

کاهش مکانیزم واکنش متان به کمک روش کمینه‌سازی خطای شبیه‌سازی

علی اسدی* استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه بزرگمهر قائنات، قائن، ایران، a_asadi@buqaen.ac.ir
جواد خادم دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران، jkhadem@birjand.ac.ir

چکیده

کاهش مکانیزم‌های بزرگ یکی از موضوعات مورد علاقه و ضروری در شبیه‌سازی فرایندهای احتراقی است. اهمیت این موضوع از آن جا است که کاهش مکانیزم‌های بزرگ منجر به کاهش زمان و هزینه در شبیه‌سازی‌های احتراقی می‌گردد. هدف اصلی در این پژوهش، کاهش مکانیزم ۱۳۵۹ مرحله‌ای اکسیداسیون متان به روش کمینه‌سازی خطای شبیه‌سازی است. در این روش، فرایند ساخت یک مکانیزم از گونه‌های مهم آغاز می‌شود. به طور عمده با اضافه شدن گونه‌ها که بر اساس نرمالیزه کردن جاکوبی مشخص می‌شوند، چندین مکانیزم پایدار تولید می‌شود. مدل احتراق با هر یک از این مکانیزم‌ها شبیه‌سازی شده و مکانیزمی که خطای کمتر از حد آستانه را تولید کند، انتخاب می‌شود. پارامتر مهم در بررسی دقت مکانیزم‌های کاهش، تأخیر زمان اشتعال است. نمودارهای رسم شده تأخیر زمان اشتعال در مدل راکتور همگن با استفاده از نرم افزار شبیه‌ساز احتراق کمکین نشان می‌دهند که مکانیزم‌های کاهش پیشنهاد شده با دقت خوبی با مکانیزم کامل مطابقت دارد. حداکثر خطا نسبت به مکانیزم کامل برای نتایج مکانیزم کاهش یافته‌ی ۱۰ مرحله‌ای در حدود ۱۲ درصد و برای نتایج مکانیزم‌های کاهش یافته‌ی ۱۰۰ و ۱۹۵ مرحله‌ای در حدود ۴ درصد می‌باشد. نتایج تأخیر زمان اشتعال در پژوهش حاضر مطابقت خوبی با نتایج عددی و آزمایشگاهی سایر محققین نیز دارد.

واژه‌های کلیدی: کمینه‌سازی خطای شبیه‌سازی، زمان تأخیر اشتعال، کاهش مکانیزم، گونه‌های مهم، مکانیزم واکنش.

Reduction of Methane Reaction Mechanism Using Simulation Error Minimization Method

A. Asadi Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Bozorgmehr University of Qaenat, Qaen, Iran
J. Khadem Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran

Abstract

Reduction of large mechanisms is one of the most interesting and necessary subjects in the simulation of combustion processes. The importance of this matter comes from the fact that the reduction of large mechanisms leads to the reduction of time and cost in combustion simulations. The main goal of this research is to reduce the 1359 step mechanism of methane oxidation by Simulation Error Minimization Method. In this method, the process of making a mechanism starts from important species. Several stable mechanisms are produced, mainly by adding species characterized by Jacobian normalization. The combustion model is simulated with each of these mechanisms and the mechanism that produces the error below the threshold is selected. An important parameter in checking the accuracy of reduction mechanisms is the ignition delay time. The graphs of the ignition delay time in the homogeneous reactor model using the CHEMKIN combustion Simulator software show that the proposed reduction mechanisms match the global mechanism with good accuracy. The maximum error compared to the global mechanism for the results of the 10-step reaction mechanism is around 12% and for the results of the 100 and 195-step reaction mechanisms is around 4%. The ignition delay time results in the present study are in good agreement with the numerical and experimental results of other researchers.

Keywords: Simulation Error Minimization, Ignition Delay Time, Mechanism Reduction, Important Species, Reaction Mechanism.

۱- مقدمه

حین احتراق متان رخ می‌دهد، حاصل شود. درک فرایند شیمیایی احتراق متان نیازمند آن است که فرایند به کمک یک مکانیزم شیمیایی دقیق توصیف شود. مکانیزم‌های متعددی در این خصوص در دسترس هستند. این مکانیزم‌ها به دما و فشار وابستگی دارند و هر یک در محدوده‌ی مشخصی از دما و فشار پاسخگوی شبیه‌سازی‌های احتراقی هستند.

مکانیزم‌های واکنش ممکن است شامل صدها یا هزاران واکنش از گونه‌های مختلف باشد. یکی از دلایل این که مکانیزم‌های واکنش تا این حد بزرگ هستند این است که پدیدآورندگان این مکانیزم‌ها می‌خواهند که مدل‌سازی احتراق به کمک این مکانیزم‌ها با دقت بالایی انجام شود.

با توجه به افزایش تقاضای جهانی انرژی و نگرانی‌های زیست محیطی، جستجو برای منابع انرژی پاک و پایدار به یک چالش بزرگ تبدیل شده است [۱ و ۲]. گاز طبیعی که جزء اصلی آن متان است، به دلیل انتشار کربن و گوگرد کم و ذخایر فراوان به عنوان جایگزین امیدوارکننده‌ای برای سوخت‌های معمولی شناخته شده است. یکی از عوامل مهم در انتشار آلاینده‌های زیست محیطی پارامترهای موثر در احتراق متان است [۳ و ۴].

برای به دست آوردن اطلاعات کاملی از احتراق متان و میزان انتشار آلاینده‌ها نیاز است تا دانش جامعی نسبت به فرایند شیمیایی که

* نویسنده‌گان مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: a_asadi@buqaen.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۵/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۹/۱۲

هر چند که مکانیزم واکنش شامل گونه‌ها و واکنش‌های کم اهمیت باشد.

اما نکته‌ی مهم آن است که استفاده از مکانیزم‌های واکنش بزرگ در شبیه‌سازی فرایندهای احتراقی و روش‌های حل عددی جریان‌های واکنشی و احتراقی مستلزم صرف زمان و هزینه‌ی زیادی است. بنابراین نیاز است تا مکانیزم‌های واکنش کاهش یافته و از لحاظ واکنش‌ها و گونه‌ها کوچک‌تر شوند. به طوری که در عین حال این که مکانیزم، کاهش یافته، از دقت بالایی در شبیه‌سازی‌های احتراقی برخوردار باشد. اولین بار تورانی [۵] به طور منظم و سیستمی به ارائه‌ی روشی برای کاهش مکانیزم‌های واکنش پرداخت و در ادامه نیز محققان دیگری چندین روش برای این موضوع ارائه کردند [۶-۸]. نکته‌ی مهم و ابتدایی در همه‌ی روش‌های کاهش مکانیزم این است که گونه‌های حاضر در واکنش از اهمیت یکسانی برخوردار نیستند. با استفاده از این روش‌ها، گونه‌های اضافی یا کم اهمیت با همه‌ی واکنش‌هایشان حذف می‌شوند به طوری که انحراف نتایج از مکانیزم کامل کم باشد.

