

توسعه مکانیزم کاهیده ۳۵ گامی در احتراق متان-هوا و تخمین آلاینده های NOx

کریم مظاهری^۱

عباس بابایی زارچ^{۲*}

۱ استاد دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده هوافضا

۲ کارشناس ارشد پیشرانش، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده هوافضا

* Abbasbabaei@gmail.com

چکیده

روش های زیادی برای تولید مکانیزم های کاهیده وجود دارد. بعضی از این روش ها کاملا غیر فیزیکی هستند در این نوع روش ها پایه اصلی محاسبات فرض شبه پایایی (QSSA) برای بعضی گونه های خاص درگیر در واکنش است. بدین معنی که در حین انجام واکنش میزان تولید و مصرف این گونه ها مساوی فرض میشود [۳] این فرض کمک میکند تا تعدادی از معادلات حذف گردند و در نهایت دستگاه معادلات ساده تر گردد.

روش های [4,5] computational singular perturbation (CSP), intrinsic low-dimensional manifold methods (IDL), [6,7], re-pro modeling [8], rate-controlled constrained equilibrium (RCCE) [9], flame generated manifolds methods (FGM) [10], Roussel & Fraser algorithm (RF) [11] and S-step algorithm [12] را میتوان به عنوان نمونه هایی از این گونه روش ها معرفی نمود. برتری این روش ها در مقابل دیگر روش ها در قابل انتخاب بودن تعداد گام های واکنش کاهیده است. یعنی میتوان تعداد گام های واکنش کاهیده را به میزان دلخواه کاهش داد. در عین حال یکی از عیب های اصلی این روش ها غیر متعارف بودن معادله سرعت واکنش های کاهیده است. معادله سرعت واکنش های کاهیده در این روش ها به صورت تابع جبری از سرعت واکنش های مکانیزم کاملی است که مکانیزم کاهیده توسط آن تولید میشود. این معادله به سادگی قابلیت بارگذاری در نرم افزارهای CFD را ندارد [۱۳].

آنالیز حساسیت و روش اسکلتی از دیگر روشهای مرسوم در کاهیدن واکنش های شیمیایی است. مکانیزم های اسکلتی به مکانیزم های کاهیده ای گفته میشود که توسط روشی خاص از یک مکانیزم کامل یا یک مکانیزم اسکلتی دیگر تولید میشوند یا به عبارتی دیگر واکنش های یک مکانیزم اسکلتی زیر مجموعه

در این مقاله الگوریتم تولید یک مدل کاهیده مناسب برای تخمین آلاینده های NOx و CO در احتراق متان در توربین های صنعتی مورد مطالعه قرار گرفته است. در این الگوریتم که بر مبنای آنالیز حساسیت است مکانیزم کاهیده از مکانیزم کامل GRI-3 که شامل ۳۲۵ واکنش و ۵۳ گونه است تولید میشود. با استفاده از آنالیز نرخ تشکیل ضریب اهمیت برای تمام گونه های درگیر در واکنش کامل GRI-3 تعریف و با توجه به آن، گونه های مهم برای آنالیز حساسیت انتخاب شده است. سپس با استفاده از آنالیز حساسیت، واکنش های مهم انتخاب شده اند. در نهایت با آنالیز مسیره های واکنشی، مسیر مکانیزم های بدست آمده در تولید گونه های مهم بهینه شده اند و مکانیزمی شامل ۳۵ واکنش و ۲۰ گونه درگیر بدست آمده است. برای اعتبار سنجی مکانیزم حاصله با استفاده از نرم افزار Chemkin و مدل احتراقی PSR احتراق متان در شرایط مختلف تحلیل و با مکانیزم کامل GRI-3 و دو مکانیزم اسکلتی دیگر مقایسه شده است.

کلیدواژگان: مکانیزم کاهیده، مکانیزم اسکلتی، احتراق، احتراق متان-هوا، GRI-3 Reduced Mechanism

۱. مقدمه

تحلیل عددی احتراق به منظور شناسایی و طراحی محفظه احتراق موتورهای درون سوز از اهمیت بالایی برخوردار است. در سال های اخیر با توجه به استانداردهای تصویب شده تخمین آلاینده هایی مانند NOx و CO در تحلیل های عددی از اهمیت بالایی برخوردار است [۱]. میدانیم که استفاده از مکانیزم کامل در تحلیل های CFD نیازمند زمان حل بسیار طولانی و پردازشگرهای پر هزینه است از این رو استفاده از مکانیزم کاهیده ای که بتواند در شرایطی خاص تخمین خوبی از مکانیزم کامل داشته باشد بسیار مفید خواهد بود [۲].

این آنالیز، نرخ تولید و مصرف هر کدام از گونه های درگیر در مکانیزم را ارائه میکند و در مجموع بیان میکند که نرخ تولید و مصرف این گونه به چه میزان است. بدین منظور برای مکانیزم کامل GRI-3 که شامل ۳۲۵ واکنش و ۵۳ گونه است در شرایط نسبت هم ارزی ۰.۶، ۰.۷، فشار ۱۴ اتمسفر، زمان اقامت ۱۰ میلی ثانیه و دبی جرمی ۴ کیلوگرم برثانیه که شرایط یکی از برنرهای محفظه احتراق موتور SGT-600 است، آنالیز نرخ تشکیل انجام شد و نرخ تولید و مصرف تمام گونه ها بصورت جداگانه محاسبه گردید. در نهایت با استفاده از رابطه (۱) میتوانیم این گونه ها را بر اساس پایا بودن مرتب نماییم.

