

کاهش مکانیزم شیمیایی احتراق JP-10 با استفاده از روش گراف مرتبط جهت‌دار

جواد خادم^۱، علی اسدی^{۲*}، میلاد جلالی پور^۳

۱- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران، jkhadem@birjand.ac.ir

۲- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه بزرگمهر قائنات، قائن، ایران، a_asadi@buqaen.ac.ir

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران، milad.jalali90@birjand.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۵، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۳/۱۲/۰۸، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۷)

چکیده: کاهش مکانیزم‌های شیمیایی به منظور کاهش زمان محاسبات شبیه‌سازی‌های احتراقی دارای اهمیت ویژه است. هدف اصلی در این مطالعه، کاهش مکانیزم شیمیایی سوخت JP-10 است. از این رو با استفاده از یک طرح ابتکاری، روش‌های کاهش مکانیزم آنالیز حساسیت، گراف مرتبط جهت‌دار و گراف مرتبط جهت‌دار با انتشار خطا ترکیب شد و مکانیزم کامل JP-10 با ۷۷۴۰ واکنش و ۳۲۰ گونه به ۲۵۷ واکنش و ۴۸ گونه کاهش یافت. در این راستا از نرم‌افزار انسیس کمکین برای کاهش مکانیزم و شبیه‌سازی احتراق استفاده شد. سپس نتایج شبیه‌سازی احتراق JP-10 در مدل راکتور همگن با استفاده از دو مکانیزم کامل و کاهش یافته مقایسه شد. نتایج با دقت خوبی بر هم منطبق بوده و خطای شبیه‌سازی کمتر از ۱۰ درصد است. همچنین نتایج نشان داد که روش‌های گراف مرتبط جهت‌دار و گراف مرتبط جهت‌دار با انتشار خطا، دارای سرعت بالا و دقت خوبی در شناخت گونه‌های کم اهمیت مکانیزم هستند. اما روش آنالیز حساسیت، دارای سرعت کمتری است. مقایسه‌ی نتایج با نتایج آزمایشگاهی سایر محققان نیز نشان می‌دهد که مدل مورد استفاده در این پژوهش از دقت بالایی برخوردار است و می‌توان از مکانیزم پیشنهادی با اطمینان در شبیه‌سازی‌های احتراقی استفاده نمود.

کلیدواژگان: کاهش مکانیزم، مکانیزم JP-10، آنالیز حساسیت، گراف مرتبط جهت‌دار، گراف مرتبط جهت‌دار با انتشار خطا

مقدمه

سوخت JP-10 یکی از اصلی‌ترین گزینه‌های با چگالی انرژی حجمی بالا محسوب می‌شود و برای استفاده در رمجت‌ها [۱]، اسکرامجت‌ها [۱-۴]، توربین‌های هوایی [۱، ۵، ۶] و موتورهای انفجار پالسی [۲، ۳، ۷] مناسب است. نقطه‌ی انجماد بسیار پایین (-79°C) این سوخت را به یک گزینه‌ی ایده‌آل برای موشک‌های هواپیمایی تنفسی^۱ تبدیل کرده است [۵ و ۸]. این سوخت که در اواسط دهه‌ی ۱۹۷۰ توسعه یافت از ترکیب ۹۶/۵ درصد وزنی اکسو تترا هیدرو دیسیکلو پنتادین^۲، ۲/۵ درصد وزنی ایزومر اندو-تترا هیدرو دیسیکلو پنتادین^۳ و ۱ درصد وزنی آدامانتین^۴ تشکیل شده است [۱]. در موتورهای هوایی تنفسی و تجهیزات آزمایشی مرتبط، انجام اندازه‌گیری‌های کمی و مشاهدات دقیق بسیار دشوار و پرهزینه است. همچنین دسترسی محدود نوری به ناحیه احتراق، گزینه‌های اندازه‌گیری را به شدت محدود می‌کند. سوخت‌های هیدروکربنی زنجیره بلند، مانند JP-5، دکان و n-هپتان، که در دماهای پایین‌تر، معمولاً کمتر از ۱۰۰۰K، مشتعل می‌شوند، با

