增加. 从图4可以看出, 在内燃机燃烧过程模拟中常涉及的正庚烷(n-heptane)、异辛烷(iso-octane)等碳氢燃料, 其详细化学反应机理所含的组分数目在1000左右, 因此须同时求解近千个组分质量守恒方程, 这给燃烧数值模拟带来了巨大的挑战. 在对甲烷和丙烷燃料预混火焰传播过程的直接数值模拟中, 耗费在求解详细化学反应机理(~50个组分)上的CPU时间占了总体的95%左右<sup>[9]</sup>, 对于大分子碳氢燃料, 其占比将会更大. 因此, 如何有效地处理好广泛时间尺度与复杂化学反应机理是实现燃烧高效精确数值模拟的关键所在.

除了广泛的时空尺度和复杂的化学反应外, 燃烧过程还涉及诸如相变、热辐射、声波与火焰耦合、非平衡等离子体等多种物理/化学过程, 这是燃烧数值模拟的另一个挑战. 多种物理/化学过程及其耦合作用导致燃烧数值模拟的物理模型和计算方法更加复杂. 例如, 燃烧过程中的辐射换热通常决定了熄火与着火等临界燃烧现象的发生, 如何高效精确地模拟不同气体在不同工况下的辐射热损失和辐射热再吸收是燃烧模拟的一大难点<sup>[10]</sup>; 燃气轮机液态燃料经过燃料喷口后被雾化, 如何准确模拟燃料液滴的运动、蒸发以

及燃烧是燃料模拟的另一个难点<sup>[3]</sup>.

综上所述, 燃烧是一个多尺度问题, 它涉及广泛的时空尺度、复杂的化学反应机理以及多种物理/化学过程. 为了实现燃烧过程的高效精确数值模拟, 必须解决4个关键问题: (1) 如何有效地分辨燃烧过程中所涉及的广泛空间尺度? (2) 如何解决广泛特征时间分布带来的刚性问题? (3) 如何解决复杂化学反应机理导致数值求解方程过多的问题? (4) 如何有效地模拟燃烧问题中涉及的多种物理/化学过程? 虽然国内外学者在这几个方面已有一定的研究, 然而以往的研究大多仅集中在某一个或两个方面, 目前尚无能同时解决好上述各关键问题的整体方案和以其为基础的高效精确的燃烧数值模拟平台. 当前, 燃烧数值模拟仍然极大程度地受到计算能力的限制. 本文将介绍燃烧数值模拟中的复杂化学反应机理处理方法的研究进展, 对应于上述4个关键问题中的第(2)和(3)个.

## 2 化学反应机理简化与自适应

为了解决复杂化学反应机理导致数值求解方程过多的问题, 常用的方法主要分为两类: (1) 化学反应机理简化, 即在燃烧模拟之前进行机理简化, 然后在模拟过程中直接采用简化机理, 从而减少计算量; (2) 自适应化学反应机理, 即在数值模拟中对不同时空区域以及不同燃烧现象采用不同的简化机理.

### 2.1 化学反应机理简化

对详细化学反应机理进行简化, 通过减少组分数和反应数可以直接减小微分方程组的规模和计算量. 尽管分子结构较大的燃料在燃烧时所包含的组分数和反应数非常巨大, 但是由于其中部分组分和反应在整个燃烧过程中对所关注的现象影响较小, 在一定的误差允许范围内可以忽略这些组分和反应. 在详细反应机理的基础上进行适当简化, 在满足计算精度要求的前提下能有效地提高燃烧模拟计算的效率, 目前已有多种用来简化化学反应机理的方法<sup>[11,12]</sup>. 下面介绍几种应用较广的机理简化方法.

较早被应用于化学反应机理简化的是敏感性分析法(Sensitivity Analysis, SA)<sup>[13-19]</sup>. 该方法计算所选目标参数(如着火延迟时间、关键组分浓度等)对某个组分或者基元反应的敏感度, 通过敏感度的绝对值来量

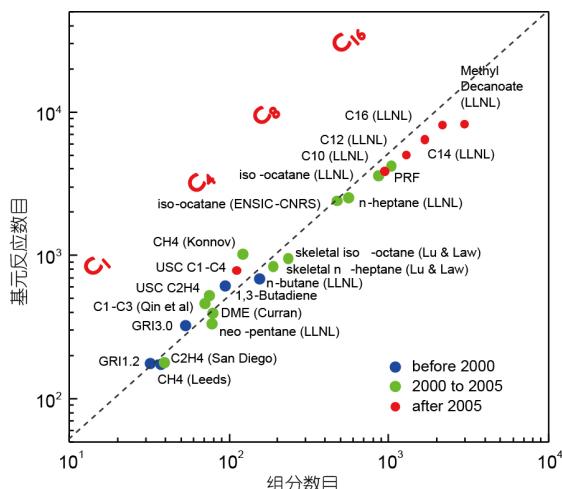


图4 (网络版彩图)不同燃料化学反应机理的组分与反应数目<sup>[8]</sup>

**Figure 4** (Color online) The number of species and reactions contained in the chemical mechanisms of different fuels [8].

化该组分或者基元反应用于计算结果的影响程度, 在此基础上根据设定阈值去除影响较小的组分或基元反应<sup>[20]</sup>, 从而获得简化机理。敏感性分析过程中涉及雅可比矩阵的数值运算, 因此对于组分数目较高的化学反应, 敏感性分析法具有计算量大的缺点。另外, 对于随时间和空间变化的局部变量(如关键组分浓度), 为了保证结果的精度, 常常需要在众多时间点和空间位置进行敏感性分析, 也大大增加了计算的工作量。目前, 敏感性分析法常用于对已通过其他方法简化后的化学反应机理进行进一步简化<sup>[21]</sup>。

与敏感性分析法类似, 关键成分分析法(Principal Component Analysis, PAC)<sup>[18,22-26]</sup>, 通过浓度敏感性系数矩阵分析来获得各个基元反应之间的关联性, 确定关键组分, 并在此基础上删除次要反应和组分, 从而使详细化学反应机理得到大幅简化。Esposito和Chelliah<sup>[27]</sup>最近发展了基于局部敏感系数的关键成分分析法。从关键成分分析法衍生出的方法有基于速率敏感性矩阵的关键成分分析法<sup>[28]</sup>、功能性关键成分分析法<sup>[29]</sup>等。类似于敏感性分析法, 关键成分分析法及其衍生方法也涉及雅可比矩阵的求解, 同样具有计算量大的缺点。

目前广为应用的化学反应机理简化方法是直接关系图法(Direct Relationship Graph, DRG)<sup>[8,30-33]</sup>及其衍生方法, 包括敏感性分析与直接关系图结合法(DRG Aided Sensitivity Analysis, DRGASA)<sup>[34]</sup>、考虑误差传播的直接关系图法(DRG Error Propagating, RGEP)<sup>[35]</sup>、反应路径分析法(Path Flux Analysis, PFA)<sup>[36]</sup>等。直接关系图法<sup>[30-33]</sup>由Lu和Law<sup>[30]</sup>首先提出。与敏感性分析法和关键成分分析法相比, 直接关系图法不需要涉及雅可比矩阵的数值运算, 具有计算量小、能够实现迅速化学反应机理简化的优势。因此, 直接关系图法及其衍生方法除了被大量用于机理的离线简化, 也被应用于反应流模拟过程中的机理在线简化<sup>[37]</sup>。

在直接关系图法中, 组分A和B之间的关联特性通过以下关联系数的大小给出<sup>[30]</sup>:

$$r_{AB}^{\text{DRG}} = \frac{\sum_{i=1,I} |v_{A,i}\omega_i\delta_B^i|}{\sum_{i=1,I} |v_{A,i}\omega_i|}, \quad (1)$$

其中,  $v_{A,i}$ 为组分A在第*i*个基元反应中的化学计量数; *I*为基元反应的数目;  $\omega_i$ 为第*i*个基元反应的净反应速率; 若第*i*个反应包含组分B则 $\delta_B^i=1$ , 否则 $\delta_B^i=0$ 。关联系

数 $r_{AB}^{\text{DRG}}$ 表征了组分B对A关联的强弱程度。在进行机理简化时, 直接关系图法首先选定几个核心组分(如燃料、氧气、一氧化碳、二氧化碳等), 然后根据其他所有组分与核心组分的关联度筛选出与其紧密关联的组分, 接下来基于这些紧密关联组分再进行逐层筛选, 进而得到关联组分集, 最后删除未入选的组分及其所在的基元反应获得简化机理<sup>[30]</sup>。

但是, 直接关系图法也存在一些缺点<sup>[38]</sup>: (1) 机理简化过程中, 预先设定的阈值与简化机理的精度不存在单调变化的对应关系, 阈值的选取往往需要基于使用者的经验, 无明确统一的选取规则; (2) 直接关系图法只保留所有与预选组分强耦合的组分, 并没有单独评估各个组分对模拟结果精度的影响, 从而导致简化机理中可能会存在冗余组分; (3) 直接关系图法无法描述第三体与组分之间的非化学联系(如气相反应中, 由于组分总摩尔数变化导致的定压条件下的膨胀)对机理简化的影响。另外, 直接关系图法只考虑了组分之间通过单步反应的直接联系, 而没有考虑组分之间由于多步连续反应而形成的间接关联性; 同时关联度分析过程中采用净反应速率, 并未区分组分生成与消耗反应。

针对直接关系图法的缺陷, Sun等人<sup>[36]</sup>提出了反应路径分析法(Path Flux Analysis, PFA)。反应路径分析法并不是利用净生成率, 而是分别基于生成率和消耗率定义两个组分之间的关联性。同时, 反应路径分析法还可以进一步定义二代关系率(即组分之间由于两步连续反应导致的关联度), 用各代关系率的总和表征两种物质之间的关联程度。反应路径分析法所利用的关联系数的定义与直接关系图法有较大差别, 物质A的生成率和消耗率按照如下公式计算<sup>[36]</sup>:

$$\begin{aligned} P_A &= \sum_{i=1,I} \max(v_{A,i}\omega_i, 0), \\ C_A &= \sum_{i=1,I} \max(-v_{A,i}\omega_i, 0), \end{aligned} \quad (2)$$

而物质A与B相关的反应流按照以下公式计算<sup>[36]</sup>:

$$\begin{aligned} P_{AB} &= \sum_{i=1,I} \max(v_{A,i}\omega_i\delta_B^i, 0), \\ C_{AB} &= \sum_{i=1,I} \max(-v_{A,i}\omega_i\delta_B^i, 0), \end{aligned} \quad (3)$$

这里的 $P_{AB}$ 和 $C_{AB}$ 分别代表物质A与B有关的生成率和消耗率。

为了得到更可靠的反应流信息, 引入新定义的包含了一代和二代反应的关联系数, 同时, 这种定义还可以应用于考虑更高代的反应, 但是其计算量与考虑的代数成指数关系. 物质A的生成率和消耗率与物质B的一代关联系数如下式定义<sup>[36]</sup>:

$$\begin{aligned} r_{AB}^{\text{pro-1st}} &= \frac{P_{AB}}{\max(P_A, C_A)}, \\ r_{AB}^{\text{con-1st}} &= \frac{C_{AB}}{\max(P_A, C_A)}. \end{aligned} \quad (4)$$

利用一代反应的生成率和消耗率, 考虑通过中间体的二代反应A-M-B, 衡量物质A与B的二代关联系数的定义如下<sup>[36]</sup>:

$$\begin{aligned} r_{AB}^{\text{pro-2nd}} &= \sum_{M_i \neq A, B} (r_{AM_i}^{\text{pro-1st}} r_{M_i B}^{\text{pro-1st}}), \\ r_{AB}^{\text{con-2nd}} &= \sum_{M_i \neq A, B} (r_{AM_i}^{\text{con-1st}} r_{M_i B}^{\text{con-1st}}), \end{aligned} \quad (5)$$

对不同代的关联系数可以定义不同的阈值, 但是为简单起见, 常将其代数和与一个整体阈值对比进行机理简化<sup>[36]</sup>

$$r_{AB} = r_{AB}^{\text{pro-1st}} + r_{AB}^{\text{con-1st}} + r_{AB}^{\text{pro-2nd}} + r_{AB}^{\text{con-2nd}}. \quad (6)$$

与直接关系图法相比, 反应路径分析法的优点是将组分的消耗反应与生成反应的通量分别计算, 同时还能考虑组分之间由于两步连续反应导致的间接关联度, 因此能够在相同简化程度下得到更优的简化机理<sup>[36]</sup>. 但反应路径分析法比直接关系图法的计算量更大. 另外, 在反应路径分析法中, 组分B对A的生成速率和消耗速率的一代关系系数(通量份额)定义如(4)式所示. 在计算组分B对A的生成和消耗的一代关系系数时, 分母取组分A的生成速率与消耗速率中的较大值. 对于反应路径分析方法, 当分子取 $P_{AB}$ 而分母取 $C_A$ , 或分子取 $C_{AB}$ 而分母取 $P_A$ 时, 物理意义不够清晰, 也难以完整地反映路径通量之间的相对大小. 同时, 采用生成速率与消耗速率的较大值作为分母计算生成关系系数与消耗关系系数, 并没有彻底将生成与消耗路径分开考虑.

针对这些不足, 苟小龙课题组<sup>[39]</sup>提出了改进型多代路径通量分析法(Improved Path Flux Analysis with Multi Generations, IMPFA). 在IMPFA方法中, 分别应用

组分A的生成速率与消耗速率, 重新定义了组分B对A的生成关系系数与消耗关系系数, 分别如(7)式所示

$$\begin{aligned} r_{AB(1)}^{\text{pro-1st}} &= \frac{P_{AB}}{P_A}, \\ r_{AB(1)}^{\text{con-1st}} &= \frac{C_{AB}}{C_A}. \end{aligned} \quad (7)$$

在(7)式中, 分别用生成速率 $P_A$ 与消耗速率 $C_A$ 替代了(4)式中的 $P_A$ 与 $C_A$ 的较大值. 由此定义, 可以将组分A的生成路径与消耗路径通量计算彻底分开. 在IMPFA方法中, 分别应用组分的生成速率与消耗速率定义生成关系系数与消耗关系系数, 成功地避免了由于在计算组分间关系系数时, 预选组分的生成速率与消耗速率的绝对值差距过大而导致组分不合理地被去除.

图5给出了运用二代PFA方法PFA2、三代PFA方法PFA3、改进型二代PFA方法IMPFA2、改进型三代PFA方法IMPFA3方法得到的正癸烷简化机理与详细机理的温度、组分浓度随时间的变化曲线比较. 初始燃烧工况为: 温度 $T=1400\text{ K}$ , 压力 $P=1.0\text{ atm}$ , 正癸烷/空气混合物的化学当量比为1.0. 由图5可以看出, 包含63个基元组分的IMPFA2-63, IMPFA3-63简化机理的温度曲线、中间组分浓度变化曲线相对于包含78个基元组分的PFA2-78机理、包含64个基元组分的PFA3-64机理对应的曲线更加靠近详细机理的燃烧模拟曲线, IMPFA2-63, IMPFA3-63简化机理模拟的燃烧绝热火焰

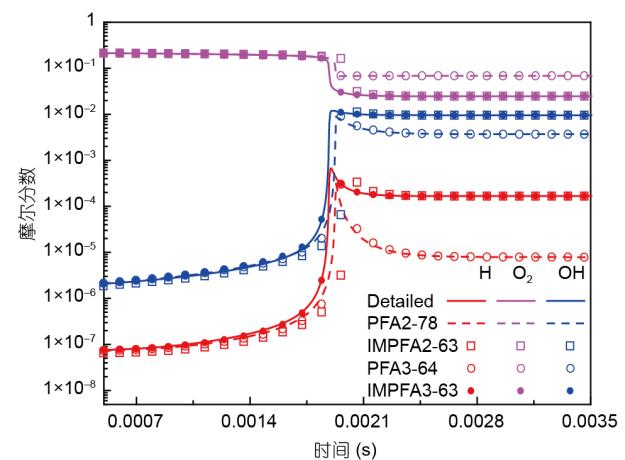


图5 (网络版彩图)详细机理与不同简化机理预测的H, O<sub>2</sub>与OH摩尔分数随时间的变化情况<sup>[39]</sup>

Figure 5 (Color online) Change of molar fractions of species H, O<sub>2</sub> and OH with time predicted detailed and different reduced mechanisms [39].

温度也更为精确。因此,即使在包含组分数目相对较少的情况下,IMPFA方法所得的简化机理的中间组分的模拟结果,其精度也高于PFA2与PFA3所得的简化机理。

最近, Gao等人<sup>[40]</sup>发展了全局反应路径选取法(Global Pathway Selection, GPS)。GPS算法包含以下4个步骤<sup>[40]</sup>。首先构建采用未化简的化学机理模拟着火/燃烧过程,在此基础上对各种考虑的元素(通常为碳、氢、氧三种元素)构建元素流量图,流量图中结点表示各反应物质,两结点连线的权重表示元素在这两结点之间的流量。接下来对元素流量图进行分析,根据流量大小确定出在元素流通中扮演枢纽角色的物质。第三步则是对每一幅流量图中的枢纽物质,都寻找至少一条最优全局反应路径。全局反应路径定义为,从初始反应物,途径该枢纽物质,再到达最终生成物的一条反应路径。对碳元素,一般定义初始反应物为燃料,最终生成物为CO<sub>2</sub>。对氢元素,一般定义初始反应物为燃料,最终生成物为H<sub>2</sub>O。通过在元素流量图中搜寻最短路径得到的最优全局反应路径。搜寻最短路径时,以流量越大作为路径越短。最后一步是简化机理的生成,删去那些对全局反应路径不重要的物质,最后所得的即为简化机理。Gao等人<sup>[40]</sup>对GPS方法开展了一系列测试,包括了零维均质着火及着火延迟时间、均匀搅拌反应器温度曲线、层流火焰速度等,涉及的燃料包括甲烷、正庚烷、异辛烷、正十二烷。相比于现有PFA等算法,GPS算法能在不增加计算量前提下,有效地降低简化机理的误差<sup>[40]</sup>。该算法软件可通过网络(<http://sun.gatech.edu/download.htm>)下载使用。

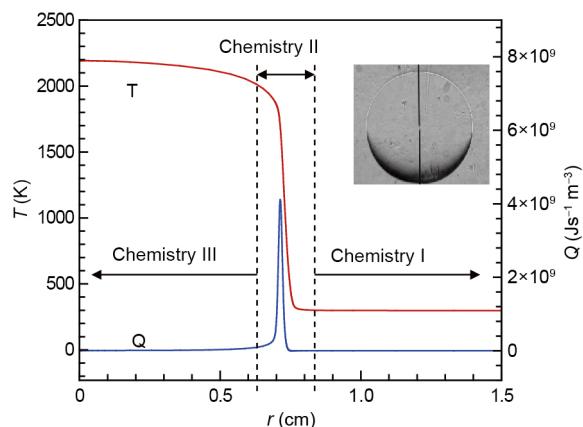
除了上述几种化学反应机理简化方法外,其他还包括最小模拟误差法<sup>[38]</sup>、遗传算法<sup>[41,42]</sup>、熵生成法<sup>[43]</sup>、元素流量法<sup>[44-46]</sup>、需求分析法<sup>[47]</sup>、通量投影树法<sup>[48]</sup>、解耦法<sup>[49]</sup>等反应机理简化方法,在此不再介绍。另外,值得注意的是,简化机理其实包括Skeletal Mechanism和Reduced Mechanism两种<sup>[8]</sup>。通过上述简化方法获得的都是Skeletal Mechanism,在此基础上可以进一步通过准静态假设(Quasi-Steady State Assumption, QSSA)<sup>[50]</sup>、部分平衡假设(Partial Equilibrium Assumption, PEA)<sup>[51]</sup>、组分集总(Species Lumping)<sup>[52]</sup>、计算奇异摄动方法(Computational Singular Perturbation, CSP)<sup>[53,54]</sup>、固有低维流形技术(Intrinsic Low-Dimensional Manifolds, ILDM)<sup>[55]</sup>等方法获得Reduced Mecha-

nism<sup>[8]</sup>。

## 2.2 自适应化学反应机理

简化机理通常在燃烧模拟之前完成,一般要求能够适用于广泛的温度、压力和当量比等范围,并能够模拟着火、火焰传播、化学平衡等多种过程,因此机理被简化的程度有限。为了进一步提高计算效率,可以采用自适应化学反应机理,即在数值模拟中对不同时空区域以及不同燃烧现象采用不同的化学反应机理,从而在确保计算精度的条件下进一步提高计算效率。[图6](#)给出了球形传播火焰<sup>[56-58]</sup>在某时刻的温度和放热率分布,对于垂直虚线右侧的未燃预混气体,在数值模拟时可以不需要考虑化学反应;对于垂直虚线中间的火焰区,化学反应剧烈,一般需要较复杂的化学反应机理;而对于垂直虚线左侧的燃烧产物区,则可以采用相对较简单的化学反应机理。因此,在不同的计算区域可以采用不同的化学反应机理,即自适应化学反应机理。虽然[图6](#)只显示了可以在三个区域使用三种简化机理,但在实际数值模拟中,在不同的网格点和不同的时间步均可以采用不同的简化机理。

Green课题组<sup>[59,60]</sup>首先采用自适应化学反应机理来模拟复杂燃烧过程。他们在数值模拟中对不同区域采用4种不同的简化机理,能够将计算速度提高两到三倍。其后续相关研究<sup>[61-63]</sup>则发展了适用于自适应化学反应机理的机理简化方法和自适应方法。由于化学



**图 6** (网络版彩图)球形传播火焰在某时刻的温度和放热率分布,三个不同的区域可以使用不同的简化机理

**Figure 6** (Color online) Temperature and heat release rate distribution during spherical flame propagation, different reduced mechanisms can be used for three different zones.

反应机理简化需要耗费较多的计算资源, 在模拟过程中不宜进行过多复杂的简化计算.

Liang等人<sup>[64,65]</sup>基于考虑误差传播的直接关系图法DRGEP<sup>[35]</sup>实现了实时(On-The-Fly)化学反应机理简化和动态自适应, 从而极大程度地提高了计算效率. 在基于578个组分的详细化学反应机理的零维均质压燃数值模拟中, Liang等人<sup>[64,65]</sup>采用动态自适应化学反应机理将计算速率提高了30倍左右. 在采用DRGEP进行实时简化时, 他们设定了一个凭经验选定的固定阈值, 为了保证整个燃烧过程的计算精度, 常常只能比较保守地选择一个较小的阈值. 然而在自适应化学反应机理的数值模拟中, 阈值对组分数目和模拟结果的影响都很大, 在整个燃烧过程中采用一个固定阈值的方法难以得到保证精度条件下的最简化机理.

Gou等人<sup>[66]</sup>提出了直接控制误差的动态自适应机理方法(Dynamic Adaptive Chemistry Scheme with Error Control, EC-DAC). 该方法采用反应路径分析法<sup>[36]</sup>对化学反应机理进行实时(On-The-Fly)简化. 为了实现误差控制, 首先在保证计算精度条件下, 需要计算不同工况下最大控制阈值随过程参数(如O<sub>2</sub>质量百分数)的变化关系, 并建立对应的阈值表. 在动态自适应机理数值模拟中, 根据误差要求从阈值表中插值选取合适的阈值, 然后基于选取的阈值进行化学反应机理简化和自适应<sup>[66]</sup>. 该方法有效地解决了机理动态简化的阈值设定问题, 使得机理简化更加彻底、使用更为方便. EC-DAC方法被应用于模拟不同燃料的燃烧过程, 研究结果表明: 使用EC-DAC方法所得到的计算结果具有极高的精度, 而模拟用时则大大减少<sup>[66]</sup>. 图7所示为化学当量比为1、初始压力为1个大气压、初始温度为1200 K时正庚烷/空气零维均质着火过程中活跃组分数目和阈值随时间的变化情况. 可以看出, 活跃组分数目在整个燃烧过程中是动态变化的, 可见通过直接误差控制的动态自适应机理方法可以在燃烧过程得到不同的简化机理, 从而能够提高计算效率. 另外, 图7还表明, 阈值在计算过程中也是变化的. 因此, 对于给定误差要求时, 采用一个固定的控制阈值来获得简化机理是不合理的.

Sun等人<sup>[67]</sup>将自适应化学反应机理与网格映射相结合提出了CO-DAC (Correlated Dynamic Adaptive Chemistry)方法. 该方法将具有相近状态的不同空间位置和时间节点网格点进行归类后统一处理, 从而有

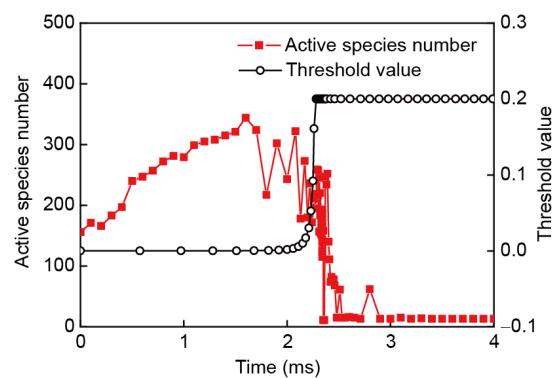


图7 (网络版彩图)正庚烷/空气零维均质着火过程中活跃组分数目和阈值随着时间的变化情况<sup>[66]</sup>

**Figure 7** (Color online) Change of active species number and threshold with time during the homogeneous ignition of stoichiometric n-heptane/air mixture [66].

效地降低了化学反应机理简化所需要的计算时间. 类似地, 网格聚集法(Cell Agglomeration)与多区域法(Multizone)<sup>[68–74]</sup>也被用来加速模拟内燃机中的燃烧过程. Ren等人<sup>[75]</sup>将动态自适应化学反应机理方法和输运与化学反应项分离运算结合用于模拟反应流的燃烧过程, 并将基于直接关系图法的动态自适应化学反应机理方法应用于湍流火焰模拟之中<sup>[76,77]</sup>. 自适应化学反应机理已被成功地应用于内燃机燃烧模拟中<sup>[78–81]</sup>.

最近, Yang等人<sup>[82]</sup>为湍流燃烧的数值模拟(包括直接数值模拟和大涡模拟)发展了一套采用动态自适应化学动力学方法、自相关输运性质估值方法和点隐式常微分方程求解器的高效数值计算平台. 该平台已经在经典预混和非预混火焰上进行过测试, 分别使用了真实航空燃料和合成气的化学反应机理. 测试验证项目非常广泛, 涵盖二维等高线、流向的空间平均火焰结构、概率密度函数, 以及误差的量化. 测试结果表明该平台可以显著加速化学动力学的计算和输运性质的估值, 并同时保持了高精度和很好的并行扩展性. 如图8所示, 相比于传统的数值模拟, 新平台的总计算时间不到原来的1/20, 其中化学反应动力学被加速了50倍以上. 这使得使用详细化学反应机理的湍流燃烧的高效三维数值模拟成为可能. 点隐式常微分方程求解器是一种半隐式刚性常微分方程求解器, 它同时具备接近纯隐式求解器的精度和接近纯显式求解器的速度. 详细的数值诊断表明, 点隐式常微分方程求解器在求解化学反应动力学方程组时比纯隐式求解器快了17–40倍.

动态自适应化学动力学方法利用通量分析法动态地将每个空间网格点和时间步的详细化学反应机理降维成很小的尺寸, 并同时极大地降低了高度非线性化学反应动力学机理的刚性。模拟结果如图9所示, 在预混火焰未燃烧区域的化学反应动力学机理可以被简化成0个反应, 该动态自适应化学动力学方法提供了局部最优的简化化学反应动力学机理。通过引入热化学时空相关性的概念, 每个热化学区域只需要进行一次通量分析法的机理简化, 从而将动态自适应化学动力学方法本身的计算时间成本降低到了可以忽略的程度。通过以上技术和优化, 动态自适应化学动力学方法将化学反应源项的计算进一步加速了3–5倍。

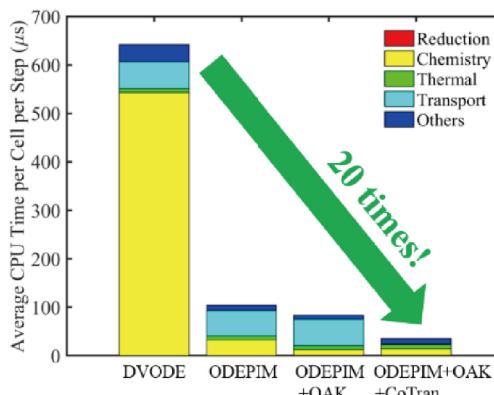


图8 (网络版彩图)不同方法CPU时间分布  
Figure 8 (Color online) CPU time for different methods.

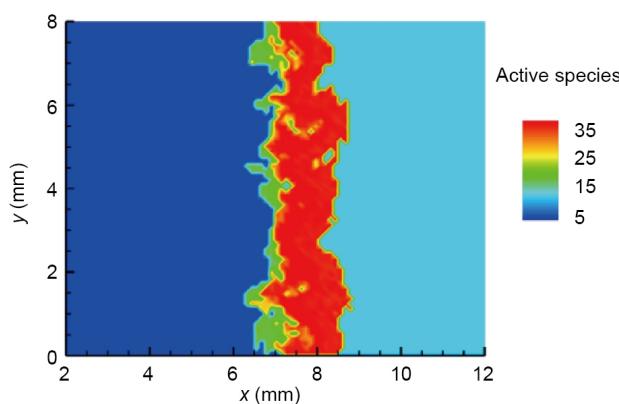


图9 (网络版彩图)航空燃油湍流预混火焰模拟中的活性粒子数目分布图  
Figure 9 (Color online) Distribution of the number of active species in the simulation of turbulent premixed combustion of jet fuels.

在应用了点隐式常微分方程求解器和动态自适应化学动力学方法以后, 输运性质的估值取代化学反应源项成为了总计算时间中新的主要成分。自相关输运性质估值方法利用了混合平均扩散系数的时空相关性将输运性质的估值加速了30–70倍, 而其本身的计算时间成本却可以忽略不计。该新计算方法在保持高精度和优秀的并行扩展性的同时显著地加速了化学动力学的计算和输运性质的估值, 使采用详细化学反应机理的湍流燃烧的高效三维数值模拟成为可能。

### 3 化学反应刚性常微分方程组处理方法

为了解决不同组分的不同特征时间尺度带来的刚性问题, 常用的方法主要分为两类: (1) 高效积分算法, 即通过刚性去除、自适应时间步长等方法来加速积分过程; (2) 降维/重构方法, 即利用表或多项式等取代化学反应源项的计算。

#### 3.1 高效积分算法

如图2所示, 燃烧过程中的反应物涉及广泛的时间尺度分布, 所对应的常微分方程组具有很强的刚性。如果用显式方法进行数值积分, 则需要非常小的时间步长; 而用隐式方法求解时, 需要涉及雅可比矩阵的数值运算, 尤其是对于组分数目较多的情况, 具有计算量大的缺点。关于燃烧过程刚性常微分方程组数值模拟可参阅文献[83]; 关于刚性常微分方程组一般理论及求解方法可参阅文献[84]。本文只介绍几种用于处理化学反应刚性常微分方程组的常用高效积分算法, 包括半隐式方法(Semi-Implicit Method)<sup>[85–87]</sup>、刚性去除法(Stiffness Removal)<sup>[88]</sup>、多时间尺度方法(Multi Time Scale Method)<sup>[89,90]</sup>、投影法(Projective Method)<sup>[91,92]</sup>。

半隐式方法<sup>[85–87]</sup>中将第 $k$ 个组分的质量百分数 $Y_k$ 随时间变化的微分方程写为

$$\frac{dY_k}{dt} = P_k(T, Y_1, Y_2, \dots, Y_{NS}) - D_k(T, Y_1, Y_2, \dots, Y_{NS}), \quad (8)$$

该式右边两项分别为第 $k$ 个组分的化学反应生成项和消耗项。由于第 $k$ 个组分的化学反应消耗项总是与其自身的浓度或者质量百分数成正比, 可以对上式进行如下半隐式地离散化:

$$\frac{Y_k^{n+1} - Y_k^n}{\Delta t} = P_k^n - D_k^n \frac{Y_k^{n+1}}{Y_k^n}, \quad (9)$$

上式可以进行显式求解, 以更新第 $k$ 个组分在 $n+1$ 时刻的质量百分数。由于上式不满足所有化学反应速率求和为零这一条件, 因此需要迭代计算以确保在化学反应后满足质量守恒<sup>[85–87]</sup>。半隐式方法的核心思想是利用消耗率与物质本身浓度成正比这一条件, 在显式更新第 $k$ 个组分的质量百分数 $Y_k$ 时, 对消耗项中的 $Y_k$ 采用隐式, 而对其他组分和温度均采用显式。上式只有一阶精度, Liang等人<sup>[87]</sup>推导出了半隐式二阶和高阶的离散形式。

半隐式方法在程序中很容易实现, 在燃烧直接数值模拟中有着较广泛的应用<sup>[85–87]</sup>, 特别是对于求解可压缩化学反应流时, 基于柯朗-弗里德里希斯-列维条件(Courant-Friedrichs-Lowy, CFL)的时间步长很小(0.1–100 ns), 半隐式方法具有很好的收敛性。在我们的燃烧自适应模拟程序A-SURF中, 模拟氢气、甲烷、二甲醚、正庚烷等燃料的点火<sup>[93,94]</sup>、火焰传播<sup>[95–98]</sup>以及爆轰波发展过程<sup>[99–101]</sup>时采用了半隐式方法。如果计算时间步长过大(1–100 μm), 半隐式方法可能不容易收敛。

刚性去除(Stiff Removal)的思想是在一定程度上移除常微分方程组的刚性, 即采用特定的方法对快反应进行处理, 从而降低对最小积分步长的要求。Lu等人<sup>[88]</sup>利用准静态假设(Quasi-Steady State Assumption, QSSA)假设, 将特征时间低于积分步长的反应定义为快反应, 认为快反应迅速达到平衡, 可以估算出对应组分在达到积分步长时的摩尔分数, 进而利用更新过的摩尔分数计算各个组分的生成率和消耗率以更新该时间步内的组分浓度, 其本质上也可以认为是一种半隐式的方法。这种方法可以将稳定的积分步长扩大数个数量级, 并且可以与其他方法相结合使用以达到更好的效果。只有浓度较低并且绝对反应率远小于其产生率和消耗率的组分方可定义为准静态组分。为了在直接数值模拟中确保准静态的组分质量守恒, Lu等人<sup>[88]</sup>发展了相关算法, 可以在保证质量守恒的同时去除由准静态组分所导致的过小特征时间。与一般的准静态假设直接更新组分浓度的算法不同, 该算法利用预测结果作为更新过的准静态组分的摩尔浓度, 计算修正组分的生成率和消耗率, 然后以此更新下个时间

步内各组分的浓度, 这样有效地避免了一般准静态假设算法带来的质量不守恒问题。并且除了经典QSSA考虑到的化学反应率之外, 新算法通过在控制方程中考虑输运扩散等源项, 进一步减少了计算误差<sup>[88]</sup>。

多时间尺度方法(Multi Time Scale Method, MTS)<sup>[89,90]</sup>在计算过程中对具有不同特征时间的组分采用不同计算步长进行数值积分, 从而实现高效精确地模拟着火过程。对不同初始条件下着火过程的数值实验表明: MTS算法不仅能够保证整个计算过程的精度, 同时也能大大提高计算的速度。MTS算法的基本思想为<sup>[89,90]</sup>: 首先根据整个系统模拟中燃烧模型和其他模型之间的信息交换频率得到MTS的输出时间步长 $t_{base}$ , 基于输出时间步长及当前各个组分的特征时间, 将组分和对应的反应分为多个组。在每一个输出时间步 $t_{base}$ 内, 从快(特征时间小)到慢(特征时间大)采用不同步长逐一进行计算, 如图10所示, 其中 $\Delta t_F$ 、 $\Delta t_M$ 和 $\Delta t_S$ 分别为快速组、中速组和慢速组的时间步长。对于每一个组而言, MTS算法中时间步长均小于该组内每一个组分的特征时间, 从而保证了整个积分过程的收敛性。不同于采用同一积分步长的传统显式积分算法, MTS算法中对具有不同特征时间的组分采用了不同的积分步长, 从而能够较大幅度地减低计算时间。另外, Gou等人<sup>[89]</sup>发展了结合半隐式方法和多时间尺度方法的混合方法(Hybrid MTS, HMTS), 对快组群采用大步长的隐式解法, 从而进一步提高了计算效率。最近, Gao等人<sup>[102]</sup>提出了自适应混合积分算法, 能够有效地降低隐式求解的变量个数和雅克比矩阵的规模, 从而提高计算效率。

投影法(Projective Method)<sup>[91,92]</sup>利用了快反应的迅

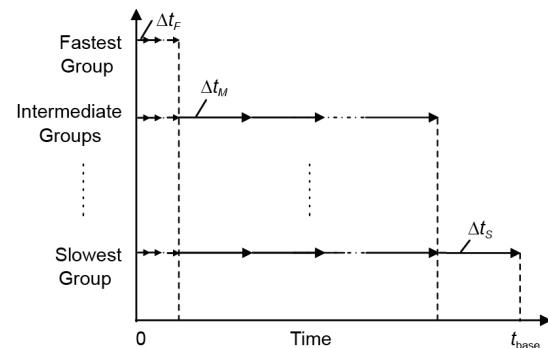


图 10 多时间尺度方法示意图<sup>[89]</sup>

Figure 10 Diagram of multi-timescale (MTS) method [89].

速衰减, 在对常微分方程组进行积分时, 先用较小的时间步长积分数步, 然后进行一个大步长的插值, 从而可以提高计算效率. 小步长的积分使得误差被控制在允差范围内, 并保证了数值模拟的稳定性, 小步长的积分不仅限于显式欧拉算法, 还可以引入其他高效的积分方法以提高效率和精度; 大步长的插值节省了很大的计算量, 通常来讲可以将计算时间减少1个数量级<sup>[103]</sup>. 但是, 单层投影法对最小时步长的放大有限, 一般来讲只能将最小积分步长扩大1个数量级. 对较大分子的燃料, 其显式欧拉积分方法的稳定步长往往在 $10^{-10}$  s以下, 即使运用投影法仍然不能满足工程计算的要求. 对此问题, Gear等人<sup>[91]</sup>在单层投影法的基础上提出了多层次投影法, 其思路是在单层投影法的小步长积分中再次代入投影法, 如此反复, 可以将最小稳定步长大幅扩大数个量级. 图11和12分别为单层和二层投影法的示意图. 多层投影法进一步提高了加速比, 但其缺点在于当迭代层数过多时, 最外层步长过大, 会造成误差的增大和物理意义上的失真, 因而虽然理论上可以迭代很多层, 但实际应用时并不能迭代过多的层数<sup>[103]</sup>.

Eriksson等人<sup>[104]</sup>提出了与投影法类似的一种方法即自适应时间步长的积分步长方法. 其思想同样是利用大步长和小步长相结合, 但与投影法不同的是, Eriksson等人<sup>[104]</sup>通过每一步积分之后的误差分析来确定下一步的积分步长、小步长长度以及小步长积分步数.

### 3.2 降维/重构方法

在燃烧数值模拟中, 可以采用降维/重构方法来有效地减小复杂化学反应流的计算量. 燃烧数值模拟中在时间步长很小时(如直接数值模拟)可以通过分裂方法将流动与化学反应分开计算. 化学反应部分的求解即已知当前时刻的状态量, 如温度、压力以及各组分的质量分数, 求解下一时刻的温度、压力以及各组分的质量分数. 对于这样一个输入输出系统, 可以采用基于列表或多项式的重构方法(Repro-Modeling Method)来取代常微分方程组ODE求解器, 从而加速计算过程, 见图13.

降维方法根据反应系统的特征时间尺度分析, 对时间尺度较小的模态/组分采用局部平衡, 从而可以在

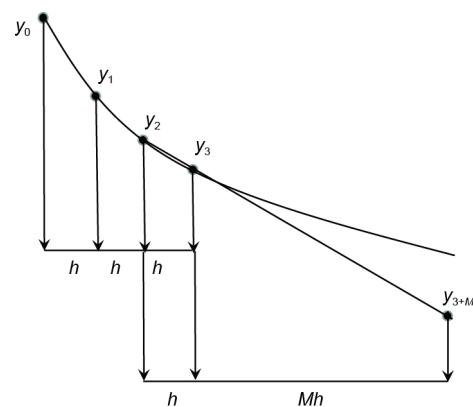


图11 单层projective方法示意图<sup>[91]</sup>

Figure 11 Single-level project method [91].

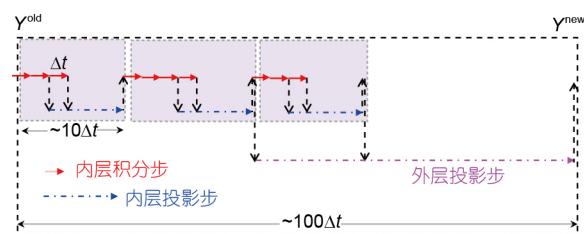


图12 (网络版彩图)二层投影法方法示意图<sup>[91]</sup>

Figure 12 (Color online) Two-level project method [91].



图13 (网络版彩图)重构方法示意图

Figure 13 (Color online) The repro-modelling method.

与大时间尺度相对应的模态/组分所组成的低维子空间中描述系统的反应过程. 这样可以通过降低反应组分维数的方法使得反应机理得到简化. 常见的降维方法包括计算奇异摄动方法(Computational Singular Perturbation, CSP)<sup>[53,54,105]</sup>、固有低维流形技术(Intrinsic Low-Dimensional Manifolds, ILDM)<sup>[55]</sup>和速率控制约束法(Rate-Controlled Constrained-Equilibrium, RCCE)<sup>[106-111]</sup>. 这几种方法本质上均为利用快模态的迅速衰减而在计算中只需关心低维慢模态随时间的演化. ILDM方法简化快模态(Fast Modes)的衰减过程, 而在计算中只需关心低维慢模态(Slow Modes)随时间

的演化. ILDM方法将组分空间变为低维流形, 从而减少计算组分, 节省计算时间. 这种方法能够有效地区分不同反应的时间尺度、准静态组分, 但是需要计算雅克比矩阵, 计算量与组分数目的立方成正比, 因此只能应用于对诸如氢气和甲烷等简单碳氢燃料的燃烧数值模拟中.

基于列表或多项式的重构方法则包括分区可重复结构映射法(Piecewise Reusable Implementation of Solution Mapping, PRISM)<sup>[112,113]</sup>、非结构化自适应列表法(*In Situ* Adaptive Tabulation, ISAT)<sup>[114-118]</sup>、高维模型再现方法(High Dimensional Model Representation, HDMR)<sup>[119-122]</sup>等. 下面将简要介绍这几种方法.

分区可重复结构映射法(PRISM)<sup>[112,113]</sup>利用分区构建多项式的方法替代常微分方程组求解器, 采用构建的多项式直接更新组分和温度等随时间的变化. PRISM首先将组分和温度空间划分为连续的、互不重叠的超立方体, 对于化学反应所涉及的超立方体, 通过利用常微分方程组求解器构建相应列表, 进而构建基于各个超立方体上的二次插值多项式. 只有当构建的各个超立方体上有足够多的重复使用次数时, PRISM方法才有较高的效率. 同时, PRISM方法的精度受超立方体网格划分的影响较大. 其次, 空间时间规模随反应组分数量呈指数增长, 对于大分子燃料等复杂反应机理不适用. 另外, PRISM采用二次插值多项式, 对于反应的高次特性的模拟精确度较差. 值得指出的是, Turányi<sup>[123]</sup>最先提出了多项式重构的方法, 并将该方法与ILDM方法相结合模拟了氢气/空气零维均质着火过程与层流预混火焰<sup>[124]</sup>.

非结构化自适应列表法(ISAT)<sup>[114-118]</sup>也是一种存储/提取的方法. 与PRISM方法不同的是, ISAT方法将组分和温度空间划分为互不重叠的超椭圆区域, 并基于超椭圆区域的线性插值作为近似. 超椭圆区域的划分使得区域内查询点与列表点积分的线性近似小于预设的允许误差值, 同时超椭圆区域随着反应计算进行而增长. 列表采用二叉树的存储结构, 以提高查询效率. 相比与PRISM方法, ISAT方法能够被应用于更复杂的反应机理, 且精度可以直接控制, 总体计算性能也较高, 因此在燃烧模拟中有着广泛的应用<sup>[118]</sup>. 但是, ISAT方法其列表的存储对内存需求较大, 同时对于大分子燃料的复杂机理其计算效率仍然较低.

作为一个捕捉该输入输出关系的定量评估以及

分析工具, HDMR方法已经得到了广泛的应用和发展<sup>[119-122]</sup>. HDMR方法的核心是建立一个用于表述输入变量至输出变量之间的函数关系式. 最近, Li等人<sup>[122]</sup>提出了利用随机样本取样(Random Sampling)构造HDMR的方法(RS-HDMR), 将其成功地应用到大气化学、分子动力学模拟、生物动力学和燃烧过程模拟等研究中. Zhao等人<sup>[125,126]</sup>将HDMR方法用于构建相关函数以预测氢气/空气着火延迟时间和甲烷/空气的层流火焰速度. HDMR方法作为一种应用于燃烧模拟中的捕捉输入输出关系的定量评估以及分析的工具, 具有精确性和高效性, 能够作为详细反应机理的一种有效的替代手段, 极大地提高计算效率<sup>[127]</sup>. 但是, 如何进行误差分析是制约HDMR方法应用的一个重要因素. 由于HDMR涉及多元函数的多次拟合, 传统的误差事先估计方法很难直接运用到HDMR方法上. HDMR方法的误差分析至今大多集中在事后分析, 这为运用HDMR时在选取输入变量、子区间、成员函数、样本数据等方面带来很大困难<sup>[127]</sup>.

## 4 总结与展望

考虑复杂化学反应机理的数值模拟是定量认识基础燃烧规律和机理的重要研究手段. 然而, 燃烧过

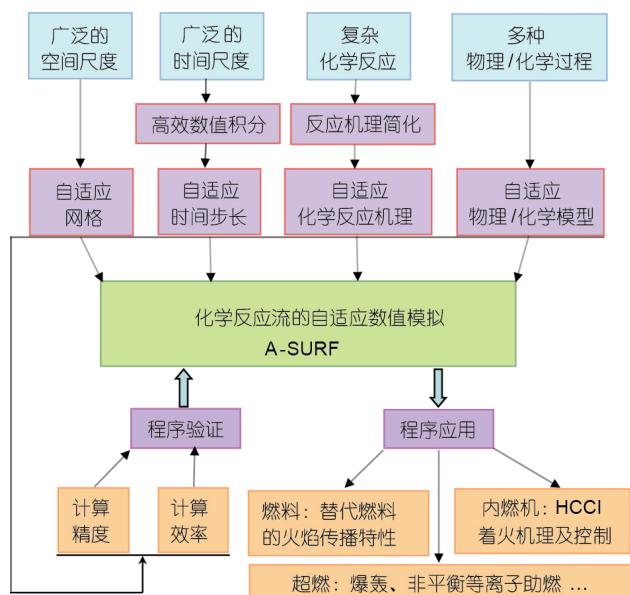


图 14 (网络版彩图)燃烧模拟的挑战及自适应处理方法  
Figure 14 (Color online) Challenges in combustion simulation and adaptive methods.

程涉及广泛的空间尺度、广泛的时间尺度、复杂化学反应和多种物理/化学过程, 这给高效精确的燃烧模拟带来了巨大的挑战。本文介绍了复杂化学反应机理处理方法的研究进展, 包括化学反应机理简化、自适应化学反应机理、高效积分算法和降维/重构方法。这些方法有助于解决广泛时间尺度和复杂化学反应给燃烧模拟带来的困难(图14)。

为了有效地模拟多尺度燃烧过程, 可以采用如图14所示的自适应方法。接下来需要进一步发展和

综合应用自适应网格技术、高效积分算法与自适应时间步长技术、化学反应机理简化与自适应化学反应机理技术、以及自适应物理/化学模型技术, 开发高效精确模拟多尺度燃烧过程的自适应数值模拟程序; 根据对基准测试问题的模拟, 开展与传统非自适应算法在计算精度和计算耗时方面的比较, 以验证自适应模拟的精确性和高效性; 并最终将其应用于模拟基础燃烧过程、揭示不同燃烧过程的一般规律与物理化学机制。

## 参考文献

- 1 Westbrook C K, Mizobuchi Y, Poinsot T J, et al. Computational combustion. *Proc Combust Inst*, 2005, 30: 125–157
- 2 Chen J H. Petascale direct numerical simulation of turbulent combustion—Fundamental insights towards predictive models. *Proc Combust Inst*, 2011, 33: 99–123
- 3 McIlroy A, McRae G, Sick V, et al. Basic Energy Needs for Clean and Efficient Combustion of 21st Century Transportation Fuels. Technical Report, Washington: US Department of Energy. 2007
- 4 Ju Y. Recent progress and challenges in fundamental combustion research. *Adv Mech*, 2014, 44: 201402
- 5 Day M S, Bell J B. Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry. *Combust Theor Modell*, 2000, 4: 535–556
- 6 Gao X, Groth C P T. A parallel solution-adaptive method for three-dimensional turbulent non-premixed combusting flows. *J Comp Phys*, 2010, 229: 3250–3275
- 7 Bennett B A V, Smooke M D. Local rectangular refinement with application to nonreacting and reacting fluid flow problems. *J Comp Phys*, 1999, 151: 684–727
- 8 Lu T, Law C K. Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations. *Prog Energ Combust Sci*, 2009, 35: 192–215
- 9 Chen Z. Studies on the Initiation, Propagation, and Extinction of Premixed Flames. Dissertation for Doctoral Degree. Princeton: Princeton University, 2009
- 10 Chen Z, Qin X, Xu B, et al. Studies of radiation absorption on flame speed and flammability limit of CO<sub>2</sub> diluted methane flames at elevated pressures. *Proc Combust Inst*, 2007, 31: 2693–2700
- 11 Goussis D A, Maas U. Model Reduction for Combustion Chemistry. Berlin: Springer, 2011. 193–220
- 12 Xu X G, Xu M H, Qiao Y. Overview and progress in the reduction of detailed kinetics mechanism (in Chinese). Coal Conver, 2004, 27: 1–6 [徐晓光, 徐明厚, 乔瑜. 反应动力学机理简化的研究现状及进展. 煤炭转化, 2004, 27: 1–6]
- 13 Rabitz H, Kramer M, Dacol D. Sensitivity analysis in chemical kinetics. *Annu Rev Phys Chem*, 1983, 34: 419–461
- 14 Turányi T. Reduction of large reaction-mechanisms. *New J Chem*, 1990, 14: 795–803
- 15 Turányi T. Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications. *J Math Chem*, 1990, 5: 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. *Combust Flame*, 1992, 91: 107–130
- 17 Tomlin A S, Pilling M J, Merkin J H, et al. Reduced mechanisms for propane pyrolysis. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34: 3749–3760
- 18 Whitehouse L E, Tomlin A S, Pilling M J. Systematic reduction of complex tropospheric chemical mechanisms, part I: Sensitivity and time-scale analyses. *Atmos Chem Phys*, 2004, 4: 2025–2056
- 19 Qiao Y, Xu M H, Yao H. Optimally-reduced kinetic models for GRI-Mech 3.0 combustion mechanism based on sensitivity analysis (in Chinese). *J Huazhong Univer Sci Tech*, 2007, 35: 85–87 [乔瑜, 徐明厚, 姚洪. 基于敏感性分析的甲烷反应机理优化简化. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2007, 35: 85–87]
- 20 Ju Y, Niitoka T. Reduced kinetic mechanism of ignition for nonpremixed hydrogen/air in a supersonic mixing layer. *Combust Flame*, 1994, 99: 240–246
- 21 Niemeyer K E, Sung C J, Raju M P. Skeletal mechanism generation for surrogate fuels using directed relation graph with error propagation and sensitivity analysis. *Combust Flame*, 2010, 157: 1760–1770

- 22 Vajda S, Valko P, Turányi T. Mechanism reduction with principle component analysis. *Int J Chem Kinet*, 1985, 12: 17–55
- 23 Whitehouse L E, Tomlin A S, Pilling M J. Systematic reduction of complex tropospheric chemical mechanisms, part II: Lumping using a time-scale based approach. *Atmos Chem Phys*, 2004, 4: 2057–2081
- 24 Vajda S, Valko P, Turányi T. Principal component analysis of kinetic models. *Int J Chem Kinet*, 1985, 17: 55–81
- 25 Vajda S, Turányi T. Principal component analysis for reducing the Edelson-Field-Noyes model of the Belousov-Zhabotinskii reaction. *J Phys Chem*, 1986, 90: 1664–1670
- 26 Zhang J X, Zhao Z W, Li B W. Principal component analysis method of combustion reaction kinetic mechanism reduction (in Chinese). *J Baotou Univer Iron Steel Tech*, 2005, 24: 113–117 [张俊霞, 赵增武, 李保卫. 燃烧反应动力学机理简化的主成分分析法. 包头钢铁学院学报, 2005, 24: 113–117]
- 27 Esposito G, Chelliah H K. Skeletal reaction models based on principal component analysis: Application to ethylene-air ignition, propagation, and extinction phenomena. *Combust Flame*, 2011, 158: 477–489
- 28 Turányi T, Bérces T, Vajda S. Reaction rate analysis of complex kinetic systems. *Int J Chem Kinet*, 1989, 21: 83–99
- 29 Gokulakrishnan P, Lawrence A D, McLellan P J, et al. A functional-PCA approach for analyzing and reducing complex chemical mechanisms. *Comp Chem Eng*, 2006, 30: 1093–1101
- 30 Lu T, Law C K. A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proc Combust Inst*, 2005, 30: 1333–1341
- 31 Lu T, Law C K. On the applicability of directed relation graphs to the reduction of reaction mechanisms. *Combust Flame*, 2006, 146: 472–483
- 32 Lu T, Law C K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: N-heptane and iso-octane. *Combust Flame*, 2006, 144: 24–36
- 33 Luo Z, Lu T, Maciaszek M J, et al. A reduced mechanism for high-temperature oxidation of biodiesel surrogates. *Energ Fuels*, 2010, 24: 6283–6293
- 34 Zheng X L, Lu T F, Law C K. Experimental counterflow ignition temperatures and reaction mechanisms of 1,3-butadiene. *Proc Combust Inst*, 2007, 31: 367–375
- 35 Pepiot-Desjardins P, Pitsch H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms. *Combust Flame*, 2008, 154: 67–81
- 36 Sun W, Chen Z, Gou X, et al. A path flux analysis method for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms. *Combust Flame*, 2010, 157: 1298–1307
- 37 Tosatto L, Bennett B A V, Smooke M D. A transport-flux-based directed relation graph method for the spatially inhomogeneous instantaneous reduction of chemical kinetic mechanisms. *Combust Flame*, 2011, 158: 820–835
- 38 Nagy T, Turányi T. Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization. *Combust Flame*, 2009, 156: 417–428
- 39 Wang W, Gou X. An improved path flux analysis with multi generations method for mechanism reduction. *Combust Theor Modell*, 2016, 20: 203–220
- 40 Gao X, Yang S, Sun W. A global pathway selection algorithm for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms. *Combust Flame*, 2016, 167: 238–247
- 41 Elliott L, Ingham D B, Kyne A G, et al. Genetic algorithms for optimisation of chemical kinetics reaction mechanisms. *Prog Energy Combust Sci*, 2004, 30: 297–328
- 42 Sikalo N, Hasemann O, Schulz C, et al. A genetic algorithm-based method for the automatic reduction of reaction mechanisms. *Int J Chem Kinet*, 2014, 46: 41–59
- 43 Kooshkbaghi M, Frouzakis C E, Boulouchos K, et al. Entropy production analysis for mechanism reduction. *Combust Flame*, 2014, 161: 1507–1515
- 44 He K, Androulakis I P, Ierapetritou M G. On-the-fly reduction of kinetic mechanisms using element flux analysis. *Chem Eng Sci*, 2010, 65: 1173–1184
- 45 Androulakis I P, Grenda J M, Bozzelli J W. Time-integrated pointers for enabling the analysis of detailed reaction mechanisms. *AIChE J*, 2004, 50: 2956–2970
- 46 Perini F, Brakora J L, Reitz R D, et al. Development of reduced and optimized reaction mechanisms based on genetic algorithms and element flux analysis. *Combust Flame*, 2012, 159: 103–119
- 47 Karadeniz H, Soyhan H S, Sorusbay C. Reduction of large kinetic mechanisms with a new approach to the necessity analysis method. *Combust Flame*, 2012, 159: 1467–1480
- 48 Liu A K, Jiao Y, Li S, et al. Flux projection tree method for mechanism reduction. *Energ Fuels*, 2014, 28: 5426–5433

070006-13

- 49 Chang Y, Jia M, Liu Y, et al. Development of a new skeletal mechanism for n-decane oxidation under engine-relevant conditions based on a decoupling methodology. *Combust Flame*, 2013, 160: 1315–1332
- 50 Verwer J G, Simpson D. Explicit methods for stiff ODEs from atmospheric chemistry. *Appl Numer Math*, 1995, 18: 413–430
- 51 Turns S R, An Introduction to Combustion. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1996
- 52 Huang H, Fairweather M, Griffiths J F, et al. A systematic lumping approach for the reduction of comprehensive kinetic models. *Proc Combust Inst*, 2005, 30: 1309–1316
- 53 Lam S, Goussis D. A study of homogenous methanol oxidation kinetics using CSP. *Proc Combust Inst*, 1992, 24: 113–120
- 54 Lam S H. Using CSP to understand complex chemical kinetics. *Combust Sci Tech*, 1993, 89: 375–404
- 55 Maas U, Pope S B. Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combust Flame*, 1992, 88: 239–264
- 56 Chen Z, Ju Y. Theoretical analysis of the evolution from ignition kernel to flame ball and planar flame. *Combust Theor Modell*, 2007, 11: 427–453
- 57 Chen Z, Gou X, Ju Y. Studies on the outwardly and inwardly propagating spherical flames with radiative loss. *Combust Sci Tech*, 2010, 182: 124–142
- 58 Wu Y, Chen Z. Asymptotic analysis of outwardly propagating spherical flames. *Acta Mech Sin*, 2012, 28: 359–366
- 59 Schwer D A, Lu P, Green J. W H. An adaptive chemistry approach to modeling complex kinetics in reacting flows. *Combust Flame*, 2003, 133: 451–465
- 60 Schwer D, Lu P, Green Jr W, et al. A consistent-splitting approach to computing stiff steady-state reacting flows with adaptive chemistry. *Combust Theor Modell*, 2003, 7: 383–399
- 61 Oluwole O, Bhattacharjee B, Tolsma J, et al. Rigorous valid ranges for optimally reduced kinetic models. *Combust Flame*, 2006, 146: 348–365
- 62 Mitsos A, Oxberry G M, Barton P I, et al. Optimal automatic reaction and species elimination in kinetic mechanisms. *Combust Flame*, 2008, 155: 118–132
- 63 Oluwole O O, Shi Y, Wong H W, et al. An exact-steady-state adaptive chemistry method for combustion simulations: Combining the efficiency of reduced models and the accuracy of the full model. *Combust Flame*, 2012, 159: 2352–2362
- 64 Liang L, Stevens J G, Farrell J T. A dynamic adaptive chemistry scheme for reactive flow computations. *Proc Combust Inst*, 2009, 32: 527–534
- 65 Liang L, Stevens J G, Raman S, et al. The use of dynamic adaptive chemistry in combustion simulation of gasoline surrogate fuels. *Combust Flame*, 2009, 156: 1493–1502
- 66 Gou X, Chen Z, Sun W, et al. A dynamic adaptive chemistry scheme with error control for combustion modeling with a large detailed mechanism. *Combust Flame*, 2013, 160: 225–231
- 67 Sun W, Gou X, El-Asrag H A, et al. Multi-timescale and correlated dynamic adaptive chemistry modeling of ignition and flame propagation using a real jet fuel surrogate model. *Combust Flame*, 2015, 162: 1530–1539
- 68 Goldin G, Ren Z, Zahirovic S. A cell agglomeration algorithm for accelerating detailed chemistry in CFD. *Combust Theor Modell*, 2009, 13: 721–739
- 69 Aceves S M, Flowers D L, Westbrook C K, et al. A multi-zone model for prediction of HCCI combustion and emissions. SAE Technical Paper, 2000, in press
- 70 Babajimopoulos A, Assanis D N, Flowers D L, et al. A fully coupled computational fluid dynamics and multi-zone model with detailed chemical kinetics for the simulation of premixed charge compression ignition engines. *Int J Engine Res*, 2005, 6: 497–512
- 71 Liang L, Stevens J G, Farrell J T. A dynamic multi-zone partitioning scheme for solving detailed chemical kinetics in reactive flow computations. *Combust Sci Tech*, 2009, 181: 1345–1371
- 72 Jangi M, Yu R, Bai X S. A multi-zone chemistry mapping approach for direct numerical simulation of auto-ignition and flame propagation in a constant volume enclosure. *Combust Theor Modell*, 2012, 16: 221–249
- 73 Jangi M, Yu R, Bai X S. Development of chemistry coordinate mapping approach for turbulent partially premixed combustion. *Flow Turbulence Combust*, 2013, 90: 285–299
- 74 Perini F. High-dimensional, unsupervised cell clustering for computationally efficient engine simulations with detailed combustion chemistry. *Fuel*, 2013, 106: 344–356
- 75 Ren Z, Xu C, Lu T, et al. Dynamic adaptive chemistry with operator splitting schemes for reactive flow simulations. *J Comp Phys*, 2014, 263: 19–36
- 76 Yang H, Ren Z, Lu T, et al. Dynamic adaptive chemistry for turbulent flame simulations. *Combust Theor Modell*, 2013, 17: 167–183
- 77 Ren Z, Liu Y, Lu T, et al. The use of dynamic adaptive chemistry and tabulation in reactive flow simulations. *Combust Flame*, 2014, 161: 127–137
- 78 Shi Y, Hessel R P, Reitz R D. An adaptive multi-grid chemistry (AMC) model for efficient simulation of HCCI and DI engine combustion.

070006-14

- [Combust Theor Model](#), 2009, 13: 83–104
- 79 Shi Y, Liang L, Ge H W, et al. Acceleration of the chemistry solver for modeling DI engine combustion using dynamic adaptive chemistry (DAC) schemes. [Combust Theor Model](#), 2010, 14: 69–89
- 80 Løvås T, Mauss F, Hasse C, et al. Development of adaptive kinetics for application in combustion systems. [Proc Combust Inste](#), 2002, 29: 1403–1410
- 81 Viggiano A, Magi V. Dynamic adaptive chemistry applied to homogeneous and partially stratified charge CI ethanol engines. [Appl Energy](#), 2014, 113: 848–863
- 82 Yang S, Ranjan R, Yang V, et al. Parallel on-the-fly adaptive kinetics in direct numerical simulation of turbulent premixed flame. [Proc Combust Inst](#), 2016, in press
- 83 Oran E S, Boris J P. Numerical Simulation of Reactive Flow. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2001
- 84 Hairer E, Wanner G. Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems. New York: Springer, 1996
- 85 Bussing T R A, Murman E M. Finite-volume method for the calculation of compressible chemically reacting flows. [AIAA J](#), 1988, 26: 1070–1078
- 86 Katta V R, Roquemore W M. Calculation of multidimensional flames using large chemical kinetics. [AIAA J](#), 2008, 46: 1640–1650
- 87 Liang L, Kong S C, Jung C, et al. Development of a semi-implicit solver for detailed chemistry in internal combustion engine simulations. [J Eng Gas Turbines Power](#), 2007, 129: 271–278
- 88 Lu T, Law C K, Yoo C S, et al. Dynamic stiffness removal for direct numerical simulations. [Combust Flame](#), 2009, 156: 1542–1551
- 89 Gou X, Sun W, Chen Z, et al. A dynamic multi-timescale method for combustion modeling with detailed and reduced chemical kinetic mechanisms. [Combust Flame](#), 2010, 157: 1111–1121
- 90 Gou X L, Chen Z, Sun W T, et al. Multi-time scale simulation of homogeneous ignition of n-heptane/air (in Chinese). [J Combust Sci Tech](#), 2010, 16: 452–455 [苟小龙, 陈正, 孙文廷, 等. 正庚烷/空气着火过程的多时间尺度模拟. 燃烧科学与技术, 2010, 16: 452–455]
- 91 Gear C W, Kevrekidis I G. Telescopic projective methods for parabolic differential equations. [J Comp Phys](#), 2003, 187: 95–109
- 92 Gear C W, Kevrekidis I G. Projective methods for stiff differential equations: Problems with gaps in their eigenvalue spectrum. [SIAM J Sci Comput](#), 2003, 24: 1091–1106
- 93 Chen Z, Burke M P, Ju Y. On the critical flame radius and minimum ignition energy for spherical flame initiation. [Proc Combust Inst](#), 2011, 33: 1219–1226
- 94 Zhang W, Chen Z, Kong W. Effects of diluents on the ignition of premixed H<sub>2</sub>/air mixtures. [Combust Flame](#), 2012, 159: 151–160
- 95 Chen Z. Effects of radiation and compression on propagating spherical flames of methane/air mixtures near the lean flammability limit. [Combust Flame](#), 2010, 157: 2267–2276
- 96 Chen Z. On the extraction of laminar flame speed and Markstein length from outwardly propagating spherical flames. [Combust Flame](#), 2011, 158: 291–300
- 97 Chen Z. On the accuracy of laminar flame speeds measured from outwardly propagating spherical flames: methane/air at normal temperature and pressure. [Combust Flame](#), 2015, 162: 2242–2253
- 98 Yu H, Han W, Santner J, et al. Radiation-induced uncertainty in laminar flame speed measured from propagating spherical flames. [Combust Flame](#), 2014, 161: 2815–2824
- 99 Dai P, Chen Z. Supersonic reaction front propagation initiated by a hot spot in n-heptane/air mixture with multistage ignition. [Combust Flame](#), 2015, 162: 4183–4193
- 100 Dai P, Chen Z, Chen S, et al. Numerical experiments on reaction front propagation in n-heptane/air mixture with temperature gradient. [Proc Combust Inst](#), 2015, 35: 3045–3052
- 101 Yu H, Chen Z. End-gas autoignition and detonation development in a closed chamber. [Combust Flame](#), 2015, 162: 4102–4111
- 102 Gao Y, Liu Y, Ren Z, et al. A dynamic adaptive method for hybrid integration of stiff chemistry. [Combust Flame](#), 2015, 162: 287–295
- 103 Liu Y. Application of projective method in combustion simulation (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Bijing: Peking University, 2010 [刘洋. Projective方法在燃烧数值模拟中的应用. 硕士学位论文. 北京: 北京大学, 2010]
- 104 Eriksson K, Johnson C, Logg A. Explicit time-stepping for stiff ODEs. [SIAM J Sci Comput](#), 2004, 25: 1142–1157
- 105 Lam S H, Goussis D A. The CSP method for simplifying kinetics. [Int J Chem Kinet](#), 1994, 26: 461–486
- 106 Keck J C, Gillespie D. Rate-controlled partial-equilibrium method for treating reacting gas mixtures. [Combust Flame](#), 1971, 17: 237–241
- 107 Keck J C. Rate-controlled constrained-equilibrium theory of chemical reactions in complex systems. [Prog Energ Combust Sci](#), 1990, 16: 125–154
- 108 Ren Z, Pope S B. Species reconstruction using pre-image curves. [Proc Combust Inst](#), 2005, 30: 1293–1300
- 109 Ren Z, Pope S B, Vladimirska A, et al. The invariant constrained equilibrium edge preimage curve method for the dimension reduction of chemical kinetics. [J Chem Phys](#), 2006, 124: 114111

- 110 Gorban A N, Karlin I V. Method of invariant manifold for chemical kinetics. *Chem Eng Sci*, 2003, 58: 4751–4768
- 111 Al-Khateeb A N, Powers J M, Paolucci S, et al. One-dimensional slow invariant manifolds for spatially homogenous reactive systems. *J Chem Phys*, 2009, 131: 024118
- 112 Tonse S R, Moriarty N W, Frenklach M, et al. Computational economy improvements in PRISM. *Int J Chem Kinet*, 2003, 35: 438–452
- 113 Tonse S R, Day M S, Brown N J. Dynamic reduction of a CH<sub>4</sub>/air chemical mechanism appropriate for investigating vortex-flame interactions. *Int J Chem Kinet*, 2007, 39: 204–220
- 114 Pope S B. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using *in situ* adaptive tabulation. *Combust Theor Modell*, 1997, 1: 41–63
- 115 Yang B, Pope S B. Treating chemistry in combustion with detailed mechanisms—*In situ* adaptive tabulation in principal directions—Premixed combustion. *Combust Flame*, 1998, 112: 85–112
- 116 Singer M A, Pope S B. Exploiting ISAT to solve the reaction-diffusion equation. *Combust Theor Modell*, 2004, 8: 361–383
- 117 Singer M, Pope S, Najm H. Modeling unsteady reacting flow with operator splitting and ISAT. *Combust Flame*, 2006, 147: 150–162
- 118 Ren Z, Goldin G M, Hiremath V, et al. Reduced description of reactive flows with tabulation of chemistry. *Combust Theor Modell*, 2011, 15: 827–848
- 119 Rabitz H, Aliş Ö F, Shorter J, et al. Efficient input—Output model representations. *Comp Phys Commun*, 1999, 117: 11–20
- 120 Shorter J A, Ip P C, Rabitz H A. An efficient chemical kinetics solver using high dimensional model representation. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 7192–7198
- 121 Li G, Hu J, Wang S W, et al. Random sampling-high dimensional model representation (RS-HDMR) and orthogonality of its different order component functions. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 2474–2485
- 122 Li G, Rabitz H, Hu J, et al. Regularized random-sampling high dimensional model representation (RS-HDMR). *J Math Chem*, 2008, 43: 1207–1232
- 123 Turányi T. Application of repro-modelling for the reduction of combustion mechanisms. *Symposium (Int) Combust*, 1994, 25: 949–955
- 124 Büki A, Perger T, Turányi T, et al. Repro-modelling based generation of intrinsic low-dimensional manifolds. *J Math Chem*, 2002, 31: 345–362
- 125 Zhao Z L, Chen Z, Chen S Y. Correlations for the ignition delay times of hydrogen/air mixtures. *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 215–221
- 126 Zhao Z, Chen Z. HDMR correlations for the laminar burning velocity of premixed CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures. *Int J Hydrogen Energy* 2012, 31: 691–697
- 127 Zhao Z L. Application of HDMR method in combustion simulation with detailed chemistry (in Chinese). Dissertation for Bachelor Degree. Beijing: Peking University, 2010 [赵真龙. HDMR方法在涉及详细化学反应机理的燃烧数值模拟中的应用. 学士学位论文. 北京: 北京大学, 2010]

070006-16

## Numerical methods for complicated chemical mechanism involved in combustion simulation

GOU XiaoLong<sup>1</sup>, SUN WenTing<sup>2</sup> & CHEN Zheng<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> School of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

<sup>2</sup> School of Aerospace Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta 30332, USA;

<sup>3</sup> State Key Laboratory for Turbulence and Complex Systems, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Numerical simulation is helpful for understanding fundamental combustion processes such as ignition, flame propagation, flame instability, extinction, and turbulence/flame interaction, and for revealing the physical-chemical mechanisms involved in these processes. Therefore, numerical simulation becomes one of the most important research tools for developing alternative fuels and high-performance combustion engines. However, the broad range of temporal and spatial scales and the complicated chemical mechanism bring great challenge for combustion simulation. To achieve efficient and accurate combustion simulation, we need properly handle the stiffness and the large number of equations caused by complicated chemical mechanism. This work introduces the recent progress on this topic. Different methods for chemistry reduction and adaptive chemistry are introduced and these methods can efficiently reduce the number of equations that need to be solved in combustion simulation. Different methods for efficient integration and low-dimension/repro-modeling are introduced to deal with the stiffness induced by complicated chemical mechanism. To efficiently simulate the multi-scale combustion processes, we need develop and use different adaptive techniques for mesh, time-step, chemical mechanism and physical/chemical models.

**combustion simulation, chemical mechanism, chemistry reduction, stiff ordinary differential equations, adaptive method**

**PACS:** 02.30.Hq, 02.60.Cb, 82.33.Vx

**doi:** [10.1360/SSPMA2016-00385](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00385)