$$\delta_{abs} = \frac{|w_i^c - w_i^p|}{\max(|w_i^c|, |w_i^p|)} \quad (1)$$

در اینجا w_i^c مجموع نرخ مصرف گونه ی i ام در تمام واکنش ها و w_i^p مجموع نرخ تولید گونه ی i ام در تمام واکنش ها است. مقدار δ_{abs} به صورت مطلق تمام گونه ها را بررسی میکند و اهمیت هر گونه را در نظر نمیگیرد بدین معنی که گونه هایی که در نهایت غلظت ناچیزی دارند و گونه هایی که غلظت بالایی دارند بصورت یکسان مقایسه میگردند. اگر بخواهیم اهمیت غلظت گونه ها را با میزان پایا بودن آنها ترکیب کنیم میتوانیم پارامتر جدیدی تعریف کنیم. با ضرب میزان غلظت گونه ها در δ_{abs} داریم:

$$\delta_{rel} = \chi_i \frac{|w_i^c - w_i^p|}{\max(|w_i^c|, |w_i^p|)} \quad (2)$$

در اصل متغیر δ_{rel} معیاری است که اهمیت هرگونه را نسبت به دیگر گونه ها مشخص میکند. با تعریف این متغیر میتوانیم گونه های هدف در آنالیز حساسیت را انتخاب نماییم. مشاهده میشود که در جدول ۱ تمامی گونه ها به ترتیب اهمیت کلی آنها بر اساس δ_{rel} مرتب شده است.

ای از واکنش های یک مکانیزم اسکلتی دیگر است (مکانیزم های کامل را نیز میتوان مکانیزم های اسکلتی در نظر گرفت). در این گونه روش ها که نیاز به دانش احتراقی است و کاری آماری محسوب میشوند، برای واکنش های بزرگ که شامل زیر-واکنش های بسیاری هستند آنالیز حساسیت انجام میشود و زیرواکنش هایی که اهمیت کمتری در پارامترهای هدف دارند حذف میگردند [۱۴، ۱۵]. برخلاف روش های قبل (غیر فیزیکی) ، در این گونه روش ها نمیتوان تعداد زیر واکنش ها را تا اندازه دلخواه کاهش داد. در کارهای مشابه و مطرح به تازگی آقای Megan F. Karalus و همکارانش مکانیزم اسکلتی ۱۷۷ گامی پیشنهاد داده اند، این مکانیزم علاوه بر احتراق متان گونه های آلاینده NOx را نیز پیش بینی میکند آنها توسط یک مدل احتراقی PSR در نرم افزار CHEMKIN-PRO و ترکیب روش آنالیز حساسیت و روش DRG از مکانیزم کامل GRI-3 [۱۶] این مکانیزم را بدست آورده اند [۱۷]. دیگر مکانیزم کاهیده مشابه مکانیزم DRM-22 است این مکانیزم مشهور در سال ۱۹۹۴ توسط Frenklach .M و Kazakov. A از مکانیزم کامل GRI-2.11 تولید شده و فاقد واکنش های تجزیه نیتروژن است و در مجموع ۱۰۴ زیر واکنش را شامل میشود [۱۸]. هدف اصلی ما در این مقاله ارائه یک مکانیزم کاهیده برای احتراق متان با استفاده از روش های فیزیکی مبتنی بر شهود بجای روش های غیر فیزیکی مرسوم میباشد، به همین منظور توجه خاصی به محدوده کاری محفظه توربین های مرسوم مانند SGT-600 می شود هرچند در بازه بسیار وسیعی اعتبار نتایج بررسی می گردد. پس از انجام آنالیز نرخ تشکیل با تعریف ضریب اهمیت برای تمام گونه های درگیر در مکانیزم کامل GRI-3 ابتدا گونه هایی که اهمیت بالایی دارند شناسایی میگردند و آنالیز حساسیت روی آنها انجام می شود در آنالیز حساسیت واکنش هایی که در نرخ تولید و غلظت نهایی این گونه ها پر اهمیت هستند شناسایی می شوند. در نهایت با استفاده از آنالیز مسیر ، مسیریابی که این واکنش ها طی میکنند و به گونه های اصلی میرسند بهینه میگردد. در نهایت مکانیزم بدست آمده با مکانیزم های مشابه مقایسه میگردد.

۲. آنالیز نرخ تشکیل و گونه های پایا

شناسایی گونه های پایا (QSS) یکی از اصلی ترین گام های تولید یک مکانیزم کاهیده به حساب می آید. معیارهای متفاوتی برای محاسبه گونه های پایا در واکنش های شیمیایی ارائه گردیده است [۱۹]. یکی از ابتدایی ترین و پرکاربرد ترین روش های محاسبه گونه های پایا بر اساس آنالیز نرخ تشکیل است.

است گونه‌های مشخص شده برای آنالیز حساسیت انتخاب شده است.

ردیف	گونه	δ_{rel}
1	O2	0.001506
2	H2O	0.000694
3	CO2	0.000573
4	CH4	3.02E-05
5	OH	3.77E-08
6	CO	7.98E-09
7	H2	1.49E-09
8	O	1.69E-11
9	H	3.71E-12
10	HO2	1.01E-12
11	H2O2	9.74E-13
12	CH2O	8.8E-13
13	CH3OH	6.78E-13
14	CH3	1.04E-13
15	HCO	2.32E-15
16	CH2	1.67E-15
17	CH2OH	1.56E-15
18	CH3O	1.47E-15
19	CH2(S)	7.55E-17
20	CH	1.65E-18
21	C	7.43E-21

جدول ۲ گونه های گروه اول

ردیف	گونه	δ_{rel}
1	N2	0.008417
2	NO	9.98E-08
3	N2O	1.03E-09
4	HCNO	8.36E-11
5	NH3	9.64E-12
6	HNCO	5.45E-12
7	NO2	3.09E-12
8	HOCN	1.50E-12
9	HCN	5.21E-13
10	NCO	6.63E-15
11	HNO	1.76E-15
12	NNH	4.99E-16
13	NH2	3.64E-16
14	NH	4.51E-17
15	CN	9.74E-18
16	N	6.18E-18
17	HCNN	1.79E-19
18	H2CN	5.76E-20

جدول ۳ گونه های گروه دوم

مشاهده میشود که گونه هایی که δ_{rel} آنها از 10^{-9} بیشتر است انتخاب شده است (بجز گونه H_2 که بررسی ما نشان میدهد قابل حذف است).