¹ Air-breathing missiles

² Exotetrahydrodicyclopentadiene ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)

³ Endo-tetrahydrodicyclopentadiene

⁴ Adamantine

ناحیه‌ای به نام ضریب دمایی منفی^۱ (NTC) مرتبط هستند. ناحیه‌ی NTC که معمولاً در احتراق هیدروکربن‌ها مشاهده می‌شود، به بازه‌ای از دما اشاره دارد که در آن با وجود افزایش دما، نرخ کلی واکنش کاهش می‌یابد [۹، ۱۰]. این پدیده تحت کنترل فرایندهای اکسیداسیون دما پایین است و به همین دلیل، برای مدل‌سازی رفتار NTC نیاز به گنجاندن مکانیزم شیمیایی دما پایین وجود دارد. با این حال، شیمی دما پایین برای JP-10 بسیار کمتر از سایر هیدروکربن‌های بزرگ مورد مطالعه قرار گرفته است. با این وجود، تکنیک‌های مدل‌سازی نوینی که به بررسی مسیرهای آغاز واکنش سوخت تمرکز دارند، در حال هموار کردن راه برای درک بهتر این موضوع در آینده و توسعه‌ی مکانیزم‌های واکنش دقیق‌تر و جامع‌تر هستند [۱۱، ۱۲].

کاربردهای سرعت بالا و مقیاس‌های زمانی مربوط به احتراق در این شرایط، عمدتاً توسط زمان اشتعال سوخت و زمان اختلاط سوخت-هوا تعیین می‌شوند. در سرعت‌های جریان نزدیک یا بالاتر از مافوق صوت، فرایند انتشار به‌مراتب کندتر از مقیاس‌های زمانی جریان سیال است [۱۳]. این موضوع نشان می‌دهد که فرایند احتراق در شرایط موجود در کاربردهای راجت و اسکرام‌جت، کمتر به سرعت سوختن لایه‌ی^۲ وابسته است و بیشتر به فرایند اشتعال مرتبط است.

برای هر مکانیزم واکنشی که در شبیه‌سازی‌های احتراق با سرعت بالا استفاده می‌شود، پیش‌بینی دقیق زمان تأخیر اشتعال یک عامل کلیدی است. در احتراق‌های کم‌سرعت، که زمان سکونت سیال به‌اندازه کافی طولانی است، دقت در پیش‌بینی سرعت سوختن لایه‌ای اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. بنابراین، الزامات یک مکانیزم واکنشی برای استفاده در شبیه‌سازی‌های احتراق سه بعدی با سرعت‌های جریان نزدیک به مافوق صوت، مافوق صوت و هایپرسونیک این است که بتواند هم سرعت سوختن لایه‌ای و هم زمان تأخیر اشتعال را در بازه گسترده‌ای از دماها و فشارهای اولیه گاز پیش‌بینی کند.

برای درک بهتر فرایند احتراق، شبیه‌سازی‌های دینامیک سیالات محاسباتی با دقت بالا ابزارهای مؤثری محسوب می‌شوند. افزایش ظرفیت محاسباتی باعث شده است که روش‌های شبیه‌سازی گردابه‌ی بزرگ در احتراق به ابزاری قابل‌اعتماد برای بهبود درک فرایند احتراق و طراحی محفظه‌ی احتراق تبدیل شوند. با این حال، هزینه‌ی بالای محاسباتی مرتبط با شبیه‌سازی گردابه‌ی بزرگ در احتراق، هم چنان یکی از عوامل محدودکننده‌ی استفاده از آن است. این هزینه عمدتاً توسط پیچیدگی کلی و سفتی^۳ عددی مکانیزم‌های واکنش شیمیایی تعیین می‌شود. برای بیشتر سوخت‌ها، یک مکانیزم واکنش کامل و دقیق، بیش از حد پیچیده است و تعداد زیادی گونه‌های شیمیایی و واکنش‌ها را شامل می‌شود که استفاده از آن را در شبیه‌سازی‌های گردابه‌ی بزرگ احتراق به‌شدت پرهزینه می‌کند. به همین دلیل، تکنیک‌های کاهش پیچیدگی مکانیزم‌های واکنش توسعه‌یافته‌اند.