یکی از پارامترهای مهم و کلیدی در بررسی دقت مکانیزم‌های کاهش یافته، زمان تأخیر اشتعال است. بنابراین پس از انجام فرایند کاهش مکانیزم، شبیه‌سازی نمودارهای زمان تأخیر اشتعال و کسر مولی گونه‌های مختلف انجام می‌شود تا مشخص گردد که تا چه حد مکانیزم کاهش یافته بر مکانیزم کاملاً منطبق است [۹].

کاستلانی و همکاران [۱۰] یک مکانیزم واکنش برای احتراق متان ارائه کردند. در این پژوهش که به روش الگوریتم ژنتیک انجام شده است، پس از استخراج مکانیزم، بررسی آن بر روی یک شعله‌ی آشفته کاملاً پیش‌آمیخته با چرخش انجام گردید. مدل شعله‌ی ضخیم شده‌ی مصنوعی برای امکان گسسته‌سازی شعله در یک شبکه‌ی شبیه‌سازی گردابی در نظر گرفته شد. نتایج عددی تطابق خوبی را با اندازه‌گیری‌های تجربی نشان دادند.

تکامل شعله‌ی کروی مخلوط متان/هوا/رقیق‌کننده در یک محفظه‌ی استوانه‌ای با تنظیم نسبت‌های هم‌ارزی مختلف و کسر حجمی رقیق‌کننده توسط ژونگ و همکاران [۱۱] بررسی گردید. در این پژوهش رابطه‌ی فشار احتراق با پارامترهای شیمیایی بررسی گردید. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل حساسیت سرعت سوختن لایه‌ی نشان می‌دهد که برای افزایش دقت، ساده‌سازی مکانیزم‌های مخلوط‌های غنی از CH_4 و CH_4 فقیر باید متفاوت باشد. علاوه بر این، انتشار حرارتی و ضخامت شعله به ترتیب به مسیرهای شیمیایی مرتبط با رادیکال‌های OH و H حساس هستند. بنابراین، اثرات شیمیایی H_2O/CO_2 با تأثیر بر تولید رادیکال‌های H و OH، تأثیرات ناپایداری‌های انتشار حرارتی را بر روی شعله‌های متان تضعیف می‌کند. همچنین اثر شیمیایی H_2O می‌تواند به دلیل بهبود حساسیت شعله، تقعر شعله را کاهش دهد.

کاما و همکاران [۱۲] به توسعه‌ی یک مکانیزم برای شبیه‌سازی احتراق متان با تمرکز بر زمان تأخیر اشتعال، سرعت شعله لایه‌ی و شعله‌های شبیه‌سازی شده‌ی دو بعدی به منظور کاهش زمان محاسباتی پرداختند. در پژوهش آن‌ها ۱۰ مکانیزم واکنش کاهش یافته برای احتراق متان مورد ارزیابی قرار گرفت که تنها یکی از آن‌ها استانداردهای دقت مورد نیاز را برآورده کرد. با این حال، این مکانیزم هنگام شبیه‌سازی یک شعله‌ی پیش‌آمیخته‌ی دو بعدی در مقیاس

میکرو، از نظر محاسباتی بسیار فشرده عمل کرد. بررسی اعتبار این مکانیزم از طریق مقایسه با یک مدل معیار تأیید شد و نتایج نسبتاً رضایت‌بخشی را در سرعت شعله‌ی یک بعدی و مدل‌سازی شعله‌ی پیش‌آمیخته‌ی دو بعدی نشان داد.

یک تکنیک تجزیه و تحلیل حساسیت موضعی برای تولید مدل‌های واکنش جدید برای احتراق متان توسط لیو و همکاران [۱۳] استفاده شد. برای این منظور حساسیت متغیرهای ترموشیمیایی با توجه به سرعت واکنش‌ها محاسبه گردید. علاوه بر آن حساسیت‌های مدل‌سازی شده برای احتراق خودکار متان در فشارهای اتمسفر و بالاتر با مجموعه‌های مختلف دماهای اولیه و نسبت‌های هم‌ارزی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که مدل‌های پیشنهادی، فرایند احتراق را با دقت قابل قبولی پیش‌بینی می‌کند.

چهار مکانیزم واکنش برای احتراق متان که به منظور بررسی ویژگی‌های انتشار آلاینده یک دیگ بخار گازی استفاده می‌شود، توسط ژائو و همکاران [۱۴] پیشنهاد گردید. سرعت سوختن لایه‌ی و زمان تأخیر اشتعال مکانیزم کامل و چهار مکانیزم کاهش یافته مقایسه گردید و مکانیزم کاهش یافته‌ی سان دیگو به عنوان مکانیزم بهینه با استفاده از تجزیه و تحلیل خطای نسبی و انحراف استاندارد شناسایی شد. نتایج نشان داد که مکانیزم احتراق پیشنهادی برای بهبود کارایی محاسبات عددی مفید است.

هاکیموو و همکاران [۱۵] به مطالعه‌ی آزمایشگاهی سنتیک شیمیایی دی بوتیل اتر در موتورهای احتراق تراکمی پرداختند. آن‌ها زمان تأخیر اشتعال را در سه حوزه‌ی موتور تراکمی سریع در دمای ۵۵۰ تا ۶۵۰ کلوین، لوله‌ی شوک در دمای ۹۰۰ تا ۱۳۰۰ کلوین و لوله‌ی شوک در دمای ۱۱۰۰ تا ۱۴۰۰ کلوین مطالعه کردند. نتایج نشان داد که برای بهبود پیش‌بینی نتایج احتراق، سنتیک دی بوتیل اتر نیاز به بازبینی دارد.

ونگ و همکاران [۱۶] به ارائه‌ی شش مکانیزم کاهش یافته برای متان پرداختند. آن‌ها نتایج نمودارهای زمان تأخیر اشتعال و سرعت سوختن لایه‌ی را در محدوده وسیعی از فشار و نسبت هم‌ارزی با داده‌های تجربی موجود مقایسه کردند. هدف آن‌ها از این پژوهش به دست آوردن اطلاعاتی برای انتخاب مکانیزمی با عملکرد مناسب برای حصول نتایجی دقیق بود. همچنین آن‌ها تلاش داشتند تا در وقت و هزینه صرفه‌جویی گردد. بررسی نتایج آن‌ها گویای آن است که مکانیزم‌های کاهش یافته در محدوده‌ی کمتری برای پیش‌بینی زمان‌های تأخیر اشتعال قابل اجرا هستند، اما در محاسبه‌ی سرعت سوختن لایه‌ی و انتشار آلاینده‌ی NOx دقت بالاتری را ارائه می‌کنند.

ارزیابی مدل آشفته‌گی در حالت یک بعدی به عنوان جایگزینی برای شبیه‌سازی عددی مستقیم شعله‌ی آشفته انجام شد [۱۷]. مدل آشفته‌گی یک بعدی به منظور انتشار آزاد شعله‌ی متان/هوا در وضعیت پیش مخلوط شده انجام و نتایج آن با شبیه‌سازی عددی مستقیم مقایسه گردید. در این دو شبیه‌سازی یعنی مدل آشفته‌گی یک بعدی و شبیه‌سازی عددی مستقیم از مکانیزم شیمیایی واکنش ۲۱ گونه‌ای برای احتراق متان استفاده گردید. نتایج نشان داد که برای اکثر ویژگی‌های شعله، مدل آشفته‌گی یک بعدی مطابقت خوبی با نتایج شبیه‌سازی عددی مستقیم دارد. همچنین نتایج این پژوهش نشان داد که مدل آشفته‌گی یک بعدی قادر است در کاهش مکانیزم‌های واکنش

شبیه‌سازی فرایندهای احتراقی باشند. از این رو در این پژوهش به کاهش مکانیزم اکسیداسیون متان که دارای ۱۳۵۹ واکنش و ۲۳۰ گونه از ۶ عنصر است، پرداخته شد و نتایج مکانیزم‌های کاهش یافته با نتایج مکانیزم کامل مقایسه گردید.