۳. آنالیز حساسیت

آنالیز حساسیت که یکی از مراحل اصلی تولید مکانیزم های کاهیده اسکلتی است، بدین معناست که حساسیت برای متغیرهای اصلی در یک واکنش نسبت به تغییر یک پارامتر خاص بررسی میگردد. برای واکنش های شیمیایی ضرایب حساسیت گوناگونی تعریف میشود در این مقاله از ضریب حساسیت مرتبه اول استفاده شده است. [۱۴] متغیرهای وابسته

ردیف	گونه	δ_{rel}	ردیف	گونه	δ_{rel}
1	N2	0.008417	27	CH2CO	9.4E-15
2	O2	0.001506	28	C2H6	7.06E-15
3	H2O	0.000694	29	NCO	6.63E-15
4	CO2	0.000573	30	HCO	2.32E-15
5	CH4	3.02E-05	31	HNO	1.76E-15
6	NO	9.98E-08	32	CH2	1.67E-15
7	OH	3.77E-08	33	CH2OH	1.56E-15
8	CO	7.98E-09	34	CH3O	1.47E-15
9	H2	1.49E-09	35	NNH	4.99E-16
10	N2O	1.03E-09	36	NH2	3.64E-16
11	HCNO	8.36E-11	37	C2H3	1.2E-16
12	O	1.69E-11	38	CH3CHO	1.16E-16
13	NH3	9.64E-12	39	C2H5	1.07E-16
14	HNCO	5.45E-12	40	CH2(S)	7.55E-17
15	H	3.71E-12	41	HCCO	5.68E-17
16	NO2	3.09E-12	42	NH	4.51E-17
17	HCCOH	2.45E-12	43	C2H	3.6E-17
18	HOCN	1.5E-12	44	CN	9.74E-18
19	HO2	1.01E-12	45	N	6.18E-18
20	H2O2	9.74E-13	46	CH2CHO	4.46E-18
21	CH2O	8.8E-13	47	CH	1.65E-18
22	CH3OH	6.78E-13	48	C3H8	1.37E-18
23	HCN	5.21E-13	49	HCNN	1.79E-19
24	CH3	1.04E-13	50	H2CN	5.76E-20
25	C2H2	6.24E-14	51	C3H7	3.05E-20
26	C2H4	1.74E-14	52	C	7.43E-21

جدول ۱ ضرایب اهمیت برای گونه های مکانیزم GRI-3

میدانیم که انتخاب با در نظر گرفتن مقیاس های زمانی انتخاب هوشمندانه ای است بدین معنی که ابتدا تولید و مصرف گونه ها را در سه مقیاس زمانی کلی [۲۰] تقسیم بندی و سپس گونه های پراهمیت را از جداول بدست آمده انتخاب میکنیم. در اینجا سه گروه اصلی مورد مطالعه قرار میگیرند.

۱- گونه هایی که در سوختن متان و تشکیل فرآورده های اصلی نقش دارند. این گروه شامل گونه هایی با حداکثر یک اتم کربن که اتم نیتروژن را شامل نشود است.

۲- گونه هایی که در سوختن نیتروژن و تشکیل آلاینده ناکس نقش دارند. تمام گونه هایی که اتم نیتروژن در تشکیل آنها نقش دارد یا به عبارتی شامل N هستند جزو این گروه اند.

۳- گونه هایی که در سوختن فرآورده های حاصل از سوختن متان تولید میشوند. گونه هایی که بیش از یک اتم کربن در آنها مشاهده میشود جزو این گروه بحساب می آیند

همانطور که بیان شد میتوان با این تقسیم بندی گونه های پراهمیت در بررسی را مشخص نمود. گونه های گروه ۳ از آن جهت که دارای اهمیت مستقل نبوده و در تولید یا مصرف گونه های اصلی اثر ناچیزی دارند مورد مطالعه قرار نمیگیرند و آنالیز حساسیت بروی آنها انجام نمیشود. گونه های مهم را تنها از گروه اول و دوم انتخاب میکنیم. در جدول های ۲ و ۳ که گونه های گروه اول و دوم بصورت تفکیک شده آورده شده

با توجه به محل برش ها واکنش های پراهمیت استخراج میشوند. برای ۶ گونه‌ی گروه اول پس از آنالیز حساسیت و استخراج واکنش های مهم در مجموع ۳۹ واکنش اصلی و برای سه گونه گروه دوم بعد از آنالیز حساسیت ۷ واکنش انتخاب میشود. حال اگر گونه های درگیر در واکنش های بدست آمده را مطالعه کنیم مشاهده میشود که در مجموع ۲۵ گونه و ۴۶ واکنش بدست آمده است.

گونه های درگیر در دو گروه تقسیم بندی شده است که با توجه به δ_{rel} محاسبه شده در قبل مرتب شده است. در جدول های ۶ و ۷ این گونه ها مشاهده میشوند.

ردیف	گونه	δ_{rel}
1	O2	0.001506
2	H2O	0.000694
3	CO2	0.000573
4	CH4	3.02E-05
5	OH	3.77E-08
6	CO	7.98E-09
7	H2	1.49E-09
8	O	1.69E-11
9	H	3.71E-12
10	HO2	1.01E-12
11	H2O2	9.74E-13
12	CH2O	8.8E-13
13	CH3OH	6.78E-13
14	CH3	1.04E-13
15	HCO	2.32E-15
16	CH2	1.67E-15
17	CH2OH	1.56E-15
18	CH3O	1.47E-15
19	CH2(S)	7.55E-17

جدول ۶ گونه های گروه اول در مکانیزم کاهش یافته

ردیف	گونه	δ_{rel}
1	N2	0.008417
2	NO	9.98E-08
3	N2O	1.03E-09
4	NO2	3.09E-12
5	NH	4.51E-17
6	N	6.18E-18

جدول ۷ گونه های گروه دوم در مکانیزم کاهش یافته

۴. آنالیز مسیره های واکنشی

آنالیز مسیر واکنش برای یک گونه خاص بدین معنی است که تمام واکنش هایی که آن گونه در آنها شرکت دارد را شناسایی کرده و در شرایط موجود سرعت تولید یا مصرف آن گونه را در این واکنش ها بصورت مجزا مشخص نماییم اگر این کار را برای چندین گونه مرتبط به هم (دارای واکنش های مشترک) انجام دهیم خط های جهت داری با ضخامت های مختلف تشکیل میشود که جهت خط ها نمایان کننده مسیر تولید یا مصرف گونه و ضخامت آن نشان دهنده سرعت تولید یا مصرف است [۲۲]. همانطور که در شکل ۱ مشاهده میکنید با انجام

مورد بررسی در اینجا غلظت گونه های انتخابی χ_i و همچنین دمای آدیاباتیک شعله است. و متغیر مستقل ضریب A در فرم آرنیوس معادله نرخ واکنش رفت است. ($k_f = AT^b e^{-\frac{E}{RT}}$) که در نهایت ضرایب حساسیت به صورت زیر تعریف میگردد.

$$\beta_{ij} = \frac{\partial \ln \chi_i}{\partial \ln A_j} / \max_j \left| \frac{\partial \ln \chi_i}{\partial \ln A_j} \right| \quad (۳)$$

یا

$$\beta_{ij} = \frac{\partial \ln T}{\partial \ln A_j} / \max_j \left| \frac{\partial \ln T}{\partial \ln A_j} \right| \quad (۴)$$

اگر برای مثال β_{ij} برای گونه ی i ام و واکنش j ام ۰,۲ باشد بدین معنی است که اگر سرعت واکنش j ام دو برابر سریع تر شود غلظت نهایی گونه i ام ۲۰ درصد افزایش پیدا می کند.

در نرم افزار CHEMKIN [۲۱] میتوان آنالیز حساسیت را برای گونه های دلخواه انجام داد. در این مقاله این کار برای واکنش کامل GRI-3 انجام شده است. مدل احتراقی مورد استفاده مدل PSR است که معرف یک محفظه همگن از سوخت و هوا با احتراقی کاملا یکنواخت است. شرایط ورودی نیز همان شرایط محفظه احتراق موتور SGT-600 در حالت فول لود است. (فشار ۱۴ اتمسفر با دمای ورودی ۶۴۰ کلوین، زمان اقامت ۱۰ میلی ثانیه و دبی جرمی ۴ کیلوگرم بر ثانیه). این آنالیز برای نسبت هم ارزی های مختلف از ۰,۴ تا ۰,۷ انجام شده است و نقطه مرجع در انتخاب واکنش ها نسبت هم ارزی ۰,۶۵ است.

گونه های مورد بررسی در آنالیز حساسیت در دو گروه تقسیم بندی شده است که یک گروه مربوط به احتراق متان و دیگری مربوط به احتراق نیتروژن است. گونه های احتراق متان ($O_2, H_2O, CO_2, CH_4, OH, CO$) و گونه های احتراق نیتروژن (N_2, NO, N_2O) است.

آنالیز حساسیت برای گونه های انتخابی انجام میشود و ضرایب حساسیت آنها در تمام ۳۲۵ واکنش محاسبه میگردد سپس برای هر کدام از این گونه ها، واکنش ها به ترتیب ضریب حساسیت مرتب میشود و ضرایب حساسیت براساس محل برش های خاصی که در جدول های ۴ و ۵ مشاهده میکنید تقسیم بندی میگردند.

گونه	CH4	O2	H2O	CO2	OH	CO
Cut-off	0.005	0.001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

جدول ۴ محل برش برای گونه های گروه اول در آنالیز حساسیت

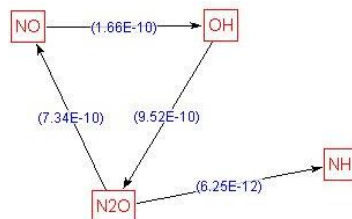
گونه	N2	NO	N2O
Cut-off	0.00001	0.1	0.1

جدول ۵ محل برش برای گونه های گروه دوم در آنالیز حساسیت

اگر به مسیر های واکنشی گونه های گروه دوم (جدول ۷) دقت کنیم (شکل ۳) مشاهده میشود که مسیر واکنش N_2O بسیار مسیر کندی است. همچنین گونه N_2O از آن جهت که در تحلیل های نهایی گونه مهمی نیست و مورد مطالعه قرار نخواهد گرفت میتوان آن را حذف نمود. حال اگر به واکنش هایی که گونه های گروه دوم (جدول ۷) در آنها شرکت دارند توجه کنیم مشاهده میشود که سه واکنش از بین آنها شامل گونه N_2O است (جدول ۹) که با حذف آنها گونه NH نیز از محاسبات حذف خواهد شد.