مطالعات انجام شده در زمینه‌ی کاهش مکانیزم JP-10 محدود است. به‌طور مثال یک مکانیزم شیمیایی برای واکنش احتراق JP-10 توسط زتروال [۱۴] ارائه شد که شامل ۳۰ گونه و ۷۷ واکنش برگشت‌ناپذیر است. این مکانیزم برای پیش‌بینی پارامترهای شعله طراحی شده و در شبیه‌سازی‌های احتراق کاربرد دارد. این مکانیزم از یک زیر مکانیزم اکسیداسیون شکستن سوخت و یک مجموعه از واکنش‌ها استفاده می‌کند و با داده‌های تجربی مقایسه شده است. این مکانیزم قادر به پیش‌بینی رفتار منفی ضریب دمایی در زمان تأخیر اشتعال است اما تنها در محدوده‌ی مشخصی از دما و فشار کاربرد دارد.

ژونگ و همکاران [۱۵] نیز در پژوهشی با تمرکز بر سرعت سوختن لایه‌ای به مطالعه‌ی مکانیزم احتراق JP-10 پرداختند. سرعت سوختن لایه‌ای مخلوط‌های JP-10/هوای تحت فشار در دماهای مختلف اندازه‌گیری شد. یک مدل شیمیایی برای احتراق JP-10 شامل ۱۸۹ گونه و ۱۲۸۷ واکنش توسعه داده شد و با داده‌های تجربی از جمله سرعت‌های سوختن لایه‌ای و زمان‌های تأخیر اشتعال اعتبارسنجی شد. نتایج این مدل ترکیبی که متشکل از زیر مکانیزم JP-10 و مکانیزم اصلی است نشان می‌دهد که مسیرهای تجزیه‌ی محصولات اولیه عمدتاً مولکول‌های کوچک و ترکیبات حلقوی و آروماتیک تولید می‌کنند. آنالیزهای حساسیت

¹ Negative temperature coefficient

² Laminar burning velocity

³ Stiff

نشان می دهند که هر مسیر تجزیه، تأثیر متفاوتی بر نرخ واکنش کامل دارد. مکانیزم پیشنهادی دارای تعداد واکنش ها و گونه های زیادی است که نامطلوب است.

به طور کلی روش های مختلفی برای کاهش مکانیزم ها وجود دارد. برای اولین بار تورانی [۱۶] و پس از او محققان دیگری به ارائه چندین روش برای این موضوع پرداختند [۱۷-۱۹]. نکته ی مهم در همه ی روش های کاهش مکانیزم آن است که گونه های حاضر در مکانیزم واکنش از اهمیت برابری برخوردار نیستند. با استفاده از این روش ها، گونه های کم اهمیت یا اضافی با همه ی واکنش هایشان به تدریج حذف می شوند به طوری که میزان انحراف نتایج از مکانیزم کامل در حد قابل قبولی کم باشد [۲۰، ۲۱]. برخی پژوهشگران از روش های ابتکاری نیز برای کاهش مکانیزم بهره بردند [۲۲-۲۴].

در یک تقسیم بندی جامع می توان روش های مختلف کاهش مکانیزم را در شش دسته قرار داد. دسته ی اول کاهش مکانیزم با استفاده از آنالیز اهمیت نسبی است که در این روش اهمیت نسبی اجزا و واکنش ها در شرایط مورد نظر و محلی محاسبه شده، سپس اجزا و واکنش هایی که از اهمیت کمتری برخوردارند، از مکانیزم حذف می شوند. حاصل این نوع ساده سازی، مکانیزم جدیدی موسوم به مکانیزم اسکلتی است که مشابه مکانیزم کامل همچنان شامل واکنش های بنیادی است. روش های آنالیز حساسیت و آنالیز مسیر واکنش در این دسته قرار دارند [۲۰].