۲- روش کمینه‌سازی خطای شبیه‌سازی

خطای نسبی بر انحراف نسبی غلظت‌های کوچک تأکید دارد، در حالی که خطای مطلق به تغییرات غلظت‌های بزرگ حساس است. برای کاربردی کردن این موضوع می‌توان از یک تابع خطای ترکیبی استفاده کرد. با توجه به آن چه که مورد نیاز مسئله است، خطاها در چندین زمان محاسبه می‌شوند و می‌توانند به صورت لگاریتمی یا خطی در زمان‌های با فاصله‌ی مساوی توزیع شوند. خطای موضعی گونه‌ی مهم i در زمان t_j توسط $\delta_i(t_j)$ نشان داده می‌شود و توسط تابع خطای زیر مشخص می‌شود [۲۳]:

$$\delta_i(t_j) = 2 \frac{c_i^{red}(t_j) - c_i^{full}(t_j)}{c_i^{full}(t_j) + c_{i,MAX}^{full}} \quad (1)$$

$$\approx \begin{cases} \frac{c_i^{red}(t_j) - c_i^{full}(t_j)}{c_i^{full}(t_j)} & \text{if } c_i^{full}(t_j) \approx c_{i,MAX}^{full} \\ \frac{c_i^{red}(t_j) - c_i^{full}(t_j)}{c_{i,MAX}^{full}/2} & \text{if } c_i^{full}(t_j) \ll c_{i,MAX}^{full} \end{cases}$$

که $c_i^{full}(t_j)$ و $c_i^{red}(t_j)$ غلظت‌های گونه‌ی i در زمان t_j هستند و به ترتیب توسط مکانیزم‌های کامل و کاهش‌ی محاسبه می‌شوند. $c_{i,MAX}^{full}$ که بیشترین مقدار غلظت گونه‌ی i مطابق با مکانیزم کامل در زمان‌های منتخب است، به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$c_{i,MAX}^{full} = \max_j c_i^{full}(t_j) \quad (2)$$

این تابع خطای ترکیبی این اطمینان را می‌دهد که خطای نسبی در غلظت‌های نزدیک به حداکثر، بررسی می‌شود. اما اهمیت آن برای غلظت‌هایی که بسیار کمتر از حداکثر هستند، پایین‌تر می‌باشد و به عنوان خطای مطلق محاسبه شده عمل می‌کند. بیشینه‌ی خطای کلی (δ_{MAX}) بر اساس بیشترین میزان خطاهای گونه‌های مهم $(\delta_{i,MAX})$ ، به فرم معادلات زیر تعریف می‌شود:

$$\delta_{i,MAX} = \max_j |\delta_i(t_j)| \quad (3)$$

$$\delta_{MAX} = \max_i \delta_{i,MAX} \quad (4)$$

خطا (δ_{RMS}) با استفاده از مجذور مربع خطاهای گونه‌های مهم بدست می‌آید:

$$\delta_{i,RMS} = \left(n_i^{-1} \sum_j \delta_i(t_j)^2 \right)^{1/2} \quad (5)$$

$$\delta_{RMS} = \left(n_{imp}^{-1} \sum_i \delta_{i,RMS}^2 \right)^{1/2} \quad (6)$$

که n_i تعداد نقاط زمانی و n_{imp} تعداد گونه‌های مهم است. خطای اندازه‌گیری δ_{MAX} و δ_{RMS} به حداکثر و میانگین انحرافات نسبی بین نتایج بدست آمده از مکانیزم کاهش‌ی و مکانیزم کامل اشاره دارند. اولین مرحله‌ی انجام شبیه‌سازی، با به کارگیری مکانیزم کامل آغاز می‌شود. مجموعه‌های غلظت و ماتریس‌های جاکوبی نرمالیزه شده‌ی متعلق به چندین نقطه‌ی منتخب ذخیره می‌شوند و فرایند کاهش مکانیزم در همه‌ی این زمان‌ها یا نقاط مکانی صورت خواهد گرفت. در ابتدا گونه‌های منتخب گونه‌های مهم هستند.

شیمیایی مورد استفاده قرار بگیرد.

در ادامه‌ی پژوهش قبلی [۱۷]، سو و همکاران [۱۸] یک مکانیزم شیمیایی واکنش ۱۲ گونه‌ای برای شبیه‌سازی شعله‌ی آشفته‌ی متان که دارای سرعت بالایی است، پیشنهاد دادند. روش آن‌ها برای کاهش مکانیزم، نظریه‌ی گراف رابطه‌ی مستقیم و همچنین الگوریتم‌های آنالیز حساسیت بود. بررسی ویژگی‌های احتراق شامل زمان تأخیر اشتعال، سرعت شعله‌ی لایه‌ای و همچنین زمان اشتعال/خاموشی در راکتور کاملاً آمیخته از نتایج آن‌ها بود. اگر چه مکانیزم کاهش یافته‌ی پیشنهاد شده‌ی آن‌ها دارای دقت خوبی بود، اما در گستره‌ی دما و فشار مشخصی کاربرد دارد.

تجزیه و تحلیل ترکیب‌های پیشران موشک متان/اکسیژن و ارائه‌ی یک مکانیزم واکنش کاهش یافته توسط لیبراتور و همکاران [۱۹] انجام شد. اگر چه مکانیزم‌های شیمیایی دقیق متعددی برای اکسیداسیون متان/هوا وجود دارد، اما اکثر آن‌ها قادر نیستند تا شبیه‌سازی مسیرهای واکنش احتراق با فشار بالا، به عنوان نمونه‌ای از موتور موشک مایع، را انجام دهند. به علاوه زمانی که شبیه‌سازی‌های محاسباتی دینامیک سیالات در اندازه بزرگ انجام می‌شوند، مکانیزم‌های واکنش دقیق، زمان زیادی صرف می‌کنند. نتایج این پژوهش نشان داد که مکانیزم پیشنهاد شده در گستره‌ی خاصی از دما و فشار از دقت خوبی برخوردار است.

نظریه‌ی محاسباتی اختلال نامنظم نیز به عنوان پایه و اساسی برای ارائه‌ی الگوریتم‌های بهینه‌سازی برای کاهش مکانیزم‌ها قرار گرفته است. به کمک این روش یک مکانیزم ۱۶ گونه‌ای به منظور شبیه‌سازی احتراق مخلوط متان/اکسیژن در محدوده‌ی فشار بالا، که نمونه‌ای از شرایط کاری موتور موشک مایع است، ارائه گردید. توانایی مکانیزم ۱۶ گونه‌ای در پیش‌بینی زمان تأخیر اشتعال در مقایسه با نتایج مکانیزم کامل کافی نیست، اما نتایج قابل قبول است [۲۰].

در پژوهشی برای بهبود سرعت سوختن لایه‌ای آمونیاک، از ترکیب آمونیاک با متان به عنوان یک استراتژی کارآمد یاد شده است [۲۱]. در این پژوهش یک مکانیزم کاهش یافته برای احتراق متان/آمونیاک دارای ۳۱ گونه و ۱۳۱ واکنش پیشنهاد گردید. انتشار CO و NO به همراه توان الکتریکی خروجی و همچنین بهره‌وری انرژی سیستم فوتولتایی میکروحرارتی بررسی شد. نتایج حاکی از آن است که تغییر مواد ریز احتراق تأثیر کمی بر توان الکتریکی خروجی، انتشار آلاینده‌ی NO و کارایی انرژی دارد.

پی‌رو و همکاران [۲۲] به بررسی زمان تأخیر اشتعال گاز طبیعی در فشار و دمایی برابر با شرایط محفظه‌ی رانش موشک پرداختند. آن‌ها برای نشان دادن ناخالصی‌هایی که به صورت طبیعی در گاز طبیعی یافت می‌شود، هیدروکربن‌های مرتبه‌ی بالاتر C_2H_6 ، C_3H_8 ، C_4H_{10} و C_4H_{10} را در مخلوط در نظر گرفتند. آزمایش‌های آن‌ها در یک لوله‌ی شوک با فشار بالا و مقایسه با مخلوط‌های اکسی متان انجام شد. هدف آزمایش‌ها نشان دادن تأثیر ناخالصی بر روی ویژگی‌های احتراق بود. نتایج آن‌ها به درک بهتر احتراق گاز طبیعی در محدوده‌ی فشارهای بالا کمک می‌کند و مدل‌های مکانیزم شیمیایی را بهبود می‌بخشد.

بنابراین با مطالعه‌ی پژوهش‌های گذشته به ضرورت کاهش مکانیزم‌های بزرگ پی برده می‌شود. از طرفی مکانیزم‌های کاهش یافته بایستی در محدوده‌ی وسیعی از دما و فشار با دقت بالایی قادر به

چندین مجموعه‌ی مکمل با پیوندهای قوی مشابه، می‌توانند به گروه گونه‌های منتخب پیوند داده شوند. لذا منطقی است که سعی شود تا برای اکثر آن‌ها روشی بهینه جهت کاهش خطای شبیه‌سازی پیدا کنیم. فرایند ساخت مکانیزم تا سطح عمق m انجام می‌شود و به این معناست که تولید m مجموعه‌ی گونه، از طریق افزودن هر مجموعه‌ی مکمل، یک به یک، از اولین رتبه تا رتبه‌ی m ، به گروه جاری گونه‌های منتخب گسترش می‌یابد. این فرایند با استفاده از اطلاعات در هر زمان واکنش k تکرار می‌شود. بنابراین تعداد مجموعه‌های گسترش یافته‌ی حاصله‌ی گونه‌ها در بیشترین تعداد، $m \times n_i$ است که n_i تعداد زمان‌ها است. با توجه به این که برخی از این مجموعه‌ها می‌توانند یکسان باشند، این تعداد می‌تواند کمتر از این نیز باشد. بنابراین مکانیزم‌های کاهش با تعیین حد آستانه‌ی خطا تشکیل می‌شوند.

۳- نتایج

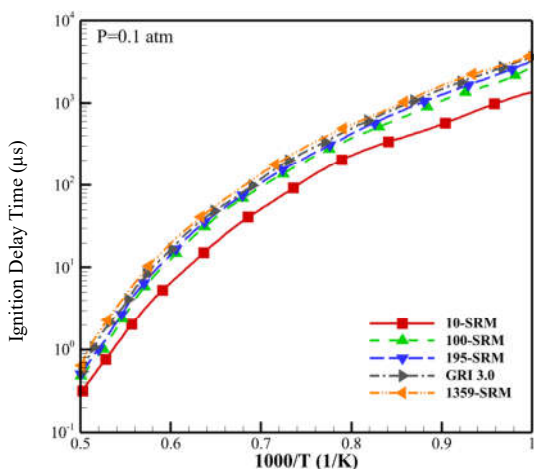
در این پژوهش سه مکانیزم به روش کمینه‌سازی خطای شبیه‌سازی از مکانیزم کامل اکسیداسیون متان کاهش یافت. مکانیزم کامل دارای ۱۳۵۹ واکنش^۱ و ۲۳۰ گونه از ۶ عنصر است. دو مکانیزم کاهش یافته به ترتیب دارای ۱۹۵ واکنش^۲ و ۱۰۰ واکنش^۳ شامل ۳۳ گونه از ۶ عنصر می‌باشد. مکانیزم کاهش یافته‌ی سوم دارای ۱۰ واکنش^۴ و ۱۳ گونه از ۳ عنصر است. نتایج با مکانیزم^۵ GRI 3.0 که دارای ۳۲۵ واکنش و ۵۳ گونه از ۵ عنصر است نیز مقایسه گردید. برای مقایسه‌ی مکانیزم‌های کاهش یافته در شبیه‌سازی‌های احتراقی، شبیه‌سازی در مدل راکتور همگن نرم افزار شبیه‌ساز احتراق CHEMKIN انجام شد.

شکل‌های ۱ تا ۴ منحنی‌های تأخیر زمان اشتعال ترسیم شده با استفاده از مکانیزم کامل، سه مکانیزم کاهش یافته و مکانیزم GRI 3.0 بر حسب دما را نشان می‌دهد. فشار اولیه در این شکل‌ها به ترتیب ۰.۱، ۱، ۱۰ و ۱۰۰ اتمسفر است. نتایج شکل ۴ با نتایج مراجع [۲۲، ۲۴ و ۲۵] نیز مقایسه گردیده است. همانطور که پیداست افزایش دما منجر به کاهش زمان تأخیر اشتعال می‌گردد. افزایش دما منجر به افزایش شکست زنجیره‌ی بین اتم‌ها شده و در نتیجه مقدار رادیکال‌های فعال H و OH افزایش می‌یابد. افزایش رادیکال‌های H و OH شدت انجام واکنش‌ها را افزایش داده که منجر به افزایش شدت واکنش کامل می‌گردد و بنابراین زمان تأخیر اشتعال کاهش می‌یابد. افزایش فشار نیز به طریق مشابه و با افزایش شدت واکنش‌ها منجر به کاهش زمان تأخیر اشتعال می‌گردد.

مقایسه‌ی شکل‌های ۱ تا ۴ نشان می‌دهد که منحنی‌های زمان تأخیر اشتعال رسم شده با استفاده از مکانیزم‌های کاهش یافته‌ی ۱۹۵

و ۱۰۰ مرحله‌ای با دقت خوبی بر منحنی‌های رسم شده با استفاده از مکانیزم‌های کامل و GRI 3.0 مطابقت دارد که نشان از دقت بالای روش کاهش مکانیزم ارائه شده در پژوهش حاضر دارد. مکانیزم ۱۰ مرحله‌ای در هر سه فشار اولیه مقدار زمان تأخیر اشتعال را کمتر از مکانیزم کامل پیش‌بینی می‌کند. اما روند تغییرات آن مشابه سایر مکانیزم‌ها است. علت اختلاف کمی که میان نتایج مکانیزم ۱۰ مرحله‌ای و سایر مکانیزم‌ها وجود دارد، حذف گونه‌ها و واکنش‌ها با اولویت اهمیت کمتر از مکانیزم کامل است. مقایسه‌ی نتایج زمان تأخیر اشتعال در شکل ۴ با نتایج آزمایشگاهی [۲۲] و عددی [۲۴ و ۲۵] سایر محققین نیز تطابق خوبی را نشان می‌دهد و تایید می‌کند که مکانیزم‌های کاهش یافته‌ی پژوهش حاضر از دقت بسیار خوبی برخوردار است.

شکل ۵ منحنی‌های دمای رسم شده به کمک مکانیزم‌های مورد مطالعه بر حسب زمان را نشان می‌دهد. دو نکته در نمودارهای این شکل حائز اهمیت است. اول این که مقدار بیشینه‌ی دمای پیش‌بینی شده با استفاده از مکانیزم‌های ۱۹۵ و ۱۰۰ مرحله‌ای با دقت خوبی با مقدار بیشینه‌ی دمای پیش‌بینی شده با استفاده از مکانیزم‌های کامل و GRI 3.0 مطابقت دارد. اما مکانیزم ۱۰ مرحله‌ای مقدار بیشینه‌ی دما را تا حدی کمتر پیش‌بینی می‌کند. این در حالی است که روند تغییرات دما بر حسب زمان مشابه نتایج سایر مکانیزم‌ها است. علت اختلاف همانطور که پیش‌تر گفته شد مربوط به حذف گونه‌ها و واکنش‌ها با اولویت اهمیت کمتر از مکانیزم کامل است. به عبارتی حذف برخی گونه‌ها از جمله هیدروکربن‌های اشباع نشده از مکانیزم واکنش کامل باعث کاهش شدت واکنش‌ها و در نتیجه کاهش بیشینه‌ی دما می‌شود.



شکل ۱- منحنی زمان تأخیر اشتعال ترسیم شده با استفاده از مکانیزم‌های کامل و کاهش یافته

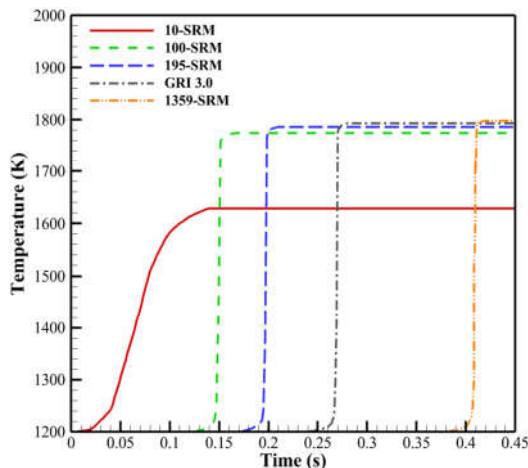
^۱ 1359-Step Reaction Mechanism (1395-SRM)

^۲ 195-Step Reaction Mechanism (195-SRM)

^۳ 100-Step Reaction Mechanism (100-SRM)

^۴ 10-Step Reaction Mechanism (10-SRM)

^۵ مکانیزم GRI 3.0 یک مکانیزم بهینه‌سازی شده برای مدل‌سازی احتراق متان، تشکیل NOx و سنتیک سوختن مجدد است. این نسخه جایگزین نسخه‌ی GRI 2.11 بوده و نسبت به نسخه‌ی قبلی بروز رسانی و بهینه‌سازی شده است. فرایند بهینه‌سازی برای ارائه‌ی سنتیک پایه صدا طراحی شده است و قابلیت مناسب پیش‌بینی مدل‌سازی احتراق متان را ارائه می‌کند.



شکل ۱- منحنی دمای ترسیم شده با استفاده از مکانیزم‌های کامل و کاهش یافته

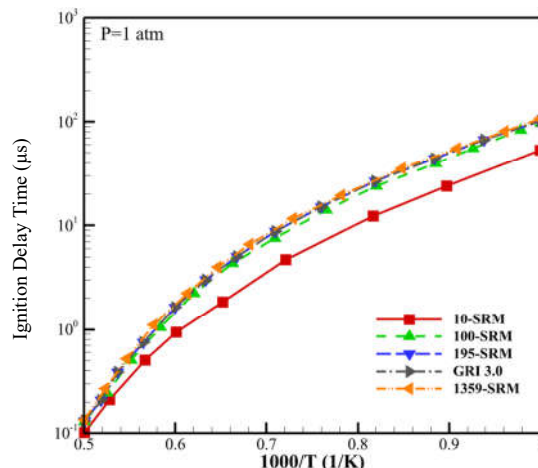
نکته‌ی بعدی که از اهمیت بیشتری نیز برخوردار است، کاهش زمان رسیدن دما به مقدار بیشینه‌ی خود با کاهش واکنش‌ها و گونه‌های مکانیزم واکنش است. همانطور که در نتایج شکل ۵ مشاهده می‌شود، زمان رسیدن دما به مقدار بیشینه‌ی خود در منحنی مربوط به مکانیزم کامل بیشتر از زمان رسیدن دما به مقدار بیشینه‌ی خود در منحنی مربوط به مکانیزم GRI 3.0 است. به همین ترتیب هر چه قدر که تعداد واکنش‌ها و گونه‌های مکانیزم کمتر باشد، یا به عبارتی مکانیزم کوچکتر باشد، زمان رسیدن به دمای بیشینه کمتر است. این به مفهوم آن است که هر چه قدر مکانیزم واکنش کوچکتر باشد، سرعت شبیه‌سازی کمتر خواهد بود و این هدف اصلی از کوچک سازی یا کاهش مکانیزم‌ها است.

اگر چه مقدار کمی انحراف میان نتایج مکانیزم ۱۰ مرحله‌ای و سایر مکانیزم‌ها وجود دارد، اما سرعت شبیه‌سازی به کمک این مکانیزم کمتر از سایر مکانیزم‌ها است و از این جهت ارزشمند است.

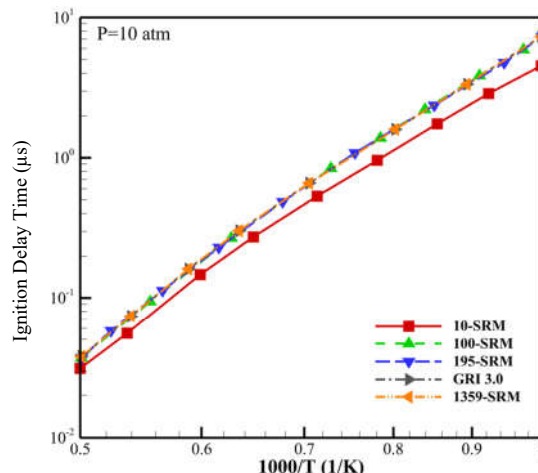
شکل‌های ۶ و ۷ منحنی کسر مولی گونه‌های H و OH بر حسب زمان را نشان می‌دهند. هر یک از منحنی‌ها دارای یک مقدار بیشینه است. به عبارتی مقدار اولیه‌ی این گونه‌ها، که از گونه‌های مهم و رادیکال‌های فعال در احتراق به شمار می‌آیند، صفر است و با شروع احتراق به مقدار بیشینه‌ی خود رسیده و سپس تا مقدار نهایی خود مصرف می‌شوند.

نکته‌ی قابل توجه در این جا آن است که زمان رسیدن کسر مولی این گونه‌ها به مقدار بیشینه‌ی خود تقریباً با زمان رسیدن دما به مقدار بیشینه‌ی خود برابر است و این نشان می‌دهد که در یک رابطه‌ی دو طرفه، افزایش رادیکال‌های فعال H و OH منجر به افزایش دما شده و از طرف دیگر افزایش دما منجر به افزایش تولید گونه‌های H و OH می‌گردد.

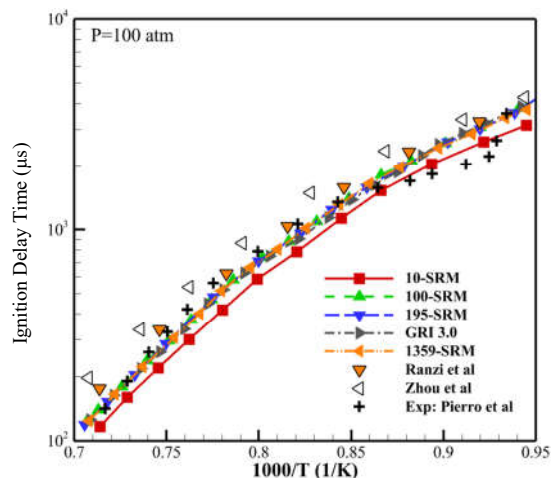
همچنین نتایج شکل‌های ۶ و ۷ نشان می‌دهد که مقدار بیشینه‌ی کسر مولی گونه‌های H و OH به دست آمده با مکانیزم‌های کاهش یافته با دقت خوبی با مقدار حاصل شده از مکانیزم کامل مطابقت دارد که این موضوع نیز دقت بالا و عملکرد مناسب روش کاهش مکانیزم ارائه شده در پژوهش حاضر را نشان می‌دهد.



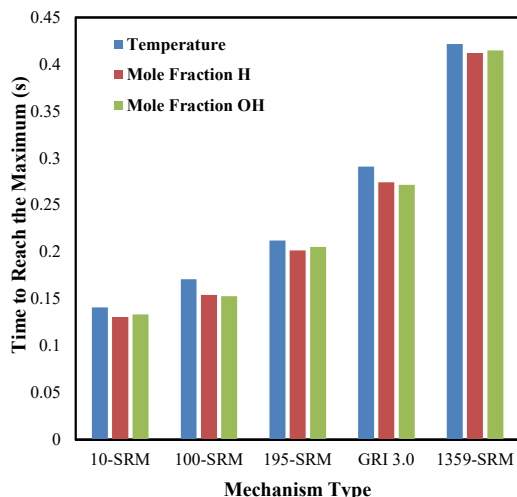
شکل ۲- منحنی زمان تأخیر اشتعال ترسیم شده با استفاده از مکانیزم‌های کامل و کاهش یافته



شکل ۳- منحنی زمان تأخیر اشتعال ترسیم شده با استفاده از مکانیزم‌های کامل و کاهش یافته



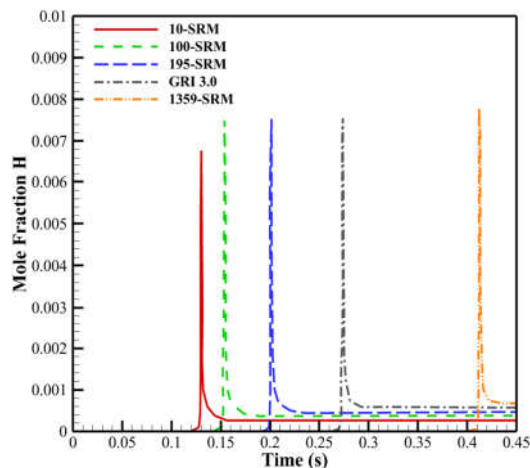
شکل ۴- منحنی زمان تأخیر اشتعال ترسیم شده با استفاده از مکانیزم‌های کامل و کاهش یافته



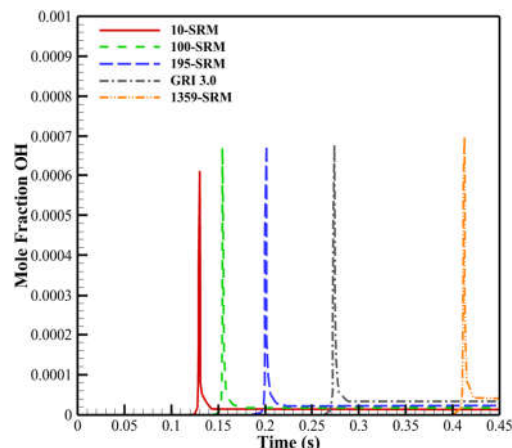
شکل ۸- نمودار ستونی زمان رسیدن به بیشینه‌ی دما و کسر مولی گونه‌های H و OH

برای بررسی بهتر و دقیق‌تر نتایج، مقدار خطای نتایج شبیه‌سازی با استفاده از مکانیزم‌های مختلف در شکل ۹ نشان داده شده است. این خطا در واقع بیانگر اختلاف نسبی میان مقادیر بیشینه‌ی دما و کسر مولی گونه‌های H و OH در نتایج شبیه‌سازی با استفاده از مکانیزم‌های کاهش یافته و مکانیزم کامل است.

همانطور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، مقدار خطای شبیه‌سازی در مکانیزم‌های ۱۹۵ و ۱۰۰ مرحله‌ای در حدود کمتر از ۴ درصد است. مکانیزم GRI 3.0 نیز اختلاف نسبی در حدود کمتر از ۴ درصد با مکانیزم کامل دارد. اختلاف میان نتایج مکانیزم ۱۰ مرحله‌ای با مکانیزم کامل به طور میانگین در حدود ۱۲ درصد می‌باشد. این مقدار اگر چه نسبت به خطای سایر مکانیزم‌های کاهش یافته بیشتر است، اما بسیار ارزشمند است زیرا این مکانیزم شامل فقط ۱۰ مرحله یا واکنش است و می‌تواند در شبیه‌سازی‌های احتراقی با معادلات سنگین و زمان بر مورد استفاده قرار گیرد. این مکانیزم از دیدگاه آموزشی نیز با اهمیت است. مکانیزم ۱۰ مرحله‌ای اکسیداسیون متان در جدول ۱ نشان داده شده است.

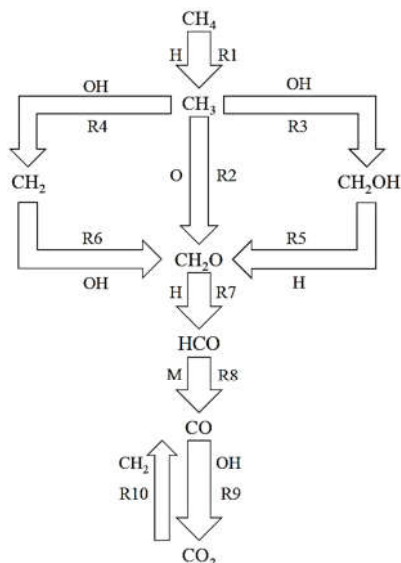


شکل ۶- منحنی کسر مولی گونه‌ی H ترسیم شده با استفاده از مکانیزم‌های کامل و کاهش یافته



شکل ۷- منحنی کسر مولی گونه‌ی OH ترسیم شده با استفاده از مکانیزم‌های کامل و کاهش یافته

شکل ۸ زمان رسیدن به مقدار بیشینه‌ی دما، کسر مولی گونه‌ی H و کسر مولی گونه‌ی OH در شبیه‌سازی احتراق با استفاده از مکانیزم‌های مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که پیداست در هر یک از مکانیزم‌های مورد استفاده، زمان رسیدن به مقدار بیشینه‌ی دما با زمان رسیدن کسر مولی گونه‌های H و OH به مقدار بیشینه‌ی خود تقریباً برابر است. پیش‌تر نیز به این موضوع اشاره شده بود. دما کمی زودتر از کسر مولی گونه‌های مختلف به مقدار بیشینه‌ی خود می‌رسد. این نشان می‌دهد که احتراق، پس از رسیدن دما به مقدار بیشینه، هم چنان ادامه دارد و گونه‌ها مرتباً در حال تولید یا مصرف هستند و مقدار بیشینه‌ی گونه‌ها بعد از رسیدن دما به مقدار بیشینه‌ی خود حاصل می‌شود. نکته‌ی قابل توجه در این جا آن است که زمان رسیدن به مقدار بیشینه‌ی دما و کسر مولی گونه‌های H و OH در شبیه‌سازی با استفاده از مکانیزم کوچک‌تر، کمتر است. کاهش زمان شبیه‌سازی در عین داشتن دقت بالا مهم‌ترین هدف در کاهش مکانیزم‌ها است که در این پژوهش به دست آمده است.

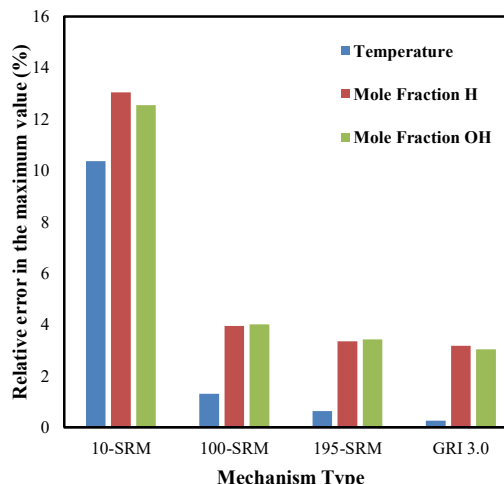


شکل ۹- دیاگرام مسیر واکنش ۱۰ مرحله‌ای اکسیداسیون متان

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به کاهش مکانیزم کامل اکسیداسیون متان شامل ۱۳۵۹ واکنش و ۲۳۰ گونه از ۶ عنصر با استفاده از روش کمینه‌سازی خطای شبیه‌سازی پرداخته شد. مکانیزم‌های کاهش یافته به ترتیب دارای ۱۹۵، ۱۰۰ و ۱۰ مرحله واکنش می‌باشند. نتایج مهم به دست آمده به شرح زیر است:

- خطای نتایج مکانیزم‌های کاهش یافته‌ی ۱۹۵ و ۱۰۰ مرحله‌ای در مقایسه با نتایج مکانیزم کامل کمتر از ۴ درصد است و نتایج مکانیزم‌های کاهش یافته مطابقت خوبی با مکانیزم کامل دارد.
- خطای نتایج مکانیزم کاهش یافته‌ی ۱۰ مرحله‌ای در مقایسه با مکانیزم کامل در حدود ۱۲ درصد است. اما روند نتایج تطابق خوبی با نتایج مکانیزم کامل دارد.
- مکانیزم کاهش یافته‌ی ۱۰ مرحله‌ای منجر به کمترین زمان شبیه‌سازی فرایند احتراق متان در راکتور همگن گردید. زمان شبیه‌سازی برای مکانیزم‌های کاهش یافته بزرگتر، بیشتر است. بیشترین زمان شبیه‌سازی مربوط به مکانیزم کامل است.
- ترسیم منحنی زمان تأخیر اشتعال نشان می‌دهد که مطابقت خوبی میان نتایج مکانیزم کامل و مکانیزم‌های کاهش یافته وجود دارد. افزایش دما و فشار منجر به کاهش زمان تأخیر اشتعال گردید.
- آنالیز مسیر واکنش اکسیداسیون متان نشان می‌دهد که متیل، فرمالدهید و فورمیل گونه‌های میانی مهم هستند که در برخورد با رادیکال‌های فعال در نهایت در زنجیره‌ی واکنش منجر به تولید محصول نهایی یعنی دی‌اکسید کربن می‌شوند.
- زمان رسیدن گونه‌های مهم H و OH به مقدار بیشینه‌ی خود تقریباً با زمان رسیدن دما به مقدار بیشینه‌ی خود برابر است. هر چه قدر مکانیزم مورد استفاده بزرگتر باشد، دما و کسر مولی گونه‌ها دیرتر به مقدار بیشینه‌ی خود می‌رسند و این به معنی طولانی شدن زمان شبیه‌سازی احتراق است.



شکل ۹- نمودار ستونی درصد خطای نسبی در مقدار بیشینه‌ی دما و کسر مولی گونه‌های H و OH

جدول ۱- مکانیزم ۱۰ مرحله‌ای اکسیداسیون متان

No	Reaction	ضرایب شدت واکنش*		
		A	B	Ea
R1	$H+CH_4 \leftrightarrow CH_3+H_2$	6.60×10^{08}	1.620	10840.0
R2	$O+CH_3 \leftrightarrow H+CH_2O$	5.06×10^{13}	0.000	0.0
R3	$OH+CH_3 \leftrightarrow H+CH_2OH$	1.65×10^{11}	0.700	-284.0
R4	$OH+CH_3 \leftrightarrow CH_2+H_2O$	5.60×10^{07}	1.600	5240.0
R5	$H+CH_2OH \leftrightarrow H_2+CH_2O$	2.00×10^{13}	0.000	0.0
R6	$OH+CH_2 \leftrightarrow H+CH_2O$	2.00×10^{13}	0.000	0.0
R7	$H+CH_2O \leftrightarrow HCO+H_2$	5.74×10^{07}	1.900	2742.0
R8	$HCO+M \leftrightarrow H+CO+M$	1.87×10^{17}	-1.000	17000.0
R9	$OH+CO \leftrightarrow H+CO_2$	4.76×10^{07}	1.228	70.0
R10	$CH_2+CO_2 \leftrightarrow CO+CH_2O$	1.40×10^{13}	0.000	0.0

* $k=AT^B \exp(-E_a/RT)$

آنالیز مسیر واکنش اکسیداسیون متان در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، متان در برخورد با رادیکال فعال H به متیل (CH_3) و سپس در برخورد با رادیکال O به فرمالدهید (CH_2O) تبدیل می‌شود. متیل همچنین در برخورد با رادیکال فعال OH به گونه‌های CH_2OH و CH_2 تبدیل می‌شود که هر یک به نوبه‌ی خود در برخورد با رادیکال‌های فعال به فرمالدهید تبدیل می‌شوند. فرمالدهید سپس در برخورد با رادیکال H به فورمیل (HCO) و پس از آن فورمیل در برخورد با جسم سوم به منوکسید کربن (CO) تبدیل می‌شود. منوکسید کربن در نهایت به محصول نهایی اکسیداسیون متان یعنی دی‌اکسید کربن (CO_2) تبدیل می‌شود. در یک باز ترکیب، دی‌اکسید کربن به منوکسید کربن نیز تبدیل می‌شود.

۵- نمادها

فهرست علائم و اختصارات مورد استفاده در روابط و معادلات پژوهش حاضر به شرح زیر است.

نمادها:

t	زمان (s)
c	غلظت (g/mole)
n	تعداد نقاط زمانی
m	تعداد مجموعه‌ی گونه‌ها
k	ثابت شدت واکنش
T	دما (K)
A	ضریب پیش‌نمایی (m ³ /kmole.s)
B	ضریب ثابت
E _a	انرژی اکتیواسیون (J/kmole)
R	ثابت جهانی گازها (J/mole.K)

علائم یونانی:

δ	خطا
i	گونه‌ی i
j	گونه‌ی j

۶- مراجع

- A computational approach for efficient and accurate simulations. *International Journal of Thermofluids*. 2024;1;22:100654.
- [13] Liu Y, Babae H, Givi P, Chelliah HK, Livescu D, Nouri AG. Skeletal reaction models for methane combustion. *Fuel*. 2024;1;357:129581.
- [14] Zhao Q, Liu X, Jiao A, Xu H, Liu F, Liao X. A simplified mechanism of hydrogen addition to methane combustion for the pollutant emission characteristics of a gas-fired boiler. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024 Jan 2;49:1376-90.
- [15] Hakimov K, Arafin F, Aljohani K, Djebbi K, Ninnemann E, Vasu SS, Farooq A. Ignition delay time and speciation of dibutyl ether at high pressures. *Combustion and Flame*. 2021 Jan 1;223:98-109.
- [16] Wang Y, Han HS, Sohn CH. A Comparative Study of Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion of Methane/Hydrogen/Air Mixtures. *International Journal of Aeronautical and Space Sciences*. 2024;25(2):519-39.
- [17] Jozefik Z, Harvazinski ME, Sankaran V, Dammati SS, Poludnenko AY, Lu T, et al. Modeling of high-speed, methane-air, turbulent combustion, Part I: One-dimensional turbulence modeling with comparison to DNS. *Combustion and Flame*. 2024;263:113379.
- [18] Xu R, Dammati SS, Shi X, Genter ES, Jozefik Z, Harvazinski ME, et al. Modeling of high-speed, methane-air, turbulent combustion, Part II: Reduced methane oxidation chemistry. *Combustion and Flame*. 2024;263:113380.
- [19] Liberatori J, Malpica Galassi R, Bianchi D, Nasuti F, Valorani M, Paolo Ciottoli P. Family of Skeletal Reaction Mechanisms for Methane-Oxygen Combustion in Rocket Propulsion. *Journal of Propulsion and Power*. 2024;40(2):303-19.
- [20] Liberatori J, Malpica Galassi R, Valorani M, Ciottoli PP, editors. CSP-driven optimization of a 16-species skeletal mechanism for methane ignition at high pressure. *AIAA SciTech 2023 Forum*; 2023.
- [21] Zhao H, Zhao D, Sun D, Semlitsch B. Electrical power, energy efficiency, NO and CO emissions investigations of an ammonia/methane-fueled micro-thermal photovoltaic system with a reduced chemical reaction mechanism. *Energy*. 2024;305:132248.
- [22] Pierro M, Laich A, Urso JJ, Kinney C, Vasu S, Albright MA, editors. Ignition delay times of methane fuels at thrust chamber conditions in an ultra-high-pressure shock tube. *AIAA SCITECH 2022 Forum*; 2022.
- [23] Nagy T, Turányi T. Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization. *Combustion and flame*. 2009;156(2):417-28.
- [24] Ranzi E, Cavallotti C, Cuoci A, Frassoldati A, Pelucchi M, Faravelli T. New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes. *Combustion and flame*. 2015;1;162(5):1679-91.
- [25] Zhou CW, Li Y, Burke U, Banyon C, Somers KP, Ding S, Khan S, Hargis JW, Sikes T, Mathieu O, Petersen EL. An experimental and chemical kinetic modeling study of 1, 3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements. *Combustion and Flame*. 2018;1;197:423-38.
- [1] Asadi A, Yadegari M. The Study of the Effect of Fuel Dilution in Methane/Air Counterflow Diffusion Flames on the Emission of Environmental Pollutants. *Journal of mechanical engineering*. 2024, [In Persian].
- [2] Khadem J, Asadi A. Numerical Study on Counterflow Diffusion Flames of Natural Gas with CO₂ Dilution. *Fuel and Combustion*. 2011;4(2), [In Persian].
- [3] Asadi A. The Study of the Effect of Lewis Number on the Laminar Diffusion Flames. *Journal of mechanical engineering*. 2024, [In Persian].
- [4] Asadi A, Khadem J. The Numerical Study of Extinction Limits and Structure of H₂/O₂ Counterflow Diffusion Flame with Ar and He Dilution. *Journal of Applied and Computational Sciences in Mechanics*. 2013;24(2), [In Persian].
- [5] Turanyi T. Reduction of large reaction mechanisms. *New journal of chemistry* (1987). 1990;14(11):795-803.
- [6] Zheng X, Lu T, Law C. Experimental counterflow ignition temperatures and reaction mechanisms of 1, 3-butadiene. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007;31(1):367-75.
- [7] Lu T, Law CK. Strategies for mechanism reduction for large hydrocarbons: n-heptane. *Combustion and flame*. 2008;154(1-2):153-63.
- [8] Pepiot-Desjardins P, Pitsch H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*. 2008;154(1-2):67-81.
- [9] Asadi A. A New Reduced Mechanism for Methane Oxidation. *Journal of mechanical engineering. Journal of Mechanical Engineering*. 2024.
- [10] Castellani S, Andreini A, Meloni R. Development of a Virtual Chemistry Reaction Mechanism for H₂/CH₄ Turbulent Combustion Modelling. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 2025;147(4).
- [11] Zhong F, Li Q, Ding X, Liu X, Li B, Yu Z. Experimental and chemical kinetics analysis on the combustion behaviors and flame instabilities of diluted methane/air mixtures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2024;1;232:125957.
- [12] Kamra P, Promtong M, Suvanjumrat C. Development of a reduced mechanism for methane combustion in OpenFOAM: