

ساده‌سازی سینتیک شیمیایی احتراق گاز طبیعی در رآکتور کاملاً آمیخته

محمدعلی سرودی^۱، اکبر غفوریان^۲

پژوهشکده سیستم‌های پدافند هوایی، مرکز تحقیقات فناوری پیشرفته
soroodi_ma@yahoo.com

چکیده

در این مطالعه روشی الگوریتمی برای تحلیل و ساده‌سازی مکانیزم‌های شیمیایی کامل (Detailed) توسعه یافته است. در این روش اهمیت نسبی اجزاء شیمیایی و واکنش‌های بنیادی (Elementary) با استفاده از آنالیزهای جریان واکنش و حساسیت شناسایی شده و با حذف اجزاء و واکنش‌های زائد از مکانیزم کامل، مکانیزم کوچکتری موسوم به مکانیزم اسکلتی (Skeletal) ایجاد می‌گردد که همچنان شامل واکنش‌های بنیادی است. روش مزبور در مورد احتراق گاز طبیعی در رآکتور کاملاً آمیخته یا PSR (Perfectly-Stirred Reactor) مورد مطالعه قرار گرفته و با استفاده از آن علاوه بر شناسایی اجزاء و مسیرهای واکنشی مهم، ابعاد مکانیزم و حجم و زمان محاسبات به نحو چشمگیری تقلیل یافته است.

واژه‌های کلیدی: سینتیک شیمیایی - گاز طبیعی - آنالیز حساسیت - آنالیز جریان واکنش - رآکتور کاملاً آمیخته.

۱- مقدمه

در شبیه‌سازی جریانهای واکنشی آرام و آشفته، همواره پیچیده‌ترین بخش محاسبات مربوط به بررسی پدیده‌های شیمیایی است [۱] بنحوی که در کاربردهای احتراقی حدوداً بیش از ۹۰٪ زمان CPU برای محاسبات شیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳ و ۲]. دلیل این مشکل از یک سو حضور تعداد قابل توجهی از معادلات دیفرانسیل غیرخطی (ناشی از ابعاد مکانیزم شیمیایی) و از سوی دیگر اصطلاحاً سخت (Stiff) بودن معادلات حاکم (ناشی از وجود مقیاسهای زمانی متنوع شیمیایی) می‌باشد [۵ و ۴]. اگرچه امروزه می‌توان شیمی کامل احتراق سوخته‌های کاربردی را در بررسی عددی جریانهای بسیار ساده بکار گرفت، ولیکن محاسبات جریانهای واکنشی آشفته کاربردی با استفاده از شیمی کامل حتی با استفاده از پردازش موازی نیز بسیار زمانبر و غیرعملی است [۶]. به همین دلیل، در دهه‌های اخیر تحقیقات فراوانی برای ساده‌سازی مکانیزم‌های شیمیایی کامل صورت گرفته تا بتوان بنحوی از تعداد و سختی معادلات حاکم کاست که با وجود دقت قابل قبول مدلهای ساده شده، بتوان از آنها در شبیه‌سازی عددی کاربردهای احتراقی بهره برد [۷ و ۸]. از سوی دیگر ساده‌سازی مکانیزم‌های شیمیایی امکان تحلیل و شناخت بیشتر مسیرهای واکنشی و تعاملات اجزاء شیمیایی را نیز فراهم می‌سازد [۹].

در این مطالعه از آنالیزهای حساسیت و جریان واکنش برای ساده‌سازی مکانیزم شیمیایی کامل استفاده شده است. در آنالیز جریان واکنش به کمک متغیر پیشرفت واکنش، اجزاء زائد شناسایی و از مکانیزم حذف می‌شوند. با حذف هر جزء شیمیایی طبیعتاً همه واکنش‌های شامل آن جزء نیز حذف خواهد شد. در آنالیز حساسیت نیز به کمک حساسیت محلی مرتبه

۱- کارشناس ارشد مدلسازی احتراق و انفجار

۲- استادیار، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی هوافضا

اول، واکنشهای زائد شناسایی و حذف می‌شوند. بدیهی است که اگر جزء شیمیایی فقط در این واکنشها حاضر باشد، خودبه‌خود از مجموعه حذف می‌گردد. علاوه بر این می‌توان به کمک خروجی این آنالیزها مسیرها و اجزاء واکنشی مهم را شناسایی نمود. ایده و الگوریتم این آنالیز در مورد احتراق گاز طبیعی در رآکتور کاملاً آمیخته [۱۰ و ۷] مورد بررسی قرار گرفته و در بخشهای بعد ارائه شده است.

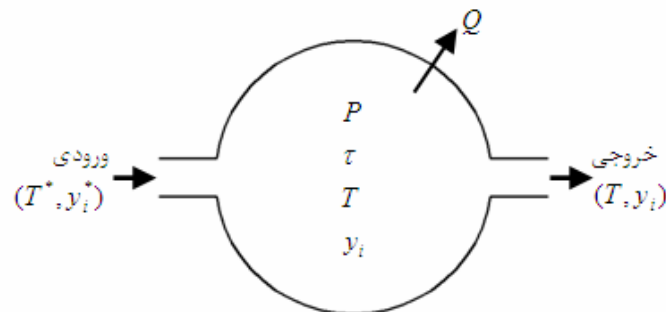
۲- توصیف مدل

در این قسمت رآکتور کاملاً آمیخته و کاربردها و معادلات حاکم بر آن بررسی گردیده است. سپس مکانیزم شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه معرفی شده و نحوه محاسبات شیمیایی مورد نیاز در معادلات رآکتور مرور شده است. در انتهای این قسمت نیز حل عددی احتراق گاز طبیعی در رآکتور کاملاً آمیخته مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-۱- رآکتور کاملاً آمیخته

رآکتور کاملاً آمیخته که شماتیک آن در شکل (۱) نمایش داده شده است، دستگاهی ایده‌آل و متشکل از یک ورودی، یک محفظه و یک خروجی است. مواد اولیه در حالی پایا وارد محفظه شده، با یکدیگر واکنش داده، و از خروجی رآکتور به صورت محصولات احتراق خارج می‌شوند. فرض می‌شود که پروسه اختلاط مواد واکنشی در محفظه رآکتور به صورت بی‌نهایت سریع صورت گرفته و لذا همواره محتوای درون آن همگن است. به عبارت دیگر تنها مقیاس زمانی حاکم بر مساله مربوط به نرخ واکنشهای شیمیایی است نه نرخ اختلاط آنها.