دسته ی دوم کاهش مکانیزم با استفاده از آنالیز مقیاس زمانی است که اساس این روش بر مبنای دسته بندی واکنش ها و اجزای شیمیایی بر حسب مقیاس زمانی حاکم بر آن ها در شرایط مسئله است. روش فرض شبه پایا^۱، روش تعادلی جزئی^۲ و روش اختلال تکین محاسباتی^۳ از مهم ترین نمونه های این دسته به شمار می روند [۲۵-۲۷].

سومین دسته از روش های کاهش مکانیزم، کاهش به کمک مدل سازی پاسخ است که در این روش پاسخ مدل سینتیک حاکم بر مسئله به صورت یک نگاشت در نظر گرفته می شود. سپس تلاش می شود که این نگاشت با نگاشتی ساده تر تقریب زده شود. این تلاش به نحوی است که با محاسبات کمتری بتوان رفتار زمانی مدل اصلی را تقلید نمود. روش به کارگیری تکه ای و قابل استفاده ی مجدد نگاشت حل^۴ و همچنین روش جدول بندی تطبیقی جایگاهی^۵، از جدیدترین روش های این دسته به شمار می آیند [۲۸، ۲۹].

کاهش مکانیزم بهینه با روش شیمی تطبیقی چهارمین دسته از روش های کاهش مکانیزم است که در این روش به جای استفاده از یک مکانیزم اسکلتی، از چند مدل ساده شده استفاده می شود. به این صورت که هر مدل در شرایط متناسب با آن مدل مورد استفاده قرار می گیرد. بنابراین دقت شبیه سازی شیمی تطبیقی وابسته به دقت تک تک مدل های ساده شده بوده و حجم محاسبات نیز بستگی به وسعت این مدل ها خواهد داشت [۳۰، ۳۱].

دسته ی پنجم، کاهش مکانیزم به کمک توده سازی شیمیایی^۶ است که در این روش هر دسته از رادیکال ها و واکنش های شیمیایی به صورت یک گروه معرفی شده و سپس پارامترهای سینتیک مربوطه به صورت توده ای معرفی می شوند. به عنوان مثال رادیکال های آزاد که فرمول مولکولی مشابه و یا گروه های عامل یکسان دارند، با یک کلاس معرفی می شوند. پس از آن می توان واکنش ها را نیز به صورت توده ای بیان کرد. نرخ واکنش های توده ای به صورت مجموع نرخ واکنش های بنیادی ارائه می شود و به این ترتیب حجم و زمان محاسبات کاهش می یابد [۳۲، ۳۳].

در دسته ی ششم روش های کاهش مکانیزم، بر اساس گراف عمل می شود. یعنی در این روش، اجزا و واکنش ها بر اساس ارتباط مستقیم گراف ها از مکانیزم اصلی حذف می شوند. این روش از توانایی بالایی جهت اکتشاف اتصال بین اجزا برخوردار است.

¹ Quasi Steady State Assumption

² Partial Equilibrium

³ Computational Singular Perturbation

⁴ Piecewise Reusable Implementation of Solution Mapping

⁵ In Situ Adaptive Tabulation

⁶ Chemical Lumping

به این صورت که گروهی از اجزا که از اتصال بی‌اهمیت و ضعیفی با هم، در فرایندهای داخل مکانیزم برخوردار هستند را حذف می‌کند. روش گراف مرتبط جهت‌دار و گراف مرتبط جهت‌دار با خطای انتشار از نمونه‌های این دسته هستند [۳۴، ۳۵]. پس از بررسی روش‌های مختلف کاهش مکانیزم مشخص شد که روش آنالیز حساسیت^۱ از دقت بالایی برخوردار است. روش‌های گراف مرتبط جهت‌دار^۲ [۳۴] و گراف مرتبط جهت‌دار با انتشار خطا^۳ [۳۵] نیز از سرعت بالایی برخوردار هستند.