شماره	واکنش	A	b	E
40	$H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$	2.65E+16	-0.7	17041
41	$N+NO \rightleftharpoons N_2+O$	2.70E+13	0	355
42	$N+O_2 \rightleftharpoons NO+O$	9.00E+09	1	6500
43	$N_2O+O \rightleftharpoons 2NO$	2.90E+13	0	23150
44	$N_2O+H \rightleftharpoons N_2+OH$	3.87E+14	0	18880
45	$HO_2+NO \rightleftharpoons NO_2+OH$	2.11E+12	0	-480
46	$NH+NO \rightleftharpoons N_2O+H$	3.65E+14	-0.5	0

جدول ۹ واکنش های گروه دوم (سوختن نیتروژن)

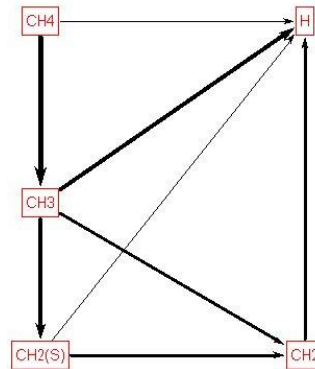


شکل ۳ مسیر اصلی گونه N_2O در مکانیزم کامل

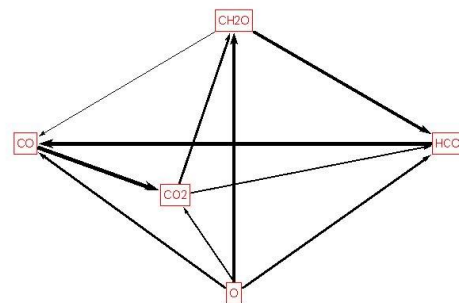
در نهایت با جمع واکنش های بدست آمده میتوانیم مکانیزم ۳۵ گامی نهایی را معرفی کنیم.

ردیف	واکنش	A	b	E
1	$O+HO_2 \rightleftharpoons OH+O_2$	2.00E+13	0	0
2	$O+CH_3 \rightleftharpoons H+CH_2O$	5.06E+13	0	0
3	$O+CH_4 \rightleftharpoons OH+CH_3$	1.02E+09	1.5	8600
4	$H+O_2+M \rightleftharpoons HO_2+M$	2.80E+18	-0.9	0
5	$H+2O_2 \rightleftharpoons HO_2+O_2$	2.08E+19	-1.2	0
6	$H+O_2+H_2O \rightleftharpoons HO_2+H_2O$	1.13E+19	-0.8	0
7	$H+O_2+N_2 \rightleftharpoons HO_2+N_2$	2.60E+19	-1.2	0
8	$OH+H_2 \rightleftharpoons H+H_2O$	2.16E+08	1.5	3430
9	$2OH(+M) \rightleftharpoons H_2O_2(+M)$	7.40E+13	-0.4	0
10	$2OH \rightleftharpoons O+H_2O$	3.57E+04	2.4	-2110
11	$OH+HO_2 \rightleftharpoons O_2+H_2O$	1.45E+13	0	-500
12	$OH+H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2+H_2O$	1.70E+18	0	29410
13	$OH+CH_3 \rightleftharpoons CH_2+H_2O$	5.60E+07	1.6	5420
14	$OH+CH_3 \rightleftharpoons CH_2(S)+H_2O$	6.44E+17	-1.3	1417
15	$OH+CH_4 \rightleftharpoons CH_3+H_2O$	1.00E+08	1.6	3120
16	$OH+CO \rightleftharpoons H+CO_2$	4.76E+07	1.2	70
17	$OH+CH_2O \rightleftharpoons HCO+H_2O$	3.43E+09	1.2	-447
18	$CH_2+O_2 \rightleftharpoons OH+H+CO$	5.00E+12	0	1500
19	$CH_2(S)+N_2 \rightleftharpoons CH_2+N_2$	1.50E+13	0	600
20	$CH_2(S)+O_2 \rightleftharpoons H+OH+CO$	2.80E+13	0	0
21	$CH_2(S)+O_2 \rightleftharpoons CO+H_2O$	1.20E+13	0	0
22	$CH_2(S)+H_2O \rightleftharpoons CH_2+H_2O$	3.00E+13	0	0
23	$CH_2(S)+CO_2 \rightleftharpoons CO+CH_2O$	1.40E+13	0	0
24	$CH_3+O_2 \rightleftharpoons OH+CH_2O$	2.31E+12	0	20315
25	$HCO+H_2O \rightleftharpoons H+CO+H_2O$	1.50E+18	-1	17000
26	$HCO+M \rightleftharpoons H+CO+M$	1.87E+17	-1	17000
27	$HCO+O_2 \rightleftharpoons HO_2+CO$	1.34E+13	0	400

آنالیز مسیر میتوان گفت اگرچه گونه های $CH_2, CH_2(S), CH_3$ گونه های انتهایی جدول ۶ هستند و گونه های پراهمیت بحساب نمی آیند ولی مسیر اصلی تجزیه متان (CH_4) را تشکیل میدهند. بنابراین گونه های پراهمیتی از نظر آنالیز مسیر تلقی میشوند. همچنین در شکل ۲ مشاهده میکنید گونه-های HCO و CH_2O نیز مسیر اصلی تولید CO_2 و CO را تشکیل داده اند.



شکل ۱ مسیر اصلی تجزیه متان در واکنش کامل GRI-3

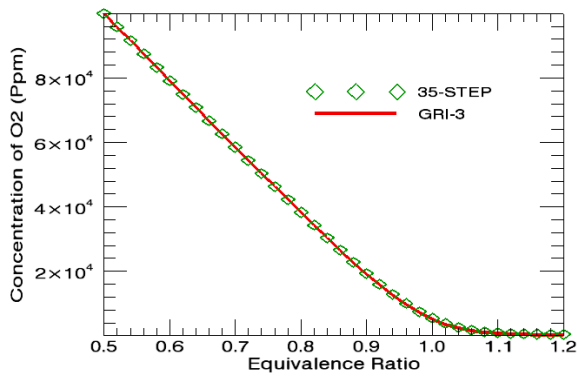


شکل ۲ مسیر اصلی تولید CO_2 در واکنش کامل GRI-3

اگر به گونه های انتهایی جدول ۶ توجه کنیم مشاهده میشود که گونه های CH_3O, CH_2OH, CH_3OH علاوه بر کم اهمیت بودن از نظر پارامتر δ_{rel} در مسیرهای اصلی واکنش نقش زیادی ایفا نمیکنند. به همین دلیل میتوانیم این گونه ها را از مکانیزم بدست آمده حذف کنیم. حذف این گونه ها به معنی حذف هشت واکنشی است که این گونه ها در آنها درگیرند. (جدول ۸)

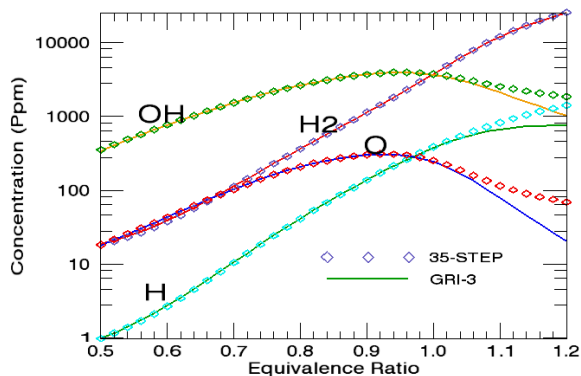
ردیف	واکنش	A	B	E
21	$OH+CH_3OH \rightleftharpoons CH_3O+H_2O$	6.30E+06	2	1500
22	$HO_2+CH_3 \rightleftharpoons OH+CH_3O$	3.78E+13	0	0
30	$CH_3+O_2 \rightleftharpoons O+CH_3O$	3.56E+13	0	30480
35	$CH_3O+O_2 \rightleftharpoons HO_2+CH_2O$	4.28E-13	7.6	-3530
8	$H+CH_2OH \rightleftharpoons OH+CH_3$	1.65E+11	0.7	-284
20	$OH+CH_3OH \rightleftharpoons CH_2OH+H_2O$	1.44E+06	2	-840
14	$OH+CH_3(+M) \rightleftharpoons CH_3OH(+M)$	2.79E+18	1.4	1330
27	$CH_2(S)+H_2O(+M) \rightleftharpoons CH_3OH(+M)$	4.82E+17	0.2	1145

جدول ۸ واکنش های قابل حذف از نظر آنالیز مسیر



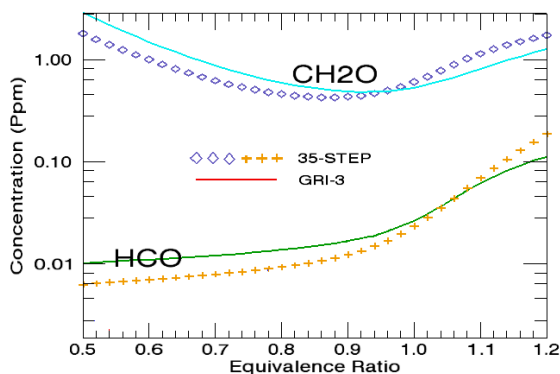
شکل ۶ مقایسه غلظت O₂ در مکانیزم کاهش یافته ۳۵ گامی و مکانیزم کامل GRI-3 در شرایط محفظه SGT-600

در هرکدام از شکل های ۴،۵ و ۶ مشاهده میکنید که پارامترهای اصلی و غلظت های اصلی مربوط به دما و گونه های فرآورده و O₂ که از واکنش دهنده های اصلی است با مکانیزم کامل GRI-3 مطابقت دارد. در کمتر مکانیزمی است که این داده ها دارای خطای فاحش باشد.



شکل ۷ مقایسه غلظت گونه های O, H₂, OH, H در مکانیزم کاهش یافته ۳۵ گامی و مکانیزم کامل GRI-3 در شرایط محفظه SGT-600

در شکل ۷ مقایسه بین گونه های با غلظت کمتر انجام شده است مشاهده میشود که برای شرایط ذکر شده این گونه ها بخوبی محاسبه شده اند.



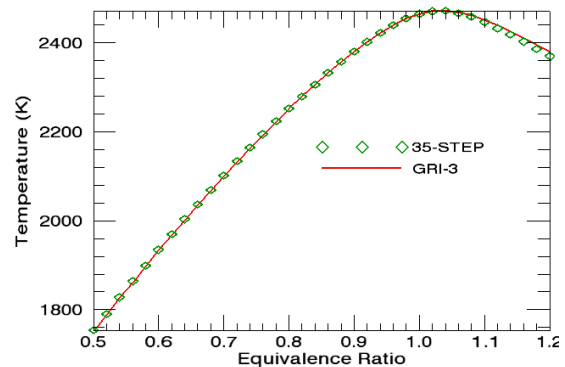
شکل ۸ مقایسه غلظت گونه های HCO, CH₂O در مکانیزم کاهش یافته ۳۵ گامی و مکانیزم کامل GRI-3 در شرایط محفظه SGT-600

28	O+CH3=>H+H2+CO	3.37E+13	0	0
29	OH+HO2<=>O2+H2O	5.00E+15	0	17330
30	CH2+O2=>2H+CO2	5.80E+12	0	1500
31	CH2+O2<=>O+CH2O	2.40E+12	0	1500
32	H+O2<=>O+OH	2.65E+16	-0.7	17041
33	N+NO<=>N2+O	2.70E+13	0	355
34	N+O2<=>NO+O	9.00E+09	1	6500
35	HO2+NO<=>NO2+OH	2.11E+12	0	-480

