

ارائه‌ی یک مکانیزم کاهش‌ی جدید برای اکسیداسیون متان به روش حداقل‌سازی خطای شبیه‌سازی

علی اسدی^{۱*}، علیرضا فارسی‌زاده^۲، جواد خادم^۳

گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه بیرجند، ایران

(*علی اسدی: aliasadi450@gmail.com)

چکیده

برای سهولت در شبیه‌سازی فرایند احتراق و صرفه‌جویی در زمان و هزینه، یافتن مکانیزم‌های کاهش‌ی جدید با تعداد گونه‌ها و واکنش‌های کمتر همواره مورد توجه محققان بوده است. در این تحقیق یک مکانیزم کاهش‌ی برای اکسیداسیون متان پیشنهاد شده است. مکانیزم اصلی دارای ۱۳۵۹ واکنش و ۲۳۰ گونه می‌باشد، در حالی که مکانیزم کاهش‌ی پیشنهاد شده‌ی جدید دارای ۱۰۰ واکنش و ۳۳ گونه است. کاهش مکانیزم بوسیله‌ی روش جدیدی به نام حداقل‌سازی خطای شبیه‌سازی انجام شده است. بر طبق الگوریتم حداقل‌سازی خطای شبیه‌سازی، فرایند ساخت یک مکانیزم از گونه‌های مهم آغاز می‌شود. به طور عمده با اضافه شدن دستگاه‌های متصل شده‌ی گونه‌ها، که بر اساس نرمالیزه کردن ژاکوبین مشخص می‌شوند، چندین مکانیزم پایدار تولید می‌شود. مدل احتراق با هریک از این مکانیزم‌ها شبیه‌سازی شده و مکانیزمی که کمترین خطا را تولید کند، یعنی انحراف آن از مکانیزم کامل کمتر باشد، انتخاب می‌شود. سپس در چندین مرحله، دستگاه‌های متصل دیگر گونه‌ها اضافه شده، اندازه‌ی مکانیزم به تدریج افزایش می‌یابد و وقتی که خطا کمتر از حد آستانه‌ی مورد نیاز شود، فرایند ساخت مکانیزم به اتمام می‌رسد. یکی از پارامترهای مهم در بررسی دقت مکانیزم‌های کاهش‌ی، تاخیر زمانی اشتعال می‌باشد. نمودارهای رسم شده‌ی تاخیر زمانی اشتعال در مدل راکتور همگن، با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌ساز احتراق کمکین نشان می‌دهند که مکانیزم کاهش‌ی پیشنهاد شده به خوبی قابل استفاده در شبیه‌سازی‌های احتراقی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: مکانیزم کاهش‌ی - حداقل‌سازی خطای شبیه‌سازی - اکسیداسیون متان - تاخیر زمانی اشتعال.

۱- مقدمه

یکی از نتایج پیشرفت در سنتتیک گاز، ایجاد مکانیزم‌های واکنش بسیار بزرگ برای احتراق هیدروکربن‌ها و دیگر ترکیب‌های آلی است. خصوصاً مدل‌های احتراق دما پایین و اشتعال، به مکانیزم‌هایی احتیاج دارند که ممکن است چند صد گونه و هزاران واکنش را در برگیرند. یکی از دلایل این پدیده این است که خالقان چنین مکانیزم‌هایی می‌خواهند این مکانیزم‌ها از درجه اعتماد بالایی برخوردار باشند و تمایل دارند که حتی گونه‌هایی که اهمیت آنها کم است یا مشخص نیست را در برگیرد. دلیل دیگر آن است که مکانیزم‌های کلی معمولاً برای دامنه‌ی وسیعی آزمایش می‌شوند، اما در دامنه‌ی محدودی از شرایط استفاده می‌شوند.

مکانیزم‌های واکنش به عنوان بخشی از مدل پیچیده به کار می‌روند (بطور مثال در مدل راکتور پیستونی، شعله‌ی آرام یا راکتور همگن و...). در شبیه‌سازی واکنش‌های شیمیایی، حل در نقاطی از زمان یا فضا که مشخص شده‌اند، تعیین می‌شوند. برای مثال، در مورد مسائل صفر بعدی غیر ساکن، چندین نقطه‌ی زمانی مشخص می‌شوند، در حالی که برای مسائل ساکن توزیع

۱- دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک- تبدیل انرژی، دانشگاه بیرجند

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک- تبدیل انرژی، دانشگاه بیرجند

۳- استادیار و عضو هیات علمی گروه مهندسی مکانیک- تبدیل انرژی، دانشگاه بیرجند

شده‌ی مکانی، چندین نقطه‌ی مکانی تعیین شده‌اند. هدف از مکانیزم‌های کاهش‌ی بدست آوردن راه‌حل‌های تقریباً یکسان از مدل پیچیده برای گونه‌های مهم، در این نقاط با استفاده از مکانیزم‌های کوچکتر است.

حذف گونه‌ها و واکنش‌های اضافی از یک مکانیزم واکنشی بزرگ چندین فایده دارد. یکی از آن‌ها این است که اگر نیاز باشد شبیه‌سازی برای دفعات زیادی انجام شود، زمان شبیه‌سازی به میزان چشمگیری کاهش می‌یابد.

فرنکلاچ [۱] مدلی را برای حذف گونه‌ها و واکنش‌ها از مکانیزم کلی پیشنهاد کرد که در آن هدف، استخراج دوباره‌ی پروفیل‌های تاخیر زمانی اشتعال و دما بود. در این مدل آن دسته واکنش‌هایی که خیلی کندتر از مرحله یا مراحل تعیین‌کننده‌ی سرعت بودند و حرارت خیلی کمتری نسبت به واکنش‌های مرحله‌ی که بیشترین تولید حرارت را دارند، تولید می‌کردند، حذف می‌شوند. این روند در مقاله‌ی دیگری [۲] برای شعله‌های پیش‌آمیخته‌ی آرام توسعه یافت.

اسدی و خادم [۳] با استفاده از روش آنالیز حساسیت به کاهش مکانیزم پرداختند. واکنش‌های دارای حساسیت بالا محدود کننده‌ی سرعت هستند و در مکانیزم واکنش دارای اهمیت بالایی هستند. اما واکنش‌های دارای حساسیت پایین کم اهمیت و قابل چشم‌پوشی هستند. می‌توان واکنش‌های با حساسیت کم را از مکانیزم واکنش حذف نموده و مکانیزم را کاهش داد. اما نکته‌ی مهم در این روش این است که این واکنش باید در ارتباط با همه‌ی گونه‌های شرکت کننده در آن، حساسیت کمی داشته باشد.