بنابراین با مطالعه‌ی پژوهش‌های پیشین و درک اهمیت سوخت JP-10 در صنعت هوافضا و سامانه‌های موشکی در می‌یابیم که مطالعات کافی در خصوص کاهش مکانیزم JP-10 صورت نپذیرفته است. لذا ضروری است که مکانیزم این سوخت به‌نحو مطلوبی که قابلیت پیش‌بینی پارامترهای مهم سرعت سوختن لایه‌ای و زمان تأخیر اشتعال را در شبیه‌سازی‌های احتراقی داشته باشد، انجام پذیرد. به همین منظور در پژوهش حاضر مکانیزم کامل JP-10 که دارای ۷۷۴۰ واکنش و ۳۲۰ گونه است [۳۶]، کاهش یافت. برای کاهش این مکانیزم از یک روش ابتکاری استفاده شد که در آن سه روش آنالیز حساسیت، گراف مرتبط جهت‌دار و گراف مرتبط جهت‌دار با انتشار خطا ترکیب شدند. برای اعتبارسنجی، نتایج این پژوهش با نتایج آزمایشگاهی سایر پژوهشگران مقایسه شد. کاهش مکانیزم و شبیه‌سازی احتراق JP-10 در مدل راکتور همگن با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌ساز احتراق کِمکین^۴ انجام شد و نتایج مکانیزم‌های کامل و کاهش یافته مقایسه شد.

تئوری

آنالیز حساسیت: هر مدل ریاضی شامل تعدادی پارامتر ورودی و تعدادی پاسخ است. آنالیز حساسیت راهی برای کمی کردن میزان تأثیرات عدم قطعیت پارامترهای ورودی بر پاسخ سیستم است [۳۷]. مطالعات آنالیز حساسیت دو هدف را دنبال می‌کنند. اول تعیین پارامترهایی که بیشترین سهم را در تغییرات خروجی دارند و لذا باید دقیق‌تر و بیشتر مطالعه و بررسی شوند و دوم شناسایی پارامترها و یا اجزای مدل که تغییرات خروجی را چندان متأثر نساخته و احتمالاً می‌توان آن‌ها را از مدل نهایی حذف نمود.

در این پژوهش از روش آنالیز حساسیت محلی برای ساده‌سازی مکانیزم شیمیایی استفاده شده‌است. تمرکز این نوع آنالیز حساسیت بر تأثیر پارامترهای ورودی بر پاسخ‌های مدل است و معمولاً با محاسبه‌ی مشتقات جزئی توابع خروجی نسبت به پارامترهای ورودی صورت می‌گیرد [۳۷، ۳۸]. برای یک سیستم همگن گذرا می‌توان معادله کلی زیر را نوشت.

$$\frac{d\vec{C}}{dt} = \vec{f}(\vec{C}, \vec{K}) \quad (1)$$

که در آن \vec{C} ، بردار غلظت‌های اجزای شیمیایی و \vec{K} بردار پارامترهای سیستم است و شامل ضرایب نرخ واکنش است. با استفاده از تقریب سری تیلور در آنالیز حساسیت محلی مرتبه اول، فقط جمله‌ی اول سری تیلور در نظر گرفته می‌شود. این مشتقات مرتبه اول را ضرایب حساسیت مرتبه اول محلی نامیده و با S_{ij} نمایش می‌دهند.

$$S_{ij} = \frac{\partial C_i}{\partial K_j} \quad (2)$$

ماتریس S_{ij} اصطلاحاً ماتریس حساسیت نامیده می‌شود. چون تنها جمله‌ی شامل مشتقات مرتبه اول در سری تیلور انتخاب شده است، در واقع تقریبی خطی برای وابستگی خروجی‌ها به پارامترهای ورودی لحاظ شده‌است. از دو طرف رابطه (۱) نسبت به پارامترهای ورودی مشتق‌گیری می‌شود.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \vec{C}}{\partial K_j} = \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{C}} \frac{\partial \vec{C}}{\partial K_j} + \frac{\partial \vec{f}}{\partial K_j} \quad (3)$$

¹ Sensitivity analysis (SA)

² Directed Relation Graph (DRG)

³ Directed Relation Graph Error Propagation (DRGEP)