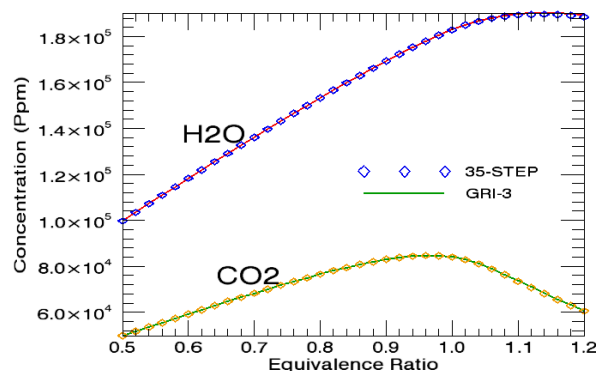
جدول ۱۰ مکانیزم کاهش یافته ۳۵ گامی ارائه شده

۵. نتایج

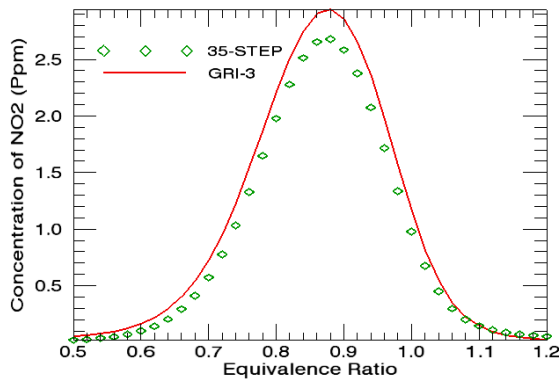
مطالعه پارامتری برای نسبت هم ارزی های مختلف در بازه ۰.۵ تا ۱.۲ انجام شده است. این نمودارها برای فشار ۱۴ اتمسفر و زمان اقامت ۰.۰۱ ثانیه و دبی جرمی ۴ کیلوگرم بر ثانیه که شرایط موتور توربین گاز SGT-600 است ترسیم شده است. دمای ورودی در این حالت ۶۴۰ کلوین در نظر گرفته شده است. در نمودار های زیر برای گونه های مختلف و متغیر دمای آدیاباتیک شعله مکانیزم ۳۵ گامی بدست آمده با مکانیزم کامل GRI-3 برای مدل احتراقی PSR توسط نرم افزار Chemkin مقایسه گردیده است.



شکل ۴ مقایسه دمای آدیاباتیک در مکانیزم کاهش یافته ۳۵ گامی و مکانیزم کامل GRI-3 در شرایط محفظه SGT-600



شکل ۵ مقایسه غلظت گونه های CO₂, H₂O در مکانیزم کاهش یافته ۳۵ گامی و مکانیزم کامل GRI-3 در شرایط محفظه SGT-600



شکل ۱۵ مقایسه دمای آدیباتیک در مکانیزم کاهش یافته ۳۵ گامی و مکانیزم کامل GRI-3 در شرایط محفظه SGT-600

گونه های اصلی مورد بررسی در اینجا گونه های آلاینده هستند در شکل های ۱۴، ۱۳ و ۱۵ مشاهده میشود که این گونه ها برای نسبت هم ارزی های بین ۰.۵ تا ۱.۲ با درصد خطای کمتر از ۱۰ درصد محاسبه گردیده است.

مراجع

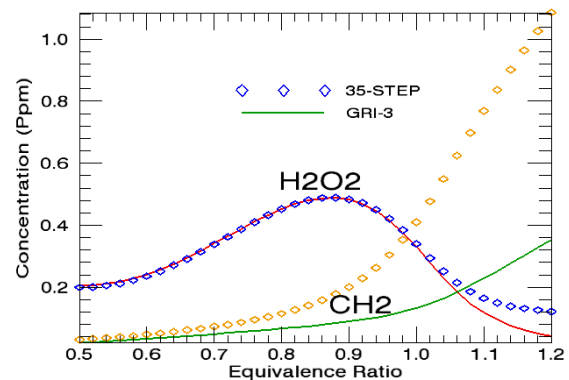
[۱] Rink, K. K and Lefebvre, A. H., "influence of fuel drop size and combustor operating condition on pollutant emissions.", 1989, journal of turbo and jet engines, Vol. 6, pp. 113-122.

[۲] E. F. Christos and B. Konstantinos, "Analysis and Reduction of the CH₄-Air Mechanism at Lean Conditions," Combustion Science and Technology, Vol. 159, 2000, pp. 281-303. doi:10.1080/00102200008935787

[۳] M. D. Smooke, Eds., "Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames," Springer-Verlag, Berlin, 1991

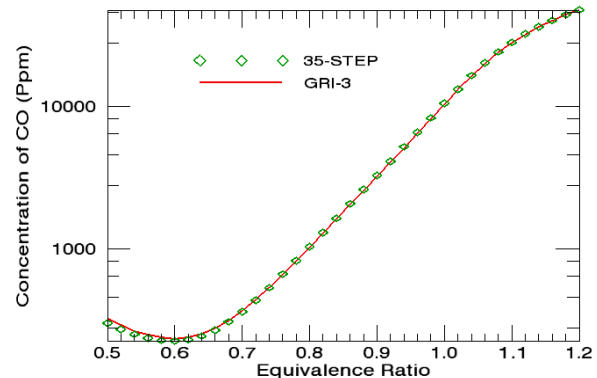
[۴] S. H. Lam and D. A. Goussis, "Understanding Complex Chemical Kinetics with Computational Singular Perturbation," 22nd Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988, p. 931.

[۵] S. H. Lam and D. A. Goussis, "Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air flames," In: M. Smooke, Ed., Springer Lecture Notes 384, 1991, p. 227.

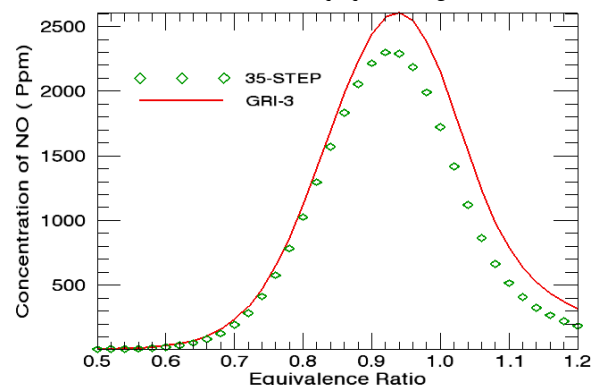


شکل ۹ مقایسه غلظت گونه های H₂O₂, CH₂ در مکانیزم کاهش یافته ۳۵ گامی و مکانیزم کامل GRI-3 در شرایط محفظه SGT-600

در شکل های ۸ و ۹ مشاهده میشود گونه هایی که در بخش های قبلی توضیح داده شد و جزو گونه های انتهای جدول ۶ هستند دارای خطاهای محاسبه اند. همانطور که توضیح داده شد این خطای محاسبه از ناقص بودن مسیر تشکیل این گونه ها ناشی شده است.



شکل ۱۳ مقایسه غلظت CO در مکانیزم کاهش یافته ۳۵ گامی و مکانیزم کامل GRI-3 در شرایط محفظه SGT-600



شکل ۱۴ مقایسه دمای آدیباتیک در مکانیزم کاهش یافته ۳۵ گامی و مکانیزم کامل GRI-3 در شرایط محفظه SGT-600

- [۱۴] Rabitz, H, Kramer, M. and Dacol, D., "Sensitivity Analysis in Chemical Kinetics," *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 34, (1983), p. 419
- [۱۵] Bockhorn, H., "Sensitivity Analysis Based Reduction of Complex Reaction Mechanisms in Turbulent Non-Premixed Combustion," paper presented at the 23rd Symp. (Int.) on Comb., Orleans (France), (1990), in press
- [۱۶] M. Frenklach, H. Wang, M. Goldenberg, G. P. Smith, D. M. Golden, C. T. Bowman, R. K. Hanson, W. C. Gar-diner and V. Lissianski, "An Optimized Detailed Chemi-cal Reaction Mechanism for Methane Combustion," Report No. GRI-95/0058, GRI-Mech, 1995.
- [۱۷] Megan F. Karalus, K. Boyd Fackler, Igor V. Novoselov, John C. Kramlich, Philip C. Malte, "A Skeletal Mechanism for the Reactive Flow Simulation of Methane Combustion", *Proceedings of ASME Turbo Expo 2013: GT2013-95904*
- [۱۸] M. Frenklach, A. Kazakov, <http://www.me.berkeley.edu/drm/>. [Online]
- [۱۹] C. Pantea , A. Gupta, J. B. Rawlings, G. Craciun, "The QSSA in Chemical Kinetics: As Taught and as Practiced", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014, DOI 10.1007/978-3-642-40193-0__20
- [۲۰] H.Kang , T. G. Kurtz, " Separation of Time-Scales and Model Reduction for Stochastic Reaction Networks", *The Annals of Applied Probability* 2013, Vol. 23, No. 2, 529–583 ,DOI: 10.1214/12-AAP841
- [۲۱] Reaction Design, 2006, CHEMKIN 4.1
- [۲۲] G.J. Tjatjopoulos, I.A. Vasalos, " Reaction-path Analysis of a Homogeneous Methane Oxidative Coupling Mechanism", *Applied Catalysis A: General* , 88 (1992) 213-230
- [۲] U. Maas and S. B. Pope, "Simplifying Chemical Kinetics: Intrinsic Low-Dimensional Manifolds in Composition Space," *Combustion and Flame*, Vol. 88, No. 3-4, 1992, pp. 239-264. doi:10.1016/0010-2180(92)90034-M
- [۳] U. Maas and S. B. Pope, "Implementation of Simplified Chemical Kinetics Based on Intrinsic Low-Dimensional Manifolds," 24th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992, pp. 103-112.
- [۴] T. Turanyi, "Application of Repro-modeling for the reduction of combustion mechanisms" , The Combustion Institute, 1994/pp. 949 955
- [۵] J. C. Keck, "Rate-Controlled Constrained Equilibrium Theory of Chemical Reactions in Complex Systems," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 16, No. 2, 1990, pp. 125-154. doi:10.1016/0360-1285(90)90046-6
- [۶] J. A. Van Oijen and L. P. H. de Geoy, "Modelling of Premixed Laminar Flames Using Flamelet-Generated Manifolds," *Combustion Science and Technology*, Vol. 161, 2000, pp. 113-137. doi:10.1080/00102200008935814
- [۷] M. R. Roussel and S. J. Fraser, "Geometry of the Steady- State Approximation, Perturbation and Accelerated Con-vergence Methods," *Journal of Physics Chemistry*, Vol. 97, 1993, pp. 8316-8327. doi:10.1021/j100133a031
- [۸] Belcadi, A., Chatri, E., Affad, E., Assou, M., " CH4/NOx Reduced Mechanisms Used for Modeling Premixed Combustion", *Energy and Power Engineering*, 2012, 4, 264-273 doi:10.4236/epe.2012.44036
- [۹] C.J. Sung ,C.K. Law ,J.Y. Chen , " Augmented Reduced Mechanisms for NO Emission in Methane Oxidation", *Combustion and Flame* 125:906–919 (2001) PII S0010-2180(00)00248-0