اولین روش کلی سیستماتیک برای کاهش گونه‌ها توسط تورانی [۴] پیشنهاد شد و چندین روش دیگر برای این موضوع نیز بنا شد [۵-۱۵]. نقطه‌ی شروع همه‌ی روش‌های کاهش گونه‌ها این است که گونه‌ها معمولاً به یک میزان حائز اهمیت نیستند. هدف شبیه‌سازی، ایجاد دوباره‌ی پروفیل‌های غلظت گونه‌های مهم و یا برخی ویژگی‌های مهم آن‌ها است. در مدل-سازی احتراق، زمان اشتعال و سرعت شعله ویژگی‌هایی هستند که غالباً در شبیه‌سازی بررسی می‌شوند. روش‌های کاهش گونه‌ها، گونه‌های اضافی که می‌توانند از مکانیزم حذف شوند (با همه‌ی واکنش‌هایشان) را به طریقی که انحراف نتایج شبیه‌سازی برای گونه‌های مهم و ویژگی‌های مهم، از مکانیزم کلی کم باشد، تشخیص می‌دهند.

یکی از روش‌های کاهش گونه‌ها روش اتصال^۱ [۴] است که از الگوریتم زیر استفاده می‌کند: مربعات عناصر ژاکوبین نرمالیزه شده برای همه‌ی گونه‌های مهم جمع می‌شوند و مقدار B_i بدست آمده برای تعیین قدرت ارتباط مستقیم گونه‌ی i با گروه گونه‌های مهم استفاده می‌شود.

$$B_i = \sum_{j \in \text{group}} \bar{J}_{ij}^2 \quad (1)$$

گونه‌هایی که مقادیر B_i بالایی دارند به صورت تنگاتنگی با گونه‌های مهم ارتباط دارند. گونه‌هایی که بیشترین مقادیر B_i را نیز دارا هستند، در مجموع قرار می‌گیرند و مقادیر B_i دوباره محاسبه می‌شوند. این فرایند تکرار می‌شود تا اینکه یک فاصله در سری‌های مقادیر B_i مرتب شده ظاهر شود. گونه‌هایی که دارای مقادیر B_i بالاتر از فاصله هستند مستقیماً یا از طریق دیگر گونه‌ها به صورت تنگاتنگی به گونه‌های مهم مرتبط هستند. این‌ها گونه‌های ضروری هستند و سایر گونه‌ها اضافی می‌باشند. یک گونه اضافی است اگر در هر زمان بررسی شده اضافی باشد. سپس همه‌ی واکنش‌های گونه‌های اضافی از مکانیزم واکنش حذف می‌شوند. جزئیات بیشتر در مورد کشف گونه‌های اضافی به این روش در مقالات [۱۰ و ۱۱] آمده است.

روش اتصال فقط یک یا چند مکانیزم کاهش‌ی را بسته به تعداد تکرارها و مقادیر آستانه‌ی انتخاب شده نتیجه می‌دهد. از طرفی اگر تعداد گونه‌های زیادی در مکانیزم وجود داشته باشد، در اکثر شرایط هیچ شکافی بین مقادیر B_i پدیدار نمی‌شود و بنابراین مشخص نیست که تکرار باید در چه زمانی از بررسی متوقف شود. اشکال دیگر در این روش این است که همانطور که بیشتر و بیشتر گونه‌ها به گروه اضافه می‌شوند، نقش خاص گونه‌های مهم به سرعت کاهش می‌یابد. بنابراین، خطای گونه‌های مهم ضرورتاً با اضافه شدن اغلب گونه‌های متصل شده به گروه، کاهش نمی‌یابد.

¹ Connectivity Method

اخیراً سو و لا [۹] فرایند کاهش مکانیزم خودکاری بر اساس تئوری رابطه‌ی گراف مستقیم^۱ (DRG) ابداع کرده‌اند. هر رأس در DRG گونه‌ای را در مکانیزم کلی نشان می‌دهد و لبه‌ی رأس A تا رأس B وجود دارد اگر و فقط اگر حذف گونه‌ی B خطای زیادی را به شدت تولید گونه‌ی A القا کند. این تاثیر از طریق توزیع نرمالیزه شده‌ی r_{AB} اندازه‌گیری می‌شود و تحت عنوان معادله‌ی زیر تعریف می‌شود:

$$r_{AB} = \sum_{i: B \text{ involved}} |v_{A,i} R_i| / \sum_i |v_{A,i} R_i| \quad (2)$$

که $v_{A,i}$ ضریب استوکیومتریکی گونه‌ی A در واکنش i می‌باشد و R_i میزان خالص واکنش برگشت‌پذیر i است که متفاوت از شدت واکنش‌های رفت و برگشت می‌باشد. شروع از یک دستگاه گونه‌های مهم ارائه شده توسط رأس‌های مستقل و آستانه‌ی $0 < \epsilon < 1$ است و DRG در فرایندی تکراری از طریق ترسیم محورها‌ی آن‌ها و رؤس منطبق برای $r_{AB} > \epsilon$ بنا می‌شود. عملکرد DRG را می‌توان از طریق دوباره آغاز کردن فرایند، که "DRG دو مرحله‌ای" نامیده می‌شود، بهبود بخشید [۱۰]. در این مورد اولین مرحله‌ی کاهش DRG، مرحله‌ی اصلی کاهش است، درحالی‌که مرحله‌ی دوم DRG برای بهبود نتیجه‌ی اولین مرحله بکار می‌رود و در این مسیر گونه‌های بیشتری می‌توانند حذف شوند.