⁴ CHEMKIN

که در آن $\partial \bar{f} / \partial \bar{C}$ معروف به ژاکوبین^۱ است و با J نشان داده می‌شود. غالباً برای اینکه مشکل ابعاد متغیرها در آنالیز حساسیت وجود نداشته باشد، آن‌ها بی‌بعد می‌شوند. به عبارت دیگر برای ضرایب رابطه (۲) داریم:

$$S_{ij} = \frac{K_j}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial K_j} = \frac{\partial \ln C_i}{\partial \ln K_j} \quad (4)$$

برای مطالعه‌ی اثر تغییر یک متغیر روی متغیرهای دیگر از حساسیت کلی یا B_j استفاده می‌شود.

$$B_j = \sum_i \left(\frac{\partial \ln C_i}{\partial \ln K_j} \right)^2 \quad (5)$$

به این ترتیب ورودی مدل نیز محدود به اطلاعات ترمودینامیکی و شیمیایی است. در اینجا حساسیت متغیرهای فوق نسبت به پارامترهای ترمودینامیکی بررسی نشده است، چرا که معمولاً این پارامترها دقیق محاسبه می‌شوند و بنابراین به جز در موارد خاص، حساسیت نسبت به این پارامترها سنجیده نمی‌شود. از آنجا که ضرایب نرخ واکنش‌های پسر و براساس اطلاعات ترمودینامیکی و ضرایب نرخ واکنش‌های پیشرو محاسبه شده‌اند، لذا تنها پارامتر مهم، ضرایب نرخ واکنش‌های پیشرو خواهد بود. در این صورت می‌توان واکنش‌های بنیادی را بر اساس اهمیت آن‌ها رتبه‌بندی کرده و واکنش‌هایی را که در آن‌ها $B_j < \varepsilon$ است را به صورت واکنش زائد شناسایی و از مکانیزم کامل حذف نمود. مقدار انتخابی ε علاوه بر مشخص کردن اندازه‌ی مکانیزم اسکلتی نهایی، میزان دقت حل مسئله را نیز مستقیماً تحت تأثیر قرار می‌دهد.

گراف مرتبط جهت‌دار: شناسایی و حذف اجزای شیمیایی بی‌اهمیت در مقایسه با شناسایی و حذف واکنش‌های بنیادین بی‌اهمیت، از دشواری بیشتری برخوردار است. زیرا واکنش‌های بنیادین سهم ناچیزی در نرخ تولید هر جز شیمیایی ایفا می‌کنند. در حالی که به علت وجود کوپلینگ بین اجزا شیمیایی، شناسایی و حذف آن‌ها دشوارتر هست. به دلیل وجود چنین کوپلینگ قوی بین اجزا شیمیایی، حذف یک جزء شیمیایی منفرد از مکانیزم شیمیایی کامل، نیازمند حذف آن دسته از اجزای شیمیایی است که با آن جزء شیمیایی کوپل می‌باشند. در صورتی که نیاز به حفظ یک واکنش شیمیایی در مکانیزم اسکلتی باشد، باید آن دسته از اجزای شیمیایی که به طور قوی با آن کوپل می‌باشند نیز در مکانیزم حفظ شود. تئوری گراف مرتبط جهت‌دار به منظور بیان کوپلینگ بین اجزا شیمیایی بسیار مناسب است. به طور ویژه هر گره در روش گراف مرتبط جهت‌دار متناظر با یک جزء شیمیایی در مکانیزم کامل است [۳۴، ۳۹]. به منظور کمی کردن تأثیر مستقیم یک جزء شیمیایی بر روی دیگری، سهم نرمالیز شده یا خطای فوری جزء شیمیایی B بر روی نرخ تولید جزء شیمیایی A، را می‌توان به صورت زیر تعریف نمود.