مدلسازی عددی این دستگاه اولین بار توسط گلاربرگ (Glarborg) و همکارانش صورت گرفته است [۱۱]. ویرایش جدید این کد با قابلیت شبیه‌سازی واکنشهای سطح و جریانهای پلاسما تحت عنوان کد AURORA [۱۲]، امروزه یکی از مولفه‌های اصلی بسته نرم‌افزاری CHEMKIN می‌باشد.



شکل ۱- نمای شماتیک رآکتور کاملاً آمیخته

رآکتور کاملاً آمیخته از یک سو به دلیل سادگی معادلات حاکم و از سوی دیگر بخاطر نوع خاص فیزیک حاکم بر آن، مدلی پرکاربرد بوده و از آن در بررسی تشکیل اکسیدهای نیتروژن [۱۳ و ۱۴]، مدلسازی ناحیه ابتدایی در محفظه احتراق موتورهای توربینی [۱۵]، شبیه‌سازی شعله‌های آشفته پیش آمیخته (Premixed) و نفوذی (Diffusion) با استفاده از روش EDC (Eddy-Dissipation Concept) [۱۶ و ۱۷]، پایدارسازی شعله [۱۸] و همچنین در شبیه‌سازی پیل‌های سوختی [۱۹] و کاربردهای دیگر استفاده شده است. معادلات بقای اجزاء و انرژی حاکم بر رآکتور را می‌توان برحسب صورت زیر نوشت [۱۰]:

$$y_i - \frac{x_i^* W_i}{W^*} - \frac{\tau R_u T W_i}{P W} \dot{\omega}_i = 0, \quad i = 1 \dots N_s \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^{N_s} \frac{y_i \bar{h}_i}{W_i} - \sum_{i=1}^{N_s} \frac{x_i^* \bar{h}_i^*}{W^*} + \frac{QR_u T \tau}{PW} = 0 \quad (2)$$

در روابط فوق $y_i, \bar{h}_i, N_s, \dot{\omega}_i, P, T, R_u, W, W_i, x_i, y_i$ وزن مولکولی جزء شیمیایی i ام، وزن مولکولی جزء شیمیایی i ام، وزن مولکولی متوسط مخلوط، ثابت جهانی گازها، دمای مطلق، فشار کاری رآکتور، نرخ تولید جزء شیمیایی i ام، تعداد اجزاء شیمیایی سیستم، انتالپی ویژه مولی جزء شیمیایی i ام و اتلاف حرارت رآکتور بر واحد جرم مخلوط می‌باشد. علامت * معرف شرایط ورودی بوده و τ بیانگر زمان اقامت متوسط رآکتور است. زمان اقامت متوسط رآکتور تنها مقیاس زمانی حاکم بر مساله بوده و مقدار آن از رابطه $\tau = \rho V / \dot{m}$ محاسبه می‌شود که V و ρ در این رابطه بیانگر چگالی مواد درون رآکتور، حجم رآکتور و دبی جرمی رآکتور می‌باشد.

مجموع معادلات (۱) و (۲) دستگاه معادلات حاکم بر PSR را تشکیل می‌دهند. متغیرهای این معادلات مقادیر y_i ها و T می‌باشد. پارامترهای دستگاه نیز عبارتند از P, τ, ϕ یا نسبت هم‌ارزی مواد اولیه (که به کمک آن مقادیر x_i^* بدست می‌آید)، دمای ورودی (یا T^*) و Q . همانگونه که در قسمت (۲-۳) اشاره خواهد گردید، فرم گذاری معادلات PSR نیز برای حل عددی معادلات حاکم مورد نیاز است. فرم گذاری معادلات (۱) و (۲) را می‌توان بصورت زیر معرفی نمود [۷]:

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{x_i^* W_i}{W^*} - y_i \right) + \frac{\dot{\omega}_i W_i R_u T}{PW}, \quad i = 1 \dots N_s \quad (3)$$

$$\frac{\bar{c}_p}{W} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^{N_s} \frac{y_i^*}{W_i} (\bar{h}_i^* - \bar{h}_i) - \sum_{i=1}^{N_s} \frac{\bar{h}_i \dot{\omega}_i R_u T}{PW} - \frac{Q}{\tau} \quad (4)$$

در رابطه فوق \bar{c}_p و t برترتیب معرف گرمای ویژه مولی فشار - ثابت مخلوط و زمان می‌باشد.

۲-۲ مکانیزم شیمیایی

در این مطالعه از نسخه سوم مکانیزم بهینه جی‌آرای (GRI3.0) [۲۰] برای توصیف احتراق گاز طبیعی استفاده شده است. مکانیزم GRI3.0 مشتمل بر ۳۲۵ واکنش بنیادی و ۵۳ جزء شیمیایی است. فرم کلی واکنش‌های مکانیزم را می‌توان به فرم زیر بیان نمود که N_r و Γ_i برترتیب معرف فرمول شیمیایی جزء i ام و تعداد واکنشهای بنیادی می‌باشد [۷]:

$$\sum_{i=1}^{N_s} v'_{ij} \Gamma_i \xrightarrow[k_{bj}]{k_{fj}} \sum_{i=1}^{N_s} v''_{ij} \Gamma_i, \quad j = 1 \dots N_r \quad (5)$$

در واکنشهای یکطرفه حالت برگشت معادله فوق حذف می‌شود. در رابطه فوق v'_{ij} و v''_{ij} برترتیب بیانگر ضرایب استوکیومتری ماده اولیه و محصول i ام در واکنش j ام هستند. k_{fj} و k_{bj} نیز برترتیب بیانگر ضرایب نرخ واکنش‌های پیشرو و پسرو برای واکنش j ام می‌باشند. متغیر پیشرفت واکنش j ام یا q_j به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$q_j = [M]_j \left(k_{fj} \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{v'_{ij}} - k_{bj} \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{v''_{ij}} \right) \quad (6)$$

که در رابطه فوق، C_i معرف غلظت جزء شیمیایی i ام می‌باشد. در صورتی که جسم سوم (Third Body) در واکنشی حضور نداشته باشد، غلظت آن یا $[M]_j$ برابر واحد فرض می‌شود. در صورتی که همه اجزاء شیمیایی به نحوی یکسان به عنوان جسم سوم در مکانیزم حضور یابند، غلظت جسم سوم برابر مجموع غلظت‌های همه اجزاء شیمیایی خواهد بود. در عمل راندمانی به عنوان راندمان افزوده (Enhanced Efficiency) برای اجزاء شیمیایی تعریف می‌شود که بیانگر نسبت حضور آنها به عنوان جسم سوم در واکنشهای مربوطه است. در این صورت مقدار غلظت جسم سوم در واکنش j ام به صورت زیر معرفی می‌گردد:

$$[M]_j = \sum_{i=1}^{N_s} \alpha_{ij} C_i \quad (7)$$

در رابطه فوق α_{ij} بیانگر راندمان افزوده جزء i ام بعنوان جسم سوم در واکنش j ام بوده و مقدار آن همواره واحد فرض می‌شود مگر این که خلاف آن در اطلاعات مکانیزم مورد استفاده تصریح شده باشد. مقدار $\dot{\omega}_i$ از رابطه زیر محاسبه می‌گردد که در آن $v_{ij}'' = v_{ij}' - v_{ij}''$:

$$\dot{\omega}_i = \sum_{j=1}^{N_r} v_{ij} q_j \quad (8)$$

برای تکمیل محاسبات، کفایت که مقادیر k_{ff} و k_{bj} در رابطه (۶) برای تمام واکنشها محاسبه گردد. در واکنشهای مستقل از فشار می‌توان مقدار k_{ff} را از رابطه زیر محاسبه نمود:

$$k_{ff} = \alpha_j T^{\beta_j} \exp\left(\frac{-E_j}{R_u T}\right) \quad (9)$$

در رابطه فوق α_j ، β_j و E_j ثوابت آرنیوسی بوده و مقادیر آنها در اطلاعات مکانیزم شیمیایی موجود می‌باشد. برای واکنشهای وابسته به فشار تنزلی (Fall-off)، که در این مطالعه شامل تمام انواع واکنشهای وابسته به فشار می‌شود، k_{ff} برحسب k_{oj} (ضریب نرخ واکنش در محدوده فشار بالا) به صورت زیر قابل بیان است:

$$k_{ff} = k_{oj} \left(\frac{P_{r_j}}{1 + P_{r_j}}\right) F_j \quad (10)$$

در رابطه فوق، P_{r_j} و F_j بترتیب معرف فشار کاهیده و فاکتور توسیع (Broadening Factor) واکنش j ام می‌باشد. پارامتر k_{oj} نیز به فرم معادله (۹) قابل بیان بوده و ثوابت آن در اطلاعات مکانیزم شیمیایی ارائه شده است. مقدار فشار کاهیده نیز از رابطه $P_{r_j} = k_{0j} [M]_j / k_{oj}$ قابل محاسبه است که k_{0j} معرف ضریب نرخ واکنش در محدوده فشار پایین است. برای مطالعه وابستگی فشاری واکنشهای بنیادی، مدل‌های مختلفی ارائه شده است که تفاوت آنها در نحوه محاسبه فاکتور توسیع می‌باشد. به عنوان مثال در فرم لیندمان (Lindemann) مقدار فاکتور مزبور برابر واحد است. وابستگی فشاری واکنشهای شیمیایی را می‌توان به فرم‌های دیگری نیز بیان نمود [۲۱]. با معلوم شدن k_{ff} برای تمام واکنشها، می‌توان مقادیر k_{bj} را نیز برای تمام واکنشهای دوطرفه محاسبه نمود:

$$k_{bj} = k_{ff} \left(\frac{P^o}{R_u T}\right)^{-\sum_{i=1}^{N_s} v_{ji}} \exp\left(\sum_{i=1}^{N_s} v_{ij} \left(\frac{\bar{h}_i}{R_u T} - \frac{\bar{s}_i^o}{R_u}\right)\right) \quad (11)$$

در رابطه فوق \bar{s}_i^o معرف انتروپی ویژه مولی جزء i ام بوده و علامت o نشانگر شرایط فشار استاندارد است.

۲-۳- روش عددی

برای حل دستگاه جبری غیرخطی معادلات (۱) و (۲) از روش نیوتن میرای پیراسته استفاده شده است. در روش اصلی نیوتن برای حل دستگاه جبری غیرخطی $\psi(\xi) = 0$ ابتدا باید حدس اولیه ξ_0 تعیین شود. سپس در هر گام به طور تکراری دستگاه جبری خطی $J_n \delta_n = -\psi_n$ حل می‌شود که در آن $\psi_n = \psi(\xi_n)$ بوده و ژاکوبین دستگاه در هر گام از رابطه $J_n = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi}\right)_{\xi_n}$ محاسبه می‌گردد. پس از محاسبه δ_n در هر گام، مقدار جدید ξ_{n+1} از رابطه $\xi_{n+1} = \xi_n + \delta_n$ بدست می‌آید. بدین ترتیب با تکرار پروسه حل، یک سری $\{\xi_n\}$ از جوابها تولید می‌گردد و امید می‌رود که این سری به جواب اصلی دستگاه همگرا شود. عموماً دستیابی به همگرایی در روش نیوتن چندان ساده نبوده و باید اصلاحاتی در مورد آن انجام گیرد. در روش نیوتن میرای پیراسته تمهیداتی برای جلوگیری از واگرایی و دستیابی به جوابهای غیر واقعی و نیز کاستن از زمان محاسبات در نظر گرفته شده است [۷]:

الف) برای پیشروی حل در هر گام علاوه بر شرط $|\delta_{n+1}| < |\delta_n|$ ، محدوده ξ_{n+1} نیز باید از نظر فیزیکی معقول باشد. در صورتی که اندازه δ_{n+1} کوچکتر از δ_n نشود، برای محاسبه ξ_{n+1} از یک فاکتور میرایی δ_D استفاده شده و مقدار ξ_{n+1} از رابطه $\xi_{n+1} = \xi_n + \delta_n \delta_D$ محاسبه می‌گردد.

ب) برای کاستن از زمان حل، در این روش ژاکوبین در هر گام محاسبه نمی‌شود. به عبارت دیگر تنها زمانی ژاکوبین جدید محاسبه می‌گردد که مشکل واگرایی بوجود آمده و این مشکل به کمک استفاده از فاکتور میرایی قابل رفع نباشد. بعلاوه در محاسبه ژاکوبین دستگاه نیز از فرمولهای ساده تفاضل محدود استفاده می‌گردد.

ج) اگر با تعریف و کوچک کردن مقادیر δ_D و محاسبه ژاکوبین جدید نیز شرط $|\delta_{n+1}| < |\delta_n|$ قابل حصول نبود، باید از فرم گذرای دستگاه معادلات، یعنی روابط (۳) و (۴) استفاده نموده و اصطلاحاً گام‌بندی زمانی (Time Stepping) را انجام داد. اساس روش گام‌بندی زمانی بر این استوار است که به جای فرم پایای مورد نظر از دستگاه جبری غیرخطی، فرم گذرای متناظر با آن در چند گام حل شود. سپس از جواب نهایی حل این دستگاه به عنوان حدس اولیه برای دستگاه اصلی استفاده شده و پروسه تکرار گردد. در حل دستگاه معادلات دیفرانسیل گذرای نظیر دستگاه اصلی نیز از روشهای ساده نظیر اولر پسرو استفاده می‌گردد چرا که منظور از حل دستگاه مزبور، تنها حصول تخمین بهتر برای دستگاه اصلی می‌باشد.

همانگونه که در قسمت (۳-۱) مطرح خواهد گردید، علاوه بر حل دستگاه معادلات حاکم، در این مطالعه انجام آنالیز حساسیت نیز مورد نظر می‌باشد. برای این کار می‌توان دستگاه اصلی معادلات را به فرم $\psi(\xi(\alpha), \alpha) = 0$ نوشت که در رابطه مزبور α می‌تواند هر کدام از پارامترهای ورودی مساله باشد. با مشتق‌گیری از رابطه فوق نسبت به α می‌توان رابطه زیر را بدست آورد:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial \alpha} + \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} = 0 \quad (12)$$

در رابطه فوق $\partial \psi / \partial \xi$ همانگونه قبلاً ذکر گردید، معرف ژاکوبین دستگاه است. از آنجا که دستگاه اصلی حل شده است، لذا ژاکوبین آن معلوم می‌باشد. $\partial \psi / \partial \alpha$ نیز به ماتریس F معروف بوده و مقدار آن مشابه ژاکوبین و با استفاده از فرمولهای ساده تفاضل محدود و با استفاده از حل دستگاه اصلی بدست می‌آید. با این تعابیر ماتریس حساسیت یا $\partial \xi / \partial \alpha$ قابل محاسبه خواهد بود.

۳- تحلیل مکانیزم شیمیایی

در این قسمت آنالیزهای حساسیت و جریان واکنش معرفی گردیده و سپس نحوه کاربرد آنها در تحلیل و ساده‌سازی مکانیزمهای شیمیایی ارائه می‌شود. با استفاده از آنالیزهای مزبور می‌توان اطلاعات مهمی در باره واکنشها و اجزای شیمیایی مکانیزم استخراج نمود که در قسمت‌های آتی بدانها اشاره خواهد گردید.

۳-۱- آنالیز حساسیت

هر مدل ریاضی شامل تعدادی پارامتر ورودی و تعدادی پاسخ یا خروجی است. آنالیز حساسیت راهی برای کمی کردن میزان تاثیرات عدم قطعیت پارامترهای ورودی بر پاسخ سیستم است [۲۲]. روشهای مختلفی برای آنالیز حساسیت پیشنهاد شده [۷] که در این مطالعه از روش آنالیز حساسیت محلی (Local) برای ساده سازی مکانیزم شیمیایی استفاده شده است. تمرکز این نوع آنالیز حساسیت بر اثر محلی فاکتورهای ورودی بر پاسخهای مدل است و معمولاً با محاسبه مشتقات جزئی توابع خروجی نسبت به پارامترهای ورودی صورت می‌گیرد. فرض اساسی در این روش آنست که تغییرات فاکتورهای ورودی حول نقطه اسمی و به میزان اندکی است. همچنین فرض می‌شود که رابطه ورودیها و خروجیها در حول نقطه اسمی خطی باشد. فرمولاسیون آنالیز حساسیت محلی مرتبه اول نرمال مورد استفاده در این مطالعه را می‌توان به صورت زیر نمایش داد [۸ و ۷]:

$$\tilde{S}_{ij} = \left(\frac{k_{fj}}{\theta_i} \frac{\partial \theta_i}{\partial k_{fj}} \right) / \max_{j=1}^{N_r} \left| \frac{k_{fj}}{\theta_i} \frac{\partial \theta_i}{\partial k_{fj}} \right| \quad (13)$$

در رابطه فوق θ_i و \tilde{S}_{ij} بترتیب معرف متغیرهای خروجی مدل (در این مطالعه شامل γ_i ها و T) و مولفه‌های ماتریس حساسیت محلی مرتبه اول بی‌بعد نرمال می‌باشد. مقادیر $\partial \theta_i / \partial k_{fj}$ معادل $\partial \xi / \partial \alpha$ در رابطه (۱۲) بوده و از همان رابطه محاسبه می‌گردند.

برای مطالعه اثر تغییر یک متغیر روی متغیرهای دیگر از حساسیت کلی (Overall) B_j یا استفاده می‌شود [۲۳]. با استفاده از این ایده می‌توان حساسیت کلی تک تک واکنشها را بصورت زیر محاسبه نمود [۷و۸]:

$$B_j = \sum_{i=1}^{N_i+1} (\tilde{S}_{ij})^2 \quad (14)$$

در اینصورت می‌توان واکنشهای بنیادی را براساس اهمیت آنها رتبه بندی کرده و واکنشهایی را که در آنها مقدار B_j ناچیز است بصورت واکنش زائد شناسایی و از مکانیزم کامل حذف نمود.

۳-۲- آنالیز جریان واکنش

در آنالیز جریان واکنش اهمیت نسبی هر جزء شیمیایی بسته به میزان تبادل اتمهای مختلف بین جزء مزبور با سایر اجزاء شیمیایی، در شرایط اسمی مساله محاسبه شده و سپس اجزاء شیمیایی زائد از مکانیزم حذف می‌گردد. بدین منظور باید شبکه واکنش یعنی نحوه اتصال اجزاء شیمیایی از طریق واکنشهای بنیادی مورد مطالعه قرار گیرد. از دیدگاه این آنالیز، دو جزء شیمیایی مختلف تنها زمانی ارتباط دارند که حداقل در دو طرف یک واکنش شیمیایی حضور داشته (یکی بعنوان ماده اولیه و دیگری به عنوان محصول) و حداقل یک اتم مشترک داشته باشند. روشهای مختلفی برای محاسبه فلاکس اتمی معرفی و استفاده گردیده که در این مطالعه روابط زیر برای محاسبه فلاکس اتمی معرفی و استفاده شده است [۷و۲۴]:

$$F_{ik}^a = \frac{\sum_{j=1}^{N_r} q_j v_{ij}'' v_{kj}'' \frac{n_i^a n_k^a}{(\Delta n_j^a)^2}}{\sum_{j=1}^{N_r} q_j} \quad (15)$$

$$C_{ik}^a = \frac{\sum_{j=1}^{N_r} q_j v_{ij}'' v_{kj}'' \frac{n_i^a n_k^a}{(\Delta n_j^a)^2}}{\sum_{j=1}^{N_r} q_j} \quad (16)$$

پارامترهای F_{ik}^a و C_{ik}^a بترتیب معرف فلاکس یا جریان اتم a بین اجزاء شیمیایی i ام و k ام در طی تشکیل و یا مصرف اولی می‌باشد. پارامترهای n_i^a و n_k^a بترتیب بیانگر تعداد اتمهای a در اجزاء شیمیایی i ام و k ام بوده و Δn_j^a (تعداد کل اتمهای a که در واکنش j ام منتقل شده است) نیز از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta n_j^a = \sum_{i=1}^{N_s} v_{ij}' n_i^a \quad (17)$$

پس از محاسبه مقادیر F_{ik}^a و C_{ik}^a برای تمام اجزاء شیمیایی و اتمها، پارامتر زیر تعریف می‌گردد:

$$I_i = \max(F_{ij}^a, C_{ij}^a, nes_i; j = 1..N_s, a = 1..N_a) \quad (18)$$

در رابطه فوق I_i سنجح اهمیت نسبی جزء i ام، N_a معرف تعداد کل اتمها و nes_i بیانگر میزان اهمیت نسبی جزء شیمیایی i ام است. در بعضی از مسائل لازم است که برخی از اجزاء شیمیایی از مکانیزم حذف نشود (مثل سوخت، اکسند

و یا محصولات مهم). در اینصورت مقدار nes_i برابر یک و در غیر اینصورت برابر صفر فرض می‌شود. با محاسبه I_i ها در یک مکانیزم شیمیایی، اهمیت نسبی اجزاء مختلف مشخص شده و می‌توان اجزائی با اهمیت نسبی ناچیز را از مکانیزم حذف کرد.

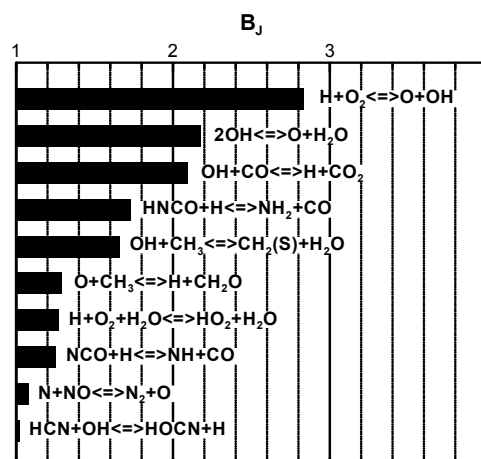
۳-۳ - ساده‌سازی مکانیزم شیمیایی

ساده‌سازی مکانیزم شیمیایی در شرایط اسمی دمای ورودی ۵۰۰ کلوین، فشار ورودی یک اتمسفر، زمان اقامت ۰/۰۵ ثانیه و نسبت هم‌ارزی واحد و در رآکتور بی‌دررو صورت پذیرفته است. سپس این مکانیزم ساده شده در محدوده وسیعی از پارامترهای ورودی با مکانیزم کامل مقایسه گردیده است.

برای تشکیل مکانیزم اسکلتی، ابتدا آنالیز جریان واکنش اعمال می‌گردد. به ازای خطاهای قطع مختلف، مکانیزمهای متفاوتی ایجاد گردیده است. برای آن که میزان خطای نسبی دمای خروجی و اجزای باقی‌مانده در مکانیزم در مقایسه با نتایج مکانیزم کامل و در شرایط اسمی کمتر از ۳ درصد باشد، می‌توان ۱۹ جزء شیمیایی را به عنوان اجزای زائد از مکانیزم حذف نمود. با حذف این اجزاء، ۱۳۳ واکنش بنیادی نیز از مکانیزم کامل حذف می‌گردد.

با استفاده از آنالیز جریان واکنش می‌توان ارتباط کیفی بین اجزاء را نمایش داده و دیاگرامهای کمی فلاکس را نیز ترسیم نمود [۲۳]. اطلاعات بیشتری نیز از این نمودارها قابل وصول است. به عنوان مثال با جمع جبری فلاکسها (مثبت برای جریان ورودی و منفی برای جریان خروجی) می‌توان اطلاعات ارزشمندی یافت. اگر جمع جبری فلاکسهای ورودی و خروجی تقریباً صفر باشد، این بدان معنی است که گره یا جزء شیمیایی مزبور در حالت شبه پایا قرار دارد (البته باید دیاگرامهای فلاکس اتمی برای سایر اتمهای حاضر در آن جزء شیمیایی هم بررسی شود). به طریق مشابه اگر این مجموع از یک مقدار از پیش تعیین شده کمتر باشد می‌توان نتیجه گرفت که جزء مزبور قابل حذف است چرا که ارتباط آن با سایر اجزاء شیمیایی و لذا اهمیت آن در شبکه واکنش چندان زیاد نیست.

علاوه بر آنالیز جریان واکنش، به‌طریق مشابهی آنالیز حساسیت نیز اعمال شده و پس از رتبه بندی واکنشها و حذف واکنشهای زائد، ۶۴ واکنش بنیادی نیز از مکانیزم واکنش حذف شده است بدون آنکه جزء جدیدی حذف گردد. در نتیجه مکانیزم اسکلتی نهایی با ۳۴ جزء شیمیایی و ۱۲۸ واکنش بنیادی به‌دست آمده است. همانگونه که ذکر گردید، با استفاده از آنالیز حساسیت کلی می‌توان واکنشهای بنیادی مکانیزم را رتبه‌بندی نمود. نتیجه این رتبه‌بندی برای مهم‌ترین واکنشهای مکانیزم و در شرایط اسمی رآکتور کاملاً آمیخته در شکل (۲) نمایش داده شده است.



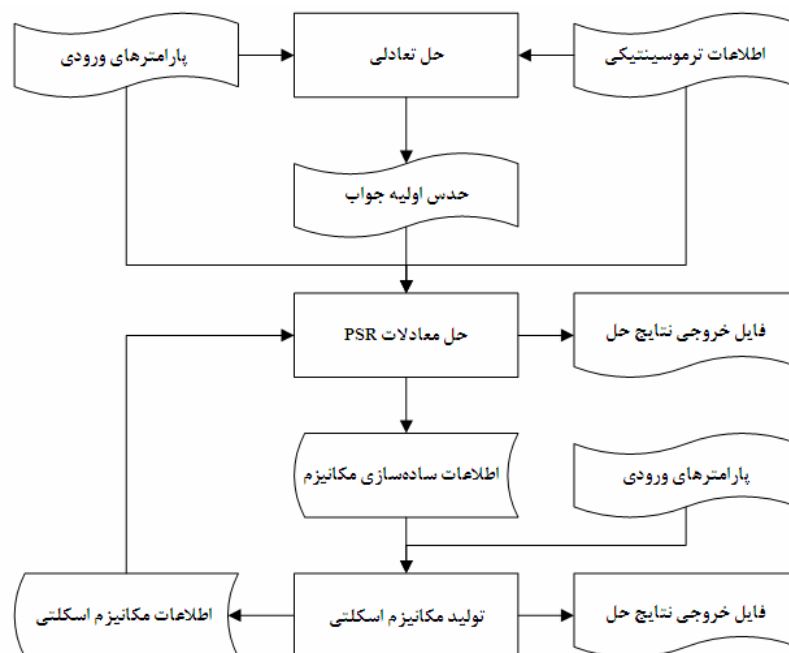
شکل ۲- حساسیت کلی محاسبه شده برای مهم‌ترین واکنشها در شرایط اسمی رآکتور کاملاً آمیخته

۴- الگوریتم حل

برای حل مکانیزم کامل علاوه بر اطلاعات ترمودینامیکی، سینتیکی و اطلاعات اجزاء شیمیایی که قبلاً مورد بحث قرار گرفت، نیاز به حدس اولیه و پارامترهای ورودی نیز می‌باشد. حدس اولیه برای همه اجزای شیمیایی و دما توسط کد EQUI [۲۵] تولید شده و بعنوان حدس اولیه در شرایط اسمی در کد فراخوانی شده است. خروجی کد تعادلی مزبور تنها در شرایط τ های بالا می‌تواند به خروجی حل مورد نظر نزدیک باشد چرا که در این شرایط، محصولات راکتور نزدیک به مقادیر حالت تعادلی خواهد بود [۱۸]. لذا برای اینکه بتوان حل یا حدس اولیه در شرایط τ های پایین را ایجاد نمود، نیاز به یک پروسه تکرار خواهد بود. با داشتن اطلاعات ترموسینتیکی، حدس اولیه و پارامترهای ورودی، دستگاه معادلات حاکم قابل حل بوده و لذا می‌توان حل مکانیزم کامل را به طور تکراری در محدوده وسیعی از پارامترها بدست آورد. علاوه بر غلظتها و دمای خروجی، اطلاعات لازم برای ساده‌سازی نیز تولید می‌گردد که این اطلاعات عبارتند از:

الف) متغیر پیشرفت واکنش q_j برای تمام واکنشها، که در آنالیز جریان واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ب) عناصر ماتریس حساسیت (\tilde{K}_{ij}) که برای محاسبه حساسیت کلی واکنشها و آنالیز حساسیت مورد استفاده قرار می‌گیرد. بدین ترتیب می‌توان مکانیزم اسکلتی را نیز تولید نمود. با داشتن این اطلاعات می‌توان مشابه مکانیزم کامل، دستگاه معادلات را با مکانیزم اسکلتی نیز حل کرد. در حل مکانیزم اسکلتی تنها تغییری که نسبت به حل مکانیزم کامل ایجاد می‌شود، این است که معادلات بقای اجزاء برای اجزاء محذوف در نظر گرفته نشده و در محاسبه \dot{w}_i متغیرهای پیشرفت واکنشهای محذوف داخل نمی‌گردد. به عبارت دیگر با استفاده از مکانیزم اسکلتی از تعداد و پیچیدگی معادلات حاکم کاسته می‌شود. در شکل (۳) الگوریتم حل استفاده شده در این مطالعه نمایش داده شده است.



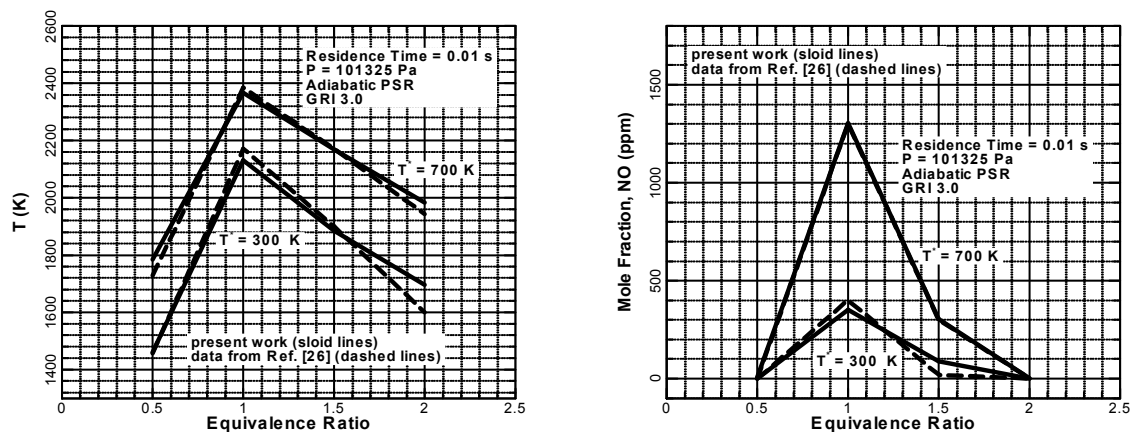
شکل ۳- الگوریتم حل مکانیزم کامل، و تولید و حل مکانیزم اسکلتی در راکتور کاملاً آمیخته

۵- بررسی نتایج

در این قسمت نتایج به دست آمده از حل مکانیزمهای کامل و ساده شده مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. بدین منظور ابتدا نتایج حل مکانیزم کامل در دستگاه راکتور کاملاً آمیخته بی‌دررو با اطلاعات موجود مقایسه شده و تایید می‌گردد. سپس مکانیزمهای ساده‌شده تشکیل گردیده و نتایج مربوط به حل آنها با نتایج حل مکانیزم کامل مقایسه می‌شود.

۵-۱- مکانیزم کامل

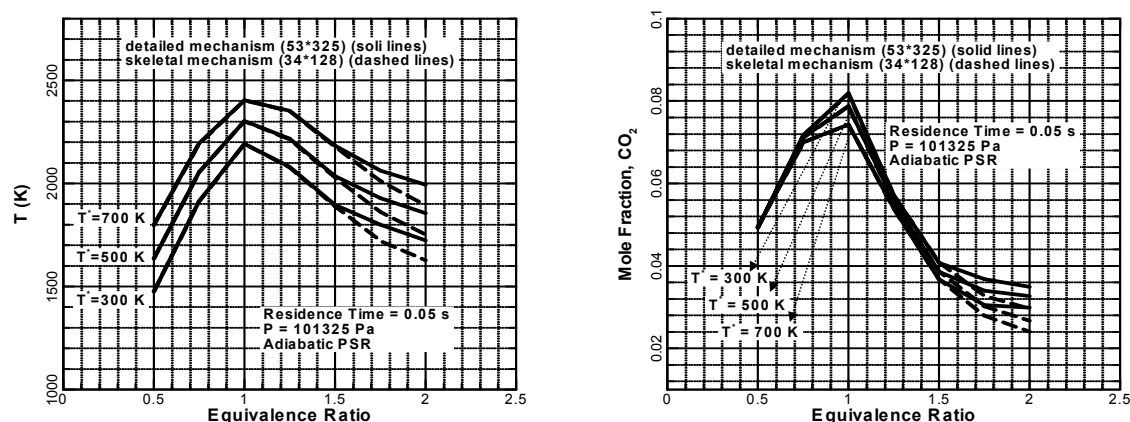
به منظور تایید نتایج حل مکانیزم GRI3.0 در دستگاه PSR از اطلاعات مرجع [۲۶] استفاده شده و مقادیر دمای خروجی و اکسید نیتریک محاسبه شده با اطلاعات این مرجع مقایسه گردیده است. در این مرجع از مکانیزم GRI3.0 برای توصیف احتراق متان استفاده شده و در رآکتور مورد استفاده در آن همواره فشار کاری برابر یک اتمسفر و زمان اقامت برابر ۰/۰۱ ثانیه در نظر گرفته شده است. رآکتور بی دررو فرض شده و مقادیر دمای خروجی و اکسید نیتریک در محدوده دمای ورودی ۳۰۰ تا ۷۰۰ کلوین و نسبت هم‌ارزی ۰/۵ تا ۲ مورد مقایسه قرار گرفته است. نتایج این مقایسه در شکل (۴) نمایش داده شده که بیانگر تطابق مناسب مقادیر محاسبه شده در این مطالعه با اطلاعات مرجع مزبور می‌باشد.



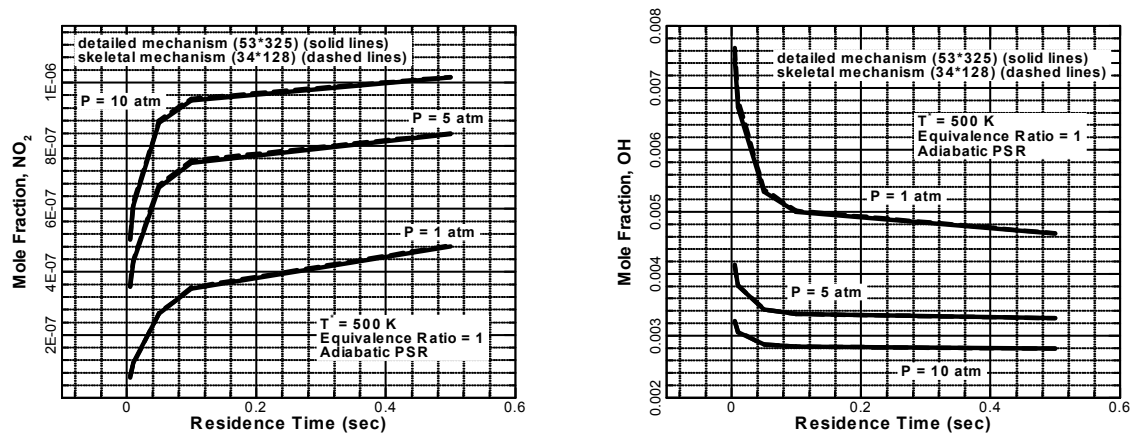
شکل ۴- تایید نتایج حل مکانیزم کامل با اطلاعات مرجع [۲۶]

۵-۲- مکانیزم اسکلتی

پس از تشکیل مکانیزم اسکلتی، از این مکانیزم برای حل دستگاه PSR استفاده شده و نتایج آن با مکانیزم کامل مقایسه گردیده است. بدین منظور میزان دمای خروجی و مقادیر اکسیدهای کربن و نیتروژن و همچنین رادیکال هیدروکسیل محاسبه شده توسط دو مکانیزم، در محدوده وسیعی از پارامترهای ورودی مقایسه گردیده و در شکل‌های (۵) و (۶) ارائه شده است.



شکل ۵- مقایسه مقادیر دمای خروجی و دی‌اکسید کربن محاسبه شده با استفاده از مکانیزم‌های کامل و اسکلتی



شکل ۶- مقایسه مقادیر رادیکال هیدروکسیل و اکسیدنیتروژن محاسبه شده با استفاده از مکانیزمهای کامل و اسکلتی

نکته قابل توجه در شکل‌های (۵) و (۶) اهمیت نقش نسبت هم‌ارزی در رفتار مکانیزم اسکلتی است. به‌وضوح با دور شدن از نقطه اسمی (شرایط استوکیومتریکی) اختلاف بین حل دو مکانیزم بیشتر شده است. برخلاف نسبت هم‌ارزی، دور شدن مقادیر زمان اقامت، فشار کاری و دمای ورودی از مقادیر اسمی باعث اختلافات قابل توجه در خروجی‌های مدل نمی‌شود.

۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

امروزه مکانیزم شیمیایی احتراق سوخت‌های کاربردی مشتمل بر صدها جزء شیمیایی و هزاران واکنش بنیادی است. شبیه‌سازی جریان‌های احتراقی کاربردی با استفاده از شیمی کامل نیازمند محاسباتی حجیم و پیچیده بوده و قسمت عمده پیچیدگی چنین شبیه‌سازی‌هایی مربوط به محاسبات شیمی است. به همین دلیل، روش‌های مختلف ساده‌سازی مکانیزم‌های شیمیایی کامل امروزه به شدت مورد توجه قرار گرفته است. هدف از ساده‌سازی مکانیزم‌ها، تهیه توصیفی ساده‌تر از مکانیزم کامل برای پدیده‌های شیمیایی است بنحوی که بتواند با دقت مناسب پدیده‌های مورد نیاز را مدل کند.

در این مطالعه از بررسی اهمیت نسبی اجزاء و واکنش‌های شیمیایی از طریق استفاده هم‌زمان از آنالیزهای جریان واکنش و حساسیت برای ساده‌سازی استفاده شده است. در این روش ابتدا اجزاء زائد به کمک آنالیز جریان واکنش شناسایی و از مکانیزم کامل حذف می‌شوند. سپس با استفاده از آنالیز حساسیت، واکنش‌های زائد نیز شناسایی و حذف می‌گردند.

ایده و الگوریتم مزبور در مورد احتراق گاز طبیعی در رآکتور کاملاً آمیخته مورد بررسی قرار گرفته است. برای توصیف احتراق گاز طبیعی از مکانیزم کامل و جدید GRI3.0 استفاده شده است. این مکانیزم شامل ۵۳ جزء شیمیایی و ۳۲۵ واکنش بنیادی بوده و احتراق متان را در محدوده وسیعی از شرایط به‌طور بهینه مدل‌سازی می‌کند. برای حل دستگاه معادلات جبری غیرخطی حاکم بر مساله از روش نیوتن میرای پیراسته استفاده شده و قابلیت‌های این روش مشخص گردیده است. برای تخمین حدس اولیه مورد نیاز نیز از کد تعادلی EQUI استفاده شده است.

با استفاده از این روش در نهایت مکانیزم اسکلتی با ۳۴ جزء شیمیایی و ۱۲۸ واکنش بنیادی تولید شده که در شرایط اسمی با خطای کمتر از ۳ درصد با نتایج مکانیزم کامل تطابق دارد. در محدوده کاری مورد نظر و با استفاده از مکانیزم اسکلتی مزبور، زمان محاسبات در مقایسه با مکانیزم کامل حدوداً ۳۰ درصد کاهش یافته است. مقایسه نتایج حل مکانیزم کامل و اسکلتی در دستگاه PSR و در محدوده وسیعی از پارامترها صورت گرفته است. مشاهده گردیده که با دور شدن از شرایط اسمی، اختلاف نتایج حاصل از حل مکانیزم‌های کامل و اسکلتی افزایش می‌یابد. بیشترین میزان افزایش فاصله به ازای تغییرات نسبت هم‌ارزی بوده است. توجه به این نتیجه خصوصاً در تدوین مدل‌های تطبیقی و مدل‌سازی پاسخ حائز اهمیت ویژه‌ای می‌باشد.

مراجع

- 1- Yang B. and Pope S.B., "Treating Chemistry in Combustion with Detailed Mechanisms - In Situ Adaptive Tabulation in Principal Directions - Premixed Combustion," *Combustion and Flame*, Vol. 112, 1998, pp.85-112.
- 2- Tonse S.R., Moriarty N.W., Frenklach M., and Brown N.J., "Computational Economy Improvements in PRISM," *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 35, 2003, pp.438-452.
- 3- Bhattacharjee B., Schwer D.A., Barton P.I., and Green W.H. Jr., "Optimally-Reduced Kinetic Models: Reaction Elimination in Large-Scale Kinetic Mechanisms," *Combustion and Flame*, Vol. 135, 2003, pp.191-208.
- 4- Massias A., Diamants D., Mastorakos E., and Goussis D.A., "An Algorithm for the Construction of Global Reduced Mechanisms with CSP Data," *Combustion and Flame*, Vol. 117, 1999, pp.685-708.
- 5- Nafe J. and Maas U., "Hierarchical Generation of ILDMs of Higher Hydrocarbons," *Combustion and Flame*, Vol. 135, 2003, pp.17-26.
- 6- Brown N.J., Li G., and Kozykowski M.L., "Mechanism Reduction via Principal Component Analysis," *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 29, 1997, pp.393-414.
- ۷- سرودی، محمدعلی، "استفاده از سینتیک شیمیایی ساده شده در مدل سازی احتراق گاز طبیعی،" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی هوافضا، ۱۳۸۲.
- ۸- سرودی، محمدعلی، و غفوریان، اکبر، "ساده سازی سینتیک شیمیایی احتراق با استفاده از آنالیز اهمیت نسبی،" نهمین کنفرانس دینامیک شاره ها، شیراز، دانشگاه شیراز، ۱۳۸۳.
- 9- Kuo K.K., *Principles of Combustion*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 2005.
- ۱۰- سرودی، محمدعلی، و غفوریان، اکبر، "حل سینتیک شیمیایی کامل احتراق گاز طبیعی در راکتور کاملاً آمیخته،" دوازدهمین کنفرانس سالانه و هشتمین کنفرانس بین المللی مهندسی مکانیک، تهران، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۳.
- 11- Glarborg P., Kee R.J., Grcar J.F. and Miller J.A., "PSR: A Fortran Program for Modeling Well-Stirred Reactors," Sandia National Laboratories Report, SAND86-8209, 1986.
- 12- AURORA Application User Manual, CHEMKIN Collection Release 3.7.1, Reaction Design, 2003.
- 13- Hill S.C. and Smoot L.D., "Modeling of Nitrogen Oxides Formation and Destruction in Combustion Systems," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 26, 2000, pp.417-458.
- 14- Glarborg P., Miller J.A., and Kee R.J., "Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-Stirred Reactors," *Combustion and Flame*, Vol. 65, 1986, pp.177-202.
- 15- Rutar T. and Malte P.C., "NO_x Formation in High-Pressure Jet-Stirred Reactors with Significance to Lean-Premixed Combustion Turbines," *Proceedings of ASME: TURBO EXPO*, 2001-GT-0067, 2001.
- 16- Jessee J.P., Gansman R.F., and Fiveland W.A., "Multi-Dimensional Analysis of Turbulent Natural Gas Flames Using Detailed Chemical Kinetics," *Combustion Science and Technology*, Vol. 129, 1997, pp.113-140.
- 17- Magel H.C., Schnell, U., and Hein K.R.G., "Simulation of Detailed Chemistry in a Turbulent Combustor Flow," *Twenty-Sixth International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1996, pp.67-74.
- 18- Turns S.R., *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*, 2nd Ed., McGraw-Hill, 2000.
- 19- Gemmen R.S., "Oxidation of Low Calorific Value Gases - Applying Optimization Techniques to Combustor Design," U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, DOE/NETL-2000/1107, 1999.
- 20- Bowman C.T., Hanson R.K., Davidson D.F., Gardiner W.C.J., Lissinsky V., Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., and Goldenberg M., "GRI-Mech Home Page," http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, 2000.
- 21- GAS-PHASE-KINETICS Core Utility Manual, CHEMKIN Collection, Release 3.7.1, Reaction Design, 2003.
- 22- Saltelli A., Chan K., and Scott E.M., Eds., *Sensitivity Analysis*, John Wiley & Sons, 2000.
- 23- Frouzakis C.E. and Boulouchos K., "Analysis and Reduction of the CH₄-Air Mechanism at Lean Conditions," *Combustion Science and Technology*, Vol. 159, 2000, pp.281-303.
- 24- Soyhan H.S., Mauss F., and Sorousbay C., "Chemical Kinetic Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines Using Reduced Chemistry," *Combustion Science and Technology*, Vol. 174, 2002, pp.73-91.
- ۲۵- سرودی، محمدعلی، "تدوین نرم افزار محاسبه خواص و ترکیبات تعادلی واکنشهای شیمیایی،" مرکز تحقیقات فناوری پیشرانس، پژوهشکده سیستم های پدافند هوایی، PTRC-CS-8301، ۱۳۸۳.
- 26- Montgomery C.J., Swensen D.A., Harding T.V., and Bockelie M.J., "Automated Creation and Testing of Reduced Chemical Kinetic Mechanisms," AIAA Paper, AIAA 2001-3418, 2001.