یک نقطه ضعف مهم روش DRG این است که مقدار ϵ مستقیماً به خطای مکانیزم کاهش‌ی مرتبط نمی‌شود. علاوه بر این ضمانتی وجود ندارد که کاهش ϵ در حالت یکنواخت، به کم شدن خطای کاهش منجر شود. بنابراین یک روش نصف کردنی برای بهترین آستانه، ممکن است همیشه کمترین مکانیزم کاهش‌ی را در یک خطای شبیه سازی مورد نیاز فراهم نکند. همچنین در روش DRG فرض بر این است که همه‌ی گونه‌های منتخب به نسبتی مساوی حائز اهمیت هستند و آن گونه‌هایی که به صورتی شدید با این گونه‌ها کوپل می‌شوند، انتخاب می‌شوند. این یعنی گونه‌هایی که در واقع اضافی هستند ممکن است در مکانیزم کاهش‌ی حفظ شوند. این الگوریتم سعی می‌کند به صورت مختصر فلاکس‌های همه‌ی گونه‌های منتخب، حتی در نواحی که غلظت‌های در نظر گرفته شده به صورت قابل اغماض هستند را دوباره ایجاد کند. ناکارآمدی دیگر این است که روش DRG نمی‌تواند تاثیر جسم‌های سوم را در نظر بگیرد. به طور کلی نمی‌تواند وابستگی گونه‌هایی که از زوج‌های غیر شیمیایی، همچون توسعه‌ی ترکیب گازهای واکنشی با فشار ثابت که به دلیل تغییر تعداد کلی مول حاصل می‌شوند، را کنترل کند.

۲- روش حداقل سازی خطای شبیه سازی اتصال (SEM-CM)^۲

۲-۱- اندازه گیری خطا

خطای نسبی، بر انحرافات نسبی بزرگ غلظت‌های کوچک تاکید دارد، درحالی‌که خطای مطلق فقط به تغییرات غلظت-های بزرگ حساس است [۱۶]. برای کاربردی کردن این موضوع می‌توان از یک تابع خطای ترکیبی استفاده کرد. خطاها در چندین زمان محاسبه می‌شوند و می‌توانند به صورت لگاریتمی یا خطی در زمان‌های با فاصله‌ی مساوی توزیع شوند (با توجه به آنچه که مورد نیاز مسئله است). خطای موضعی گونه‌ی مهم i در زمان t_j توسط $\delta_i(t_j)$ نشان داده می‌شود و توسط تابع خطای زیر مشخص می‌شود:

$$\delta_i(t_j) = 2 \frac{c_i^{red}(t_j) - c_i^{full}(t_j)}{c_i^{full}(t_j) + c_{i,MAX}^{full}} \approx \begin{cases} \frac{c_i^{red}(t_j) - c_i^{full}(t_j)}{c_{i,MAX}^{full}} & \text{if } c_i^{full}(t_j) \approx c_{i,MAX}^{full} \\ \frac{c_i^{red}(t_j) - c_i^{full}(t_j)}{c_{i,MAX}^{full} / 2} & \text{if } c_i^{full}(t_j) \ll c_{i,MAX}^{full} \end{cases} \quad (3)$$

¹ Directed Relation Graph

² Simulation Error Minimization-Connectivity Method

که $c_i^{red}(t_j)$ و $c_i^{full}(t_j)$ ، 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:

$$c_{i,MAX}^{full} = \max_j c_i^{full}(t_j) \quad (۴)$$

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، کمتر می‌باشد و به عنوان خطای مطلق محاسبه شده عمل می‌کند. ماکزیمم خطای کلی (δ_{MAX}) بر اساس بیشترین میزان خطاهای گونه‌های مهم ($\delta_{i,MAX}$)، به شکل معادلات زیر تعریف می‌شود:

$$\delta_{i,MAX} = \max_j |\delta_i(t_j)| \quad (۵)$$

$$\delta_{MAX} = \max_i \delta_{i,MAX} \quad (۶)$$

خطا (δ_{RMS}) با استفاده از مجذور مربع خطاهای گونه‌های مهم ($\delta_{i,RMS}$) بدست می‌آید:

$$\delta_{i,RMS} = \left(n_i^{-1} \sum_j \delta_i(t_j)^2 \right)^{1/2} \quad (۷)$$

$$\delta_{RMS} = \left(n_{imp}^{-1} \sum_i \delta_{i,RMS}^2 \right)^{1/2} \quad (۸)$$

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.

این محاسبه‌ی خطا برای مورد کلی مناسب است، اما می‌توان از تعاریف دیگری نیز برای محاسبه‌ی خطا استفاده کرد. به عنوان مثال تعریف مناسب دیگر برای خطا، توسط تغییر زمان معرفی می‌شود. این خطا ارتباطی به شبیه سازی آزمایشات راکتور جریان با زمان نامشخص صفر دارد. مکانیزم‌های کاهش‌ی باید غالباً ویژگی‌های مهم همچون زمان اشتعال و سرعت شعله در مدل‌های اشتعال و شعله‌های آرام را بازآفرینی کنند. خطای اندازه‌گیری که در بالا به آن اشاره شد، انحراف پروفیل‌های غلظت مکانیزم‌های اصلی و کاهش‌ی را بررسی می‌کند. اما تغییر ویژگی‌های شبیه سازی شده می‌تواند به شیوه‌ی مشابهی کنترل شود.

(i) مقداردهی اولیه

اولین مرحله انجام شبیه سازی، با بکارگیری مکانیزم کامل است. مجموعه‌های غلظت و ماتریس‌های ژاکوبین 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.

(ii) تعیین مجموعه‌های مکمل گونه‌ها

مجموعه‌های مکمل گونه‌ها به صورت متعلق به گروهی از n گونه‌ی منتخب، جستجو می‌شوند. چندین مجموعه‌ی مکمل را می‌توان از طریق در نظر گرفتن همه‌ی گونه‌های اولین واکنش و حذف یکی از انتخاب شده‌ها مشخص نمود. اگر حداقل یک گونه باقی بماند، این گونه اولین مجموعه‌ی مکمل را تشکیل می‌دهد. این روش با در نظر گرفتن تمام مراحل واکنش، فهرستی از مجموعه‌های مکمل گونه‌ها را فراهم می‌آورد. برخی از این مجموعه‌های مکمل می‌توانند یکسان باشند و فقط تفاوت در جستجوی بیشتر خواهد بود. توجه داشته باشید که این مجموعه‌ها ممکن است یکدیگر را دربرگیرند یا یکی شوند.

(iii) تولید مجموعه‌های گسترده‌ی گونه‌ها

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 شبیه سازی پیدا کنیم. فرایند ساخت مکانیزم تا سطح عمق m 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 اتصال در هر زمان واکنش t_k تکرار می‌شود. بنابراین تعداد مجموعه‌های گسترش یافته‌ی حاصله‌ی گونه‌ها در بیشترین تعداد، $m \times n_k$ است که n_k تعداد زمان‌ها است. با توجه به اینکه برخی از این مجموعه‌ها می‌توانند یکسان باشند، این تعداد می‌تواند کمتر از این نیز باشد.

(iv) تولید مکانیزم‌های کاهش‌ی سازگار

در مرحله‌ی بعد هر مجموعه‌ی توسعه یافته بررسی می‌شود تا مشخص شود که آیا همه‌ی گونه‌های تشکیل دهنده‌ی آن زنده هستند یا نه. اگر همه‌ی گونه‌ها زنده باشند، مراحل واکنش مکانیزم کامل که فقط این گونه‌ها را در برمی‌گیرند، مکانیزم سازگاری را شکل می‌دهند. در غیر اینصورت مراحل واکنش که گونه‌های غیر زنده را تولید می‌کنند، مشخص می‌شوند و مجموعه‌های مکمل منطبق تعیین می‌گردند. یک گونه در زمان ارائه شده‌ی t_k زنده است اگر از گونه‌های زنده در هر دوره‌ی زمانی قبلی شکل گرفته باشد. بنابراین حداکثر مقادیر J_{ij}^2 تا زمان حقیقی t_k برای محاسبه‌ی مقادیر \bar{C}_k استفاده می‌شوند تا مجموعه‌های مکمل را درجه‌بندی کنند:

$$\bar{M}_{ij}(t_k)^2 = \max_{1 \leq k} J_{ij}(t_k)^2 \quad (9)$$

$$\bar{C}_k = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in \text{set}} \bar{B}_i = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in \text{set } j: \text{ non-living and selected}} \bar{M}_{ij}^2 \quad (10)$$

گونه‌های متعلق به مجموعه‌ی مکمل درجه بالا به گروه گونه‌های منتخب افزوده می‌شود. این فرایند تکرار می‌شود تا اینکه همه‌ی گونه‌ها زنده می‌شوند. به طور خلاصه در مرحله‌ی (iii) چندین مجموعه‌ی گونه‌های مختلف تولید می‌شوند و در مرحله-ی (iv) مکانیزم‌های سازگار متعلق به آنها ساخته می‌شوند.

(v) شبیه سازی و ایجاد پایگاه داده

کارایی هر مکانیزم کاهش‌ی از طریق شبیه سازی مورد بررسی قرار می‌گیرد. یک پایگاه داده تنظیم می‌شود که در آن هر ورودی، یک مجموعه‌ی گونه و خطای δ_{RMS} و δ_{MAX} محاسبه شده‌ی منطبق را در بر می‌گیرد. ممکن است چندین حلقه‌ی مراحل (ii) تا (iv) مجموعه‌های مشابهی را ایجاد کنند. برای مثال، مجموعه‌ی مشابه که $n+2$ گونه را داراست ممکن است هم از مجموعه‌های با n و هم $n+1$ گونه‌ای حاصل شود. برای اینکه از تکرار شبیه سازی پرهیز شود همیشه بررسی می‌شود که آیا مجموعه‌ی گونه‌های مورد تحقیق تا کنون در پایگاه داده وجود داشته‌اند یا نه. اگر وجود داشته باشد، شبیه سازی مورد نظر تکرار نمی‌شود.

(vi) شروع کردن یک حلقه‌ی جدید

کوچکترین مکانیزم‌ها که بیش از n گونه دارند (معمولا $n+1$ گونه) در پایگاه داده جستجو می‌شوند و یک یا دو تا از آن‌ها تحت عنوان نقطه‌ی آغاز حلقه‌ی بعدی فرایند ساخت مکانیزم انتخاب می‌شوند. هدف اصلی ما کاهش خطای δ_{MAX} در طی فرایند ایجاد واکنش است. بنابراین مکانیزم کاهش‌ی با کمترین خطای δ_{MAX} انتخاب می‌شود. به هر حال خطای δ_{MAX} فقط به آن تغییرات مکانیزم حساس است که به صورت چشمگیری بر پروفیل‌های غلظت گونه‌های مهمی که خطاهای نزدیک به δ_{MAX} دارند، تأثیر می‌گذارد. بنابراین δ_{MAX} همیشه از طریق افزودن گونه‌های جدید تغییر نمی‌کند. خطای δ_{RMS} از آنجا که خطای

همه گونه‌های مهم را در هر زمان در بر می‌گیرد، به شیوه‌ی عکس رفتار می‌کند، بنابراین نسبت به هر تغییری که بر پروفیل‌های غلظت‌شان تأثیر می‌گذارد، حساس است.

کاهش چشمگیر در δ_{MAX} که هدف اولیه ماست همیشه با کاهش چشمگیر δ_{RMS} همراه نمی‌شود. این مورد زمانی است که δ_{MAX} بزرگ از انحراف محلی تند پروفیل غلظت گونه‌های مهم نشأت می‌گیرد. در نظر گرفتن هر کدام از δ_{MAX} یا δ_{RMS} به تنهایی در ساخت مکانیزم‌ها موثر نیستند.

دستگاه گونه‌های مرتبط با کوچکترین خطای δ_{RMS} به عنوان دستگاه آغازین گونه‌های منتخب در حلقه بعدی به کار می‌رود. اگر مجموعه‌ی مرتبط با کوچکترین δ_{MAX} نوع متفاوتی باشد، این مجموعه نیز به عنوان مجموعه‌ی آغازین استفاده می‌شود. اگر کمترین خطای δ_{MAX} ، بیشتر از آستانه‌ی مورد نیاز باشد، همه مراحل از مرحله (ii) تکرار می‌شوند. در غیر این صورت اولین قسمت کاهش مکانیزم کامل می‌شود. نتیجه مراحل (i) تا (vi) تولید پایگاه داده‌هاست که سری‌هایی از مجموعه‌های گونه‌ها را در بر می‌گیرد. برای هر تعداد از گونه‌ها مجموعه‌ی گونه‌ها با کمترین خطای δ_{MAX} مشخص می‌شود.

در الگوریتم بالا در مرحله (iii) اولین m مجموعه‌ی مکمل مورد توجه قرار می‌گیرد. m بزرگتر ممکن است به مکانیزم کاهش، که خطای کمتری بعد از یک سیکل دارد منجر شود. اما ممکن است که بعد از چندین سیکل، مجموعه‌ای با m کوچکتر به خطای کمتری برای تعداد گونه‌های مشابه منجر شود.

اگر ابتدا فرایند را با سطح عمق اندک m بکار ببریم، سپس با سطح بزرگتر (به عنوان مثال $m+1$ ، $2m$ و $4m$ و ...) نمی‌توانیم به مکانیزم کاهش پیشنهادی بدتری برسیم که تعداد گونه‌های مشابهی را دارد، زیرا پایگاه داده در طی همه حالت‌های قبلی که ایجاد شده، به کار می‌رود. بنابراین با این روش ممکن است به نتایج بهتر و بهتری از طریق افزایش تدریجی m برسیم. در حالی که فرایند توصیف شده در مراحل (i) تا (vi) به طرز موثری تعداد گونه‌ها را کاهش می‌دهد، مکانیزم‌های کاهش ممکن است هنوز شامل واکنش‌های اضافی باشند.

۲-۲- حذف واکنش‌های زائد از طریق روش^۱ SEM - PCAF

فرایند بالا به سری‌های مکانیزم‌های کاهش سازگار با تعداد متفاوت گونه‌های مهم منجر می‌گردد. این مکانیزم‌ها را می‌توان از طریق حذف واکنش‌های زائد، بیشتر از این کاهش داد. این کار ممکن است مکانیزم کاهش یافته‌ای را که می‌تواند سریعتر شبیه سازی شود ایجاد کند، در حالی که خطای شبیه سازی ضرورتاً ثابت باقی می‌ماند.

۲-۲-۱- تشخیص واکنش‌های زائد

تشخیص واکنش‌های زائد با استفاده از تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) شدت حساسیت ماتریس F صورت می‌گیرد [۱۷ و ۱۸]. ماتریس شدت حساسیت نرمالیزه شده به شکل $\bar{F}_{ij} = \left(\frac{K_i}{f_j} \right) \left(\frac{\partial f_j}{\partial K_i} \right)$ تعریف می‌شود.

افزایش مقادیر آستانه‌ی PCAF در مراحل کوچک، به حذف واکنش‌های بیشتر منجر می‌گردد و تغییرات اندک اما غیر یکنواختی را در خطای گونه‌های مهم ایجاد می‌کند. بنابراین غیر ممکن است مقادیر آستانه مطلوب را بر اساس بررسی سیستماتیک بیابیم. در ابتدا آستانه‌های پایین برای مقادیر ویژه و بردارهای ویژه انتخاب می‌شوند و به حذف محالی اندک از واکنش منجر می‌شوند. سپس آستانه‌ها به صورت مستقل تغییر می‌کنند و به چندین مکانیزم مختلف و کوچکتر کاهش منجر می‌شوند. هر یک از مکانیزم‌های حاصله‌ی کاهش برای سازگاری مورد بررسی قرار می‌گیرند. اگر یک مکانیزم غیر سازگار باشد، آستانه‌های منطبق بسیار بلند در نظر گرفته می‌شوند و این مکانیزم حذف می‌شود.

¹ Principal Component Analysis of Matrix F with Simulation Error Minimization

۲-۲-۲- یافتن سریعترین مکانیزم کاهشی با خطای شبیه سازی کوچک

شبیه سازی‌ها با همه مکانیزم‌های سازگار انجام می‌شود و خطاها ثبت می‌شوند. بسیاری از مکانیزم‌های کاهشی مختلف ممکن است خطایی داشته باشند که بسیار نزدیک به کوچکترین خطای بدست آمده است. به هر حال این مکانیزم‌ها ممکن است به صورت چشمگیری تعداد متفاوتی از واکنش‌ها را داشته باشند، اما زمان‌های محاسباتی مورد نیاز برای شبیه سازی ممکن است به صورت قابل ملاحظه‌ای فرق کند. هدف این است که سریعترین آن‌ها را در بین همه مکانیزم‌های کاهشی بیابیم که در عین حال خطاهای اندک مشابهی دارند.

حذف مراحل واکنش ممکن است تطابق نتایج شبیه سازی با مکانیزم کامل را بهتر یا بدتر کند. فرایند SEM انتخاب مرحله‌ای را امکان‌پذیر می‌سازد، که در آن فرایند حذف به نتایج شبیه سازی منجر می‌شود که به نتایج بدست آمده از مکانیزم کلی نزدیکتر هستند. در بیشتر موارد کاهش اندک خطا بعد از کاهش SEM - PCAF مشاهده می‌شود.

۳- نتایج

مکانیزم کلی مورد استفاده در این تحقیق که مربوط به اکسیداسیون متان [۱۹] می‌باشد، دارای ۱۳۵۹ واکنش از ۲۳۰ گونه و ۶ عنصر می‌باشد. پس از کاهش این مکانیزم به روش حداقل سازی خطای شبیه سازی که در بخش قبلی شرح داده شد، تعداد ۵۲ مکانیزم کاهشی در فرمت کمکین حاصل شد. این ۵۲ مکانیزم کاهشی، همگی دارای ۶ عنصر هستند، اما تعداد واکنش‌های آن‌ها متفاوت است. تعداد واکنش‌ها برای کوچکترین مکانیزم کاهشی، ۱۰۰ و برای بزرگترین مکانیزم کاهشی در این مجموعه ۱۹۵ واکنش از ۳۳ گونه می‌باشد.

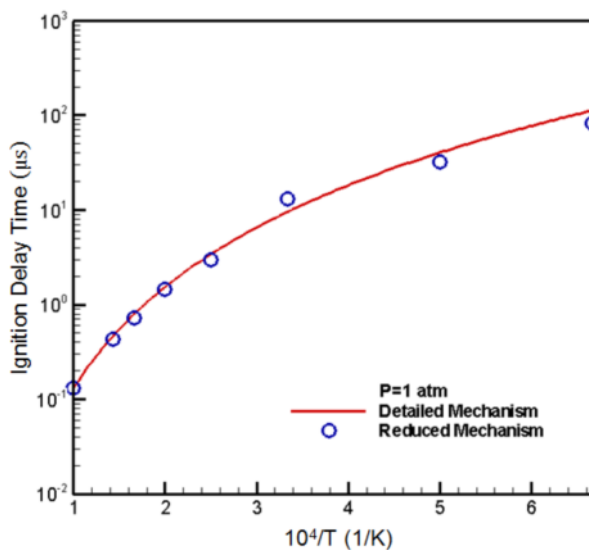
برای کاهش مکانیزم کلی، ابتدا مکانیزم کلی در فرمت کمکین، با استفاده از کد TRANS به فرمت داخلی قابل استفاده در الگوریتم‌های SEM-CM و SEM-PCAF تبدیل می‌شود. سپس ابتدا با استفاده از کد SEM-CM عمل حذف گونه‌های زائد و بعد از آن با استفاده از کد SEM-PCAF عملیات حذف واکنش‌های زائد صورت گرفته است. در این بین عملیات انتگرال‌گیری از سیستم معادلات دیفرانسیلی سنتیک، توسط کد TIBOX انجام شده است. در نهایت کوچکترین مکانیزم کاهشی که شامل ۱۰۰ واکنش از ۳۳ گونه و ۶ عنصر می‌باشد، به عنوان مکانیزم کاهشی پیشنهادی انتخاب گردیده است.

در ادامه، نتایج مقایسه مکانیزم کاهشی پیشنهادی با مکانیزم کلی ارائه می‌شود. همانطور که پیش‌تر گفته شد یکی از پارامترهای مهم در بررسی دقت مکانیزم‌های کاهشی تاخیر زمانی اشتعال می‌باشد که به صورت، زمانی که کسر مولی گونه‌ی OH به حداکثر مقدار خود می‌رسد، تعریف می‌شود. بدین منظور شبیه سازی احتراق متان با استفاده از دو مکانیزم کلی و پیشنهادی در راکتور همگن نرم‌افزار کمکین انجام گردیده است. داده‌های ورودی شبیه سازی در نرم‌افزار کمکین در جدول (۱) آمده است.

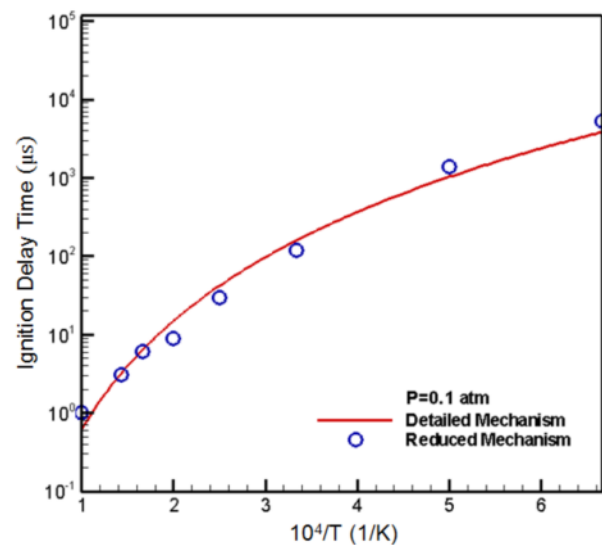
جدول ۱- داده‌های اولیه راکتور همگن در شبیه‌سازی

دمای اولیه راکتور (K)	فشار راکتور (bar)
۱۵۰۰	۰/۱
۲۰۰۰	
۳۰۰۰	۱
۴۰۰۰	
۵۰۰۰	۲
۶۰۰۰	
۷۰۰۰	۵
۱۰۰۰۰	

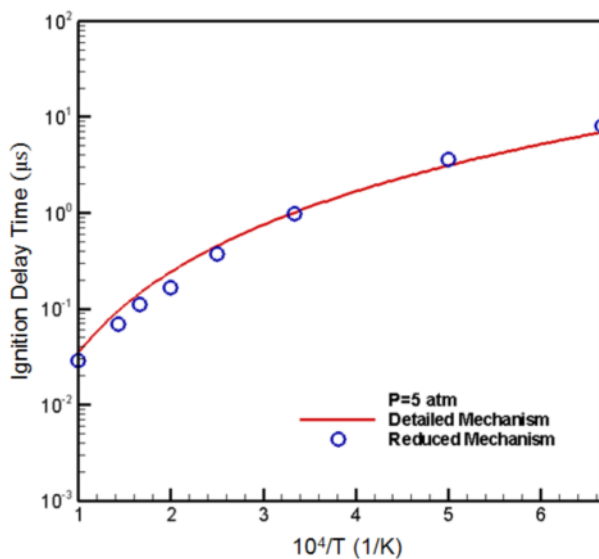
شکل‌های (۱) تا (۴) به ترتیب نمودارهای تأخیر زمانی اشتعال در فشارهای $P=0.1$ atm تا $P=5.0$ atm را بر اساس تغییرات دمای ورودی نشان می‌دهند. همانطور که در همه این نمودارها مشاهده می‌شود، تأخیر زمانی اشتعال با استفاده از مکانیزم پیشنهادی با دقت خوبی بر منحنی تأخیر زمانی اشتعال که با استفاده از مکانیزم کلی بدست آمده است، مطابقت دارد. با دقت در این نمودارها درمی‌یابیم که با افزایش دما رفته رفته تأخیر زمانی اشتعال کاهش می‌یابد یا به عبارتی اشتعال سریعتر صورت می‌گیرد. دلیل این پدیده این است که با افزایش دمای ورودی، نرخ شکست زنجیره‌های بین اتم‌ها بیشتر شده و تولید رادیکال‌های فعال H ، O و OH افزایش می‌یابد و به تبع آن شدت انجام واکنش‌ها و در نتیجه شدت انجام واکنش کلی افزایش می‌یابد. نتیجه مجموعه‌ی این اتفاقات کاهش تأخیر زمانی اشتعال است.



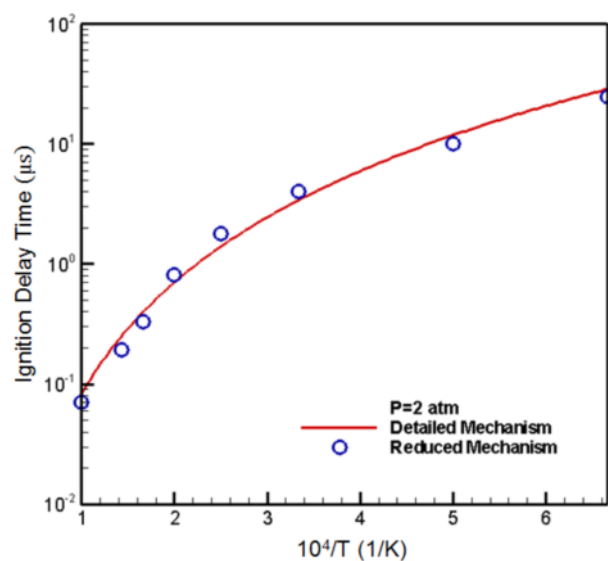
شکل ۲- منحنی تأخیر زمانی اشتعال برای مکانیزم‌های کلی و کاهش‌ی در فشار $P=1$ atm



شکل ۱- منحنی تأخیر زمانی اشتعال برای مکانیزم‌های کلی و کاهش‌ی در فشار $P=0.1$ atm



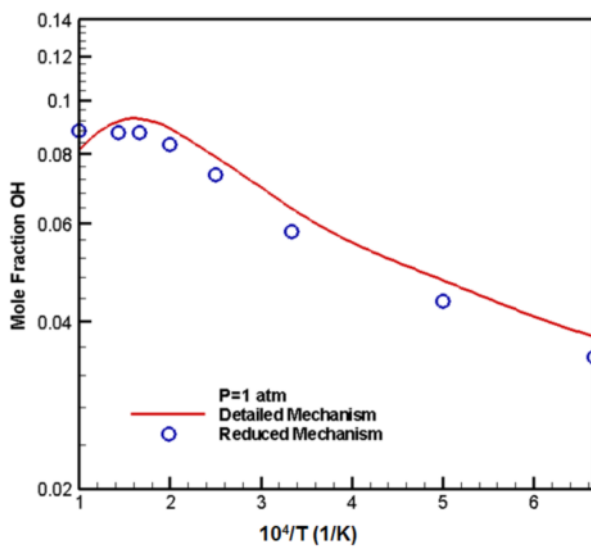
شکل ۴- منحنی تأخیر زمانی اشتعال برای مکانیزم‌های کلی و کاهش‌ی در فشار $P=5$ atm



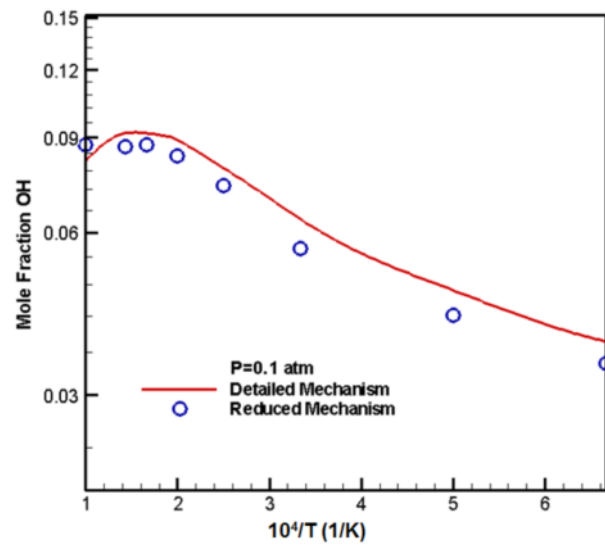
شکل ۳- منحنی تأخیر زمانی اشتعال برای مکانیزم‌های کلی و کاهش‌ی در فشار $P=2$ atm

همچنین با افزایش فشار، تاخیرهای زمانی اشتعال روندی کاهشی را طی می‌کنند یا به عبارتی افزایش فشار شروع فرایند احتراق را تسریع می‌کند. افزایش فشار باعث افزایش غلظت گونه‌های واکنش‌دهنده می‌شود و این افزایش غلظت، افزایش شدت انجام واکنش‌ها را نتیجه می‌دهد. با افزایش شدت واکنش‌ها، شدت واکنش کلی افزایش می‌یابد و بنابراین تاخیر زمانی اشتعال کاهش می‌یابد.

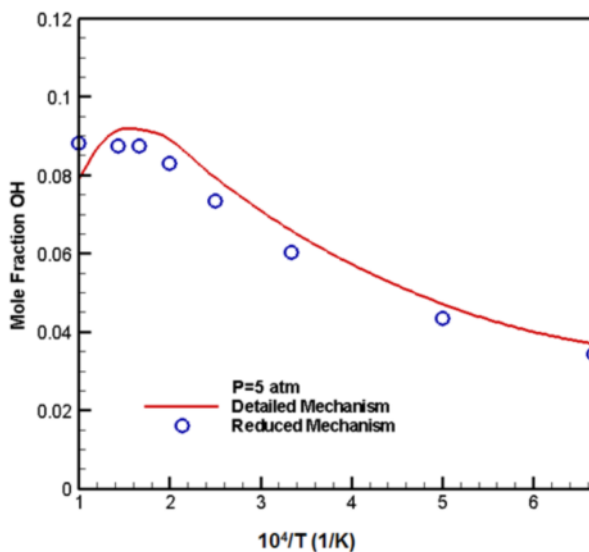
شکل‌های (۵) تا (۸) به ترتیب نمودارهای کسر مولی گونه‌ی OH در فشارهای $P=0.1$ atm تا $P=5.0$ atm را بر اساس تغییرات دما نشان می‌دهند. در این منحنی‌ها کسر مولی گونه‌ی OH در زمان تاخیر اشتعال و بر حسب دمای ورودی ترسیم شده است. همانطور که از نمودارها پیداست، نتایج بدست آمده از مکانیزم کاهشی پیشنهادی با دقت نسبتاً خوبی با نتایج حاصل از مکانیزم کلی مطابقت دارد. با توجه به اینکه تاخیر زمانی اشتعال بر اساس حداکثر مقدار کسر مولی گونه‌ی OH تعریف می‌شود، مقادیر ماکزیمم کسر مولی گونه‌ی OH در هر یک از دماهای ورودی تقریباً ثابت است.



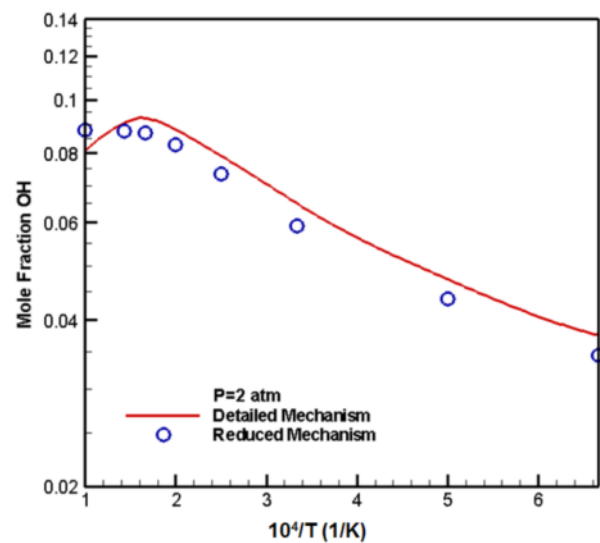
شکل ۶- منحنی کسر مولی OH برای مکانیزم‌های کلی و کاهشی در فشار $P=1$ atm



شکل ۵- منحنی کسر مولی OH برای مکانیزم‌های کلی و کاهشی در فشار $P=0.1$ atm



شکل ۸- منحنی کسر مولی OH برای مکانیزم‌های کلی و کاهشی در فشار $P=5$ atm



شکل ۷- منحنی کسر مولی OH برای مکانیزم‌های کلی و کاهشی در فشار $P=2$ atm

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق مکانیزم کلی اکسیداسیون متان که شامل ۱۳۵۹ واکنش از ۲۳۰ گونه می‌باشد، با استفاده از روش حداقل سازی خطای شبیه سازی کاهش یافت. مکانیزم کاهشی پیشنهادی شامل ۱۰۰ واکنش از ۳۳ گونه می‌باشد که کاهش چشمگیری نسبت به مکانیزم کلی داشته است. برای مقایسه مکانیزم کاهشی و مکانیزم کلی از پارامتر مهم تاخیر زمانی اشتعال استفاده شده است. نتایج حاصل از مکانیزم کاهشی پیشنهادی با دقت خوبی با نتایج حاصل از مکانیزم کلی مطابقت دارد. از نتایج برمی‌آید که با افزایش دما تاخیر زمانی اشتعال کاهش یافته و احتراق در زمان کوتاهتری آغاز می‌شود. دلیل این امر افزایش نرخ انجام واکنش‌ها به دلیل افزایش دما می‌باشد. افزایش فشار نیز با افزایش غلظت گونه‌های حاضر در واکنش و افزایش نرخ انجام واکنش‌ها و در نهایت با افزایش نرخ واکنش کلی به کاهش تاخیر زمانی اشتعال می‌انجامد. با توجه به اینکه تاخیر زمانی اشتعال بر اساس، زمان حداکثر مقدار گونه‌ی OH تعریف می‌شود، این مقدار حداکثر در دماها و فشارهای مختلف، مقدار تقریباً ثابتی است که در بخش نتایج نیز به آن اشاره شد.

مراجع

- 1- Frenklach, M., Kailasanath, K., Oran, E.S., "Systematic Development of Reduced Reaction Mechanisms for Dynamic Modeling", Progress in Astronautics and Aeronautics, 105 (2), pp. 365–376, 1986.
- 2- Wang, H., Frenklach, M., "Detailed Reduction of Reaction Mechanisms for Flame Modeling", Combustion and Flame 87, pp. 365–370, 1991.
- 3- Asadi, A., Khadem, J., "Numerical Study on Counterflow Diffusion Flames of Natural gas With CO₂ Dilution", Proceeding of the 7th International Seminar on Flame Structure and First Young Researchers' School on Flame Study, Novosibirsk, Russia, July 11-19, 2011.
- 4- Turányi, T., "Reduction of large reaction mechanisms", New Journal of Chemistry, 14, pp. 795–803, 1990.
- 5- Petzold, L., Zhu, W.J., "Model reduction for chemical kinetics: an optimization approach", AIChE Journal, 45 (4), pp. 869–886, 1999.
- 6- Soyhan, H., Mauss, F., Sorusbay, C., "Chemical Kinetic Modelling of Combustion in Internal Combustion Engines using Reduced Chemistry", Combustion Science and Technology, 174, pp. 73–91, 2002.
- 7- Luche, J., Reuillon, M., Boettner, J.C., Cathonnet, M., "Reduction of large detailed kinetic mechanisms: application to kerosene/air combustion", Combustion Science and Technology, 176, pp. 1935–1963, 2004.
- 8- Valorani, M., Creta, F., Goussis, D., Lee, J., Najm, H., "Chemical Kinetics Mechanism Simplification via CSP", Combustion and Flame 146, pp. 29–51, 2006.
- 9- Lu, T., Law, C.K., "A Directed Relation Graph Method for Mechanism Reduction", Proceedings of the Combustion Institute, 30, pp. 1333–1341, 2005.
- 10- Lu, T., Law, C., "Linear-Time Reduction of Large Kinetic Mechanisms with Directed Relation Graph: n-Heptane and iso-Octane", Combustion and Flame 144, pp. 24–36, 2006.
- 11- Lu, T., Law, C., "On the Applicability of Directed Relation Graph to the Reduction of Reaction Mechanisms", Combustion and Flame 146, pp. 472–483, 2006.
- 12- Zheng, X.L., Lu, T.F., Law, C.K., "Experimental Counterflow Ignition Temperatures and Reaction Mechanisms of 1,3-Butadiene", Proceedings of the Combustion Institute, 31, pp. 367–375, 2007.
- 13- Lu, T., Law, C., "Strategies for Mechanism Reduction for Large Hydrocarbons: n-Heptane", Combustion and Flame 154, pp. 153–163, 2008.
- 14- Pepiot, P., Pitsch, H., "Systematic Reduction of Large Chemical Kinetic Mechanisms", in: 4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, Philadelphia, PA, 2005.
- 15- Desjardins, P.P., Pitsch, H., "An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms", Combustion and Flame 154, pp. 67–81, 2008.



پنجمین کنفرانس سوخت و احتراق ایران

تهران - دانشگاه علم و صنعت ایران - بهمن ماه ۱۳۹۲



- 16- Nagy, T., Turányi, T., "*Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization*", *Combustion and Flame* 156, pp. 417–426, 2009.
- 17- Zsély, L., Turányi, T., "*The influence of thermal coupling and diffusion on the importance of reactions: The case study of hydrogen-air combustion*", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5, pp. 3622–3631, 2003.
- 18- Turányi, T., Bérces, T., Vajda, S., "*Reaction rate analysis of complex kinetics systems*" *International Journal of Chemical Kinetics*, 21, pp. 83–99, 1989.
- 19- <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html>