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^n |v_{A,i} q_i \delta_{B,i}|}{\sum_{i=1}^n |v_{A,i} q_i|} \quad (6)$$

$$\delta_{B,i} = \begin{cases} 1, & \text{if the } i\text{th reaction involves species } B \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (7)$$

در صورتی که مقدار نرمالیز شده‌ی r_{AB} به میزان کافی بزرگ باشد، حذف جزء شیمیایی B از مکانیزم شیمیایی سبب ایجاد مقدار خطای زیاد در نرخ تولید جزء شیمیایی A می‌شود. متعاقباً اگر A نگه‌داشته شود، B نیز باید در مکانیزم حفظ شود. در چنین مواردی اصطلاحاً بیان می‌شود که جزء شیمیایی A به طور قوی وابسته به جزء شیمیایی B است. به منظور کمی کردن میزان وابستگی A و B یک متغیر ε با مقداری کوچک تعریف می‌شود. به ازای $r_{AB} < \varepsilon$ ، میزان وابستگی را می‌توان ناچیز در نظر گرفت و در نتیجه هیچ وجهی بین A و B وجود ندارد. بنابراین این اصول استوار است که (۱) هر رأس در روش گراف مرتبط جهت‌دار منحصرأ به یک جزء شیمیایی در مکانیزم کامل نگاشته می‌شود و (۲) یک وجه جهت‌دار از A به B وجود دارد اگر و تنها اگر $r_{AB} \geq \varepsilon$

بنابراین جزء شیمیایی A وابسته به جزء شیمیایی B است اگر و تنها اگر یک مسیر جهت‌دار از A به B در گراف مرتبط جهت‌دار موجود باشد و یا به عبارت دیگر B از A قابل دسترسی باشد. برای هر جزء شیمیایی A یک گروه از اجزا شیمیایی وجود

¹ Jacobian

دارد که از A قابل دسترسی هستند. این مجموعه از اجزا شیمیایی به عنوان مجموعه‌ی وابسته‌ی A شناخته می‌شوند که با S_A تعریف می‌شود. اگر جزء شیمیایی A یک جزء شیمیایی مهم باشد که باید در مکانیزم حفظ شود، آنگاه S_A نیز باید حفظ شود. شکل (۱) رابطه‌ی بین اجزا شیمیایی را در یک گراف مرتبط جهت‌دار نشان می‌دهد. پیکان، راستای وابستگی یک جزء شیمیایی را به دیگری نشان می‌دهد که پهنای آن بیانگر میزان وابستگی است. بنابراین برای یک جزء شیمیایی A که باید حفظ شود، مشاهده می‌شود که A وابسته به B بوده، اما B وابسته به A نیست. از آنجا که جزء شیمیایی B و D به‌طور قوی با یکدیگر کوپل می‌باشند در نتیجه آن‌ها مجموعه‌ی وابسته‌ی $\{B, D\}$ به A را تشکیل می‌دهند و باید حفظ شوند تا به‌خوبی بتواند A را پیش‌بینی کند. با این حال اجزا شیمیایی E, C و F را می‌توان حذف کرد، زیرا این اجزای شیمیایی نه‌تنها با A بلکه با هیچ‌یک از اجزای شیمیایی موجود در مجموعه‌ی وابسته به A مورد نیاز نمی‌باشند.

الگوریتم حل در این روش به‌صورت زیر است:

۱- ساخت گراف روابط جهت‌دار: برای هر گونه‌ی شیمیایی و واکنش یک گره در گراف ایجاد می‌شود. روابط میان گونه‌ها و واکنش‌ها به وسیله‌ی یال‌ها نمایش داده می‌شود. اگر یک گونه در واکنشی شرکت کند، یال‌های مربوط به آن واکنش از گره‌های گونه‌ها به گره واکنش‌ها اضافه می‌شود و بالعکس.

۲- محاسبه تأثیرات واکنش‌ها و گونه‌ها: برای هر گونه‌ی شیمیایی، تأثیر آن روی سایر گونه‌ها و بالعکس محاسبه می‌شود. این محاسبات معمولاً بر اساس معیارهایی مانند میزان مشارکت گونه‌ها در واکنش‌ها یا میزان تغییر در غلظت‌ها و سرعت‌های واکنش است.

۳- شناسایی واکنش‌ها یا گونه‌های کم‌اثر: الگوریتم به‌طور خودکار واکنش‌ها یا گونه‌هایی را که تأثیر کمی بر رفتار کلی سیستم دارند، شناