

Chemkin化学动力学分 析及应用(上)

老师姓名:白荣博







- ANSYS 解决方案 (Reacting flow)
- 基本理论
- Chemkin简介
- 算例:绝热火焰温度的计算



1 ANSYS 解决方案 (Reacting Flow)







1 ANSYS 解决方案 (Reacting Flow)





0-D, 1-D reactor models and flames, reactor networks, fully detailed fuel kinetics





•

燃烧化学



知识体系(Combustion)

燃烧理论 Turbulence 数值燃烧 Multiphase flow Thermodynamics 燃烧诊断 Boundary Layer theory Heat Transfer 1.Numerical Turbulent Combustion 2. Modeling of Droplet Evaporation and Combustion Viscous flow **3.Chemical Kinetics** Gasdynamics Numerical Heat transfer 4. Aerothermodynamics Computational Fluid Dynamics 5.Combustion Instability 6.Synthesis of Nanoparticles 7.Combustion of solid propellant Combustion theory Chemical Kinetics Statistical Physics Quantum Mechanics Physical Chemistry Quantum Chemistry







化学热力学

- 化学反应的方向
- 化学当量、燃空比
- 吉布斯自由能(G)

化学当量值是刚好完全燃烧一定量的燃料所需要的氧化剂的量

- 1) 贫燃料:提供的氧化剂超过了当量值;
- 2) 富燃烧:提供的氧化剂少于当量值;

 $C_xH_y + a(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow xCO_2 + (y/2)H_2O + 3.76aN_2$

a = x + y/4.

当量比:表示燃料-氧化剂混合物富、贫或化学当量。

 $\Phi = \frac{(A/F)_{\text{stoic}}}{(A/F)} = \frac{(F/A)}{(F/A)_{\text{stoic}}}$

等于1:化学当量下的混合物

大于1: 富燃料混合物

小于1: 贫燃料混合物





化学热力学

- 化学反应的方向
- 化学当量、燃空比 •
- 吉布斯自由能(G)

$$C_xH_y + a(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow xCO_2 + (y/2)H_2O + 3.76aN_2$$

a = x + y/4.

计算组分平衡的方法:平衡常数法

吉布斯自由能(G)代替熵作为重要的热力学参数

 $G \equiv H - TS$.

 $(\mathrm{d}G)_{T,P,m} \leq 0$

在平衡时, 吉布斯函数达到最小值, 熵达到最大值

 $(dG)_{T, P, m} = 0$

$$K_{p} = \exp\left(-\Delta G_{T}^{o}/R_{u}T\right) \qquad \Delta G_{T}^{o} \equiv \left(e\overline{g}_{f,E}^{o} + f\overline{g}_{f,F}^{o} + \dots - a\overline{g}_{f,A}^{o} - b\overline{g}_{f,B}^{o} - \dots\right)_{T}.$$

化学平衡常数和标准状
$$\left(P_{L}/P_{0}\right)^{e} \left(P_{L}/P_{0}\right)^{f} \text{ oto}$$

态吉布斯函数差的关系

$$K_{p} = \frac{\left(P_{\rm E}/P^{o}\right)^{e} \cdot \left(P_{\rm F}/P^{o}\right)^{f} \cdot \text{etc.}}{\left(P_{\rm A}/P^{o}\right)^{a} \cdot \left(P_{\rm B}/P^{o}\right)^{b} \cdot \text{etc.}}$$





化学动力学

- 化学反应的速度
- 总包反应、基元反应
- 碰撞理论、Arrhensius关系式



 $F + aOx \rightarrow bPr$.





•

٠

化学动力学

化学反应的速度



$\frac{\mathbf{d}[\mathbf{A}]}{\mathbf{d}} = -k_{\text{bimolec}}[\mathbf{A}][\mathbf{B}]$ 双分子反应的速率正比 于两种反应物的浓度 d*t* 总包反应、基元反应 碰撞理论、Arrhensius关系式 No. of collisions Probability that a d[A] A and B molecules $\left[\frac{\text{kmol of } A}{\text{No. of molecules of } A}\right]$ collision leads to Unit volume · unit time dt reaction $k(T) = pN_{AV}\sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi k_B T}{u}\right]^{1/2} \exp[-E_A/R_u T]$ 基于碰撞理论的双 分子反应常数







化学动力学

- 化学反应的速度
- 总包反应、基元反应
- 碰撞理论、Arrhensius关系式

双分子反应常数可以用经验的Arrhensius来表示

 $k(T) = AT^b \exp(-E_A/R_u T)$







- Chemkin 最早的版本始于1980. ٠ 由美国Sandia 实验室的Kee RJ 等 人编写。
- 后来由Reaction Design公司收购 ٠ 并继续开发。
- 2014年ANSYS收购, Reaction • Design_o
- 目前版本2020R1 ٠



Forte Forte 2019 R3 Forte Monitor 2019 R3 Forte Simulate 2019 R3 Forte Visualize 2019 R3





٠









功能

0-D, 1-D and 2-D approximations of industrial flow conditions







功能

Surface kinetics allows application to materials, catalysis



Rotating Disk CVD Reactor





功能

搭建一维反应网络系统





反应路径分析











17

应用场景

Process improvement, meet environmental regulations (e.g. emissions)

Refining and Chemical Production

Increase engine performance and emission reduction

Automotive



Academia

Improve combustion efficiency of gas turbines

Aerospace

Investigate surface chemistry to improve thin film production

Semiconductors and Materials

Improve efficiency of combustion processes for wide ranges of fuels

Courtesy of Siemens Westinghouse

Power Generation







应用场景







应用场景

Semiconductors and Materials



Chemical Vapor Deposition (CVD), Atomic Layer Deposition (ALD), Thin films and vapor coatings, Plasma processing

Oil and Gas



Hydrocracking Pyrolysis **Coal gasification** Exhaust Aftertreatment



Catalysts **Fuel injection** SCR

Refrigeration and Air Conditioning



Flammability studies

出品







内容

- 针对氢气、氧气、氮气的混合物在常压条件的绝热燃烧进行计算。
- 通过算例学习使用Chemkin计算氢气、氧气、氮气的混合物在定压条件下的绝热燃烧反应,并 计算最高火焰温度。
- 利用Continuations功能计算不同初温对绝热火焰温度的影响。

	$\Delta h_R (\text{kJ/kg}_{\text{fuel}})$	$\Delta h_R (\mathrm{kJ/kg_{mix}})$	$(O/F)_{\text{stoic}}^{a}(\text{kg/kg})$	$T_{ad,eq}(\mathbf{K})$
CH4 + air	-55,528	-3,066	17.11	2226
$H_2 + O_2$	-142,919	-15,880	8.0	3079
C(s) + air	-32,794	-2,645	11.4	2301

甲烷、氢气和固体碳在反应温度为298K时的燃烧特性



- 燃料的热值(heating value)定义为燃料在稳态的条件下完全燃烧产物的状态 返回到反应物的状态所放出的热量。
- 在孤立系统内(Q=0),燃料/空气混合物发生燃烧反应并放热。若该混合物(从规定的初始温度和压力下)经绝热定压过程达到化学平衡,该系统最终达到的温度称为定压绝热火焰温度。
- 燃料/空气混合物在定压绝热条件下燃烧 反应物在初态(如T=298K, P=1atm)的绝 对焓等于生成物在终态(T=Tad, P=1atm) 的绝对焓。



 $H_{\text{reac}}(T_i, P) = H_{\text{prod}}(T_{ad}, P)$



操作步骤

1)运行CHEMKIN,点击菜单Project>New,输入项目名称case01,点击确定。

Project Edit	View Utility Help	
	li 🖆 😂 🗑 🗙 🍃 🍕	· 28 🖂
Open Projects		
	New Project	22
	Please enter Project Name case01	
	OK Cancel	
	·	







操作步骤

2) 任务栏界面弹出反应器 Model选项卡,点击 Equilibrium图标,此时在窗口 栏的Diagram View窗口中将看 到新加入化学平衡反应器的模 型,最后点击窗口右下角黄色 的Update Project按钮。

	Miscellaneous	Closed 0-D Reactors	D 🖪 🛛	iagram View (case01)
	ĕ ∏ ₫ <u>}</u> €:			
]	Open 0-D Reactors	Flow Reactors		
	Flame Simulators	CVD Reactors		
	Shock Tube Reactors	LPCVD Reactors		
				Display Optio



Display Options	Print	Update Project



操作步骤

3) 此时左侧任务栏会自动切换 至Open Projects选项卡,双 en Projects case01 击Pre-Processing, 弹出Pre-Processing窗口。在Working - Equilibrium (C1) Dir一项中填入保存项目路径 Monitor Project Run ,如下图所示。然后点击New Chemistry Set按钮,设置化 学反应输入文件。

Diagram View Pre-Processing

Run Calculations Analyze Results

Che	minter Cat	Noohaniam V	iowor 📕 Mov	haniom Daramotor
Cne	emistry set	vo mechanism v	iewei 📔 Met	and in sin Parameters
	Working Dir	D:\case1		
	Working Dir	D:\case1		
	Working Dir Chemistry Se	D:\case1		
	Working Dir Chemistry Se	D:\case1	[]	
	Working Dir Chemistry Se	D:\case1	Edit	
	Working Dir Chemistry Se	D:\case1 t New Chemistry	Edit Chemistry	Run Pre-Proces:





操作步骤

4)在Short Name栏输入h2-air。

5)点击Gas-Phase Kinetics Files项右 端的Browse按钮,选择文件chem.inp, 点击Open/Create按钮即输入气相动力 学数据文件。

🔹 Select F	File to Read or Create	
Look <u>I</u> n:	: 📑 case1	
Cher	m.inp	





操作步骤

6)点击Thermodynamic Data File右端的Browse按钮。在 弹出的窗口中先点击右边目 录中的Mechanism Data,然 后点击左边therm.dat,点击 Open/Create按钮即输入热力 学数据文件。

Look In: 🗖 data
ModelFuelLibrary
🗋 grimech30_thermo.dat
🗋 grimech30_transport.dat
🗋 janaf_therm.dat
🗋 mixedcase_therm.dat
Species_library.dat
🗋 therm.dat
🗋 tran.dat

Short Name	h2-air		
Description			
Gas-Phase Kinetics File	D:\case1\chem.inp	52	2
Surface Kinetics File		5	\mathbb{Z}
Thermodynamics Data File	C:\Program Files\ANSYS Inc\v195\reaction\data\therm.dat	570	2
Gas Transport Data File		52	\mathbb{Z}



出品	
----	--

操作步骤

7)在Pre-Processing窗口后点击Save

As…按钮,在弹出的窗口中点击Save按

钮,以默认的文件名和路径保存,完成 后界面如图所示。

Working Dir	D:\case1					-	8 <u>7</u> 0
Chemistry Set	t D:\case1\h2-air	.cks				-	5,2
	New Chemistry Set	Edit Chemistry Set	Run Pre-Processor	View Results 💌	Hide Detail		





操作步骤

8) 在Pre-Processing窗口,点 击Run Pre-Processor按钮运行 预处理,窗口左下角信息提示 预处理成功。预处理的结果可 以在下拉式按钮View Results…中查看。

 Open Projects
 Models

 Cnemistry Set Opdated: D:\caseT\n2-air.cks

 Chemistry Set Updated: D:\caseT\h2-air.cks

 Pre-Processing Successful for D:\caseT\h2-air.cks run in D:\caseT





操作步骤

9) 双击Equilibrium (C1), 打开

C1_Equilibrium,右侧弹出 Reactor Physical Properties、Reactant Species、 Constrained Species三个选项卡。在Reactor Physical Properties中设置如下:

a) Problem Type中选择Constant Pressure Ehthalpy;

- b) 点击Temperature, 输入300, 单位K;
- c) 点击Pressure, 输入1, 单位atm;







操作步骤

10) 在组分组成的选项卡中设置:

- a) 点击Reactant Species选项卡;
- b) Unit Selection选择mole fraction;
- c) Species下拉式按钮中依次选择和输入:
 - H2, 2, 点击Add按钮;
 - 02, 1, 点击Add按钮;
 - N2, 3.76, 点击Add按钮。

Reactant 💾 🙀	
Unit Selection: mole fraction (or	mole) 🔻
Species Da	ta Add
Species	Reactant
N2	3.76
02	1.0
H2	2.0





操作步骤

11) 双击任务栏Continuations, 弹出Set Number of New Runs界面,设置计算数目为2,点击确定。







操作步骤

12) 在右侧窗口中点击step

3子菜单,设置Temperature 为400K,点击Add Input to New Run,完成New Runs #1 设置。

			-					
STEP 1. Select Para	meter Group	Reactor P	roperties		•			
STEP 2. Select Type	•	Constant Pressure Enthalpy		•				
STEP 3. Select Para	STEP 3. Select Parameter Temperature							
Temperature C1_Equilibrium 400 K Add Input to New Run Import Input to New Run								
Keyword Label	Reactor/S	tream	Material/Species	Data Value		Units		
Temperature	C1_Equilibriu	m -	-	400		К		





操作步骤

13) 点击窗口下方New Runs #2, 设置

Temperature值为500K。

	STEP 1. Select Parameter Group STEP 2. Select Type			Reactor Properties		•	
				Constant Pressure Enthalpy			
	STEP 3. Select Paran	neter	Tempera	ture		•	
		Temperature Add	e C1_Ec	uilibrium	500 K	•	
	New Run #1 New Run #	#2					
	Keyword Label	Reactor/S	tream	Material/Species	Data Value		Units
	Temperature C	C1_Equilibriu	m		500		К





操作步骤

14) 双击任务栏的Run calculations,在右侧 窗口中选择点击Begin选项。

消息栏提示模型运行成功。

Run Calculations (case01)
Model Parameter Study Uncertainty
Begin Display Detail
Open Projects Models
Start running Equilibrium (C-1)
Finish running Equilibrium (C1): success
Done running all jobs





操作步骤

15) 计算完成后, 弹出Analyze
Results窗口, 选择Next Step按钮
。 弹出Species/Variables选项卡
默认选择全部变量, 点击右下方
Process Solution Data按钮。

Solution to View	r Equilibrium (C1) 👻
Method of Analysis	
	O Plot Results Using Previous Settings
	Plot Results by Selecting New Settings

Data Select	ection Units of Measure									
Species/Variables										
	Top/Bottom N Values: Species All 10									
	Get all species data including all-zero data sets									
Filter selected species by mole fraction range:										
	Minimum 1.0E-8									
	Variable Names	Select Var								
temperat	ture									
pressure	9									
internal_	energy	<u> </u>								
enthalpy										
entropy	valuma									
specific_	volume									
Chanma	n louguet mach number									
H2										
H										
02										
	▼ Find Variab	le All Vars								
	Use Excel to post-process	rocess Solution Data								



操作步骤

16) 弹出ANSYS Chemkin-Pro Visualizer界 面,在Line Plot选项卡的X Variable栏目选 择Initial_ Temperature,在Y Variable栏 目选择Equilibrium_Temperature,点击下方 Creat Plot按钮,即得到反应器随初始温度 变化的反应平衡温度曲线。

H 67.					
Щніх	X Filter				
	X Variable	Initial_Temperature	•		
	Y Filter				
	Y Variables	Solution_No	•		
		Initial_Temperature	=		
		Equilibrium_Temperature			
		Initial_Pressure			
		Equilibrium_Pressure			
		Initial_Internal_energy			
		Equilibrium_Internal_energy			
		Initial_Enthalpy	-		





操作步骤 Equilibrium_Temperature 2,490 2,485 2,480 2,475 2,470 2,465 2,460 2,455 2,405 (V) eumperant 2,445 2,440 E 2,435 110 2,430 2,425 2,420 2,415 2,410 2,405 2,400 2,395 2,390 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 290 Initial_Temperature (K)





操作步骤



- 绝热燃烧温度随初始温度升高而升高,当初始温度达到400K时,绝热燃烧温度达到2440K
 ;当初始温度达到500K时,绝热燃烧温度达到2488K,基本呈线性变化的趋势。
- 在实际的反应系统中,由于热量损失、化学动力学及物质输运等影响,平衡温度一般都 会低于绝热燃烧温度。





大咖慧,顾名思义,汇集众多大咖智慧。 是由安世亚太打造的一个以设计、仿真、增材制造等领域技术 和行业专家为主的智慧学习平台。目前主要通过线上培训、研 讨等方式,由行业相关领域资深专家与学员们分享交流最新技 术和应用研究成果。

如有任何需求、建议,请关注订阅号(peraglobal),给我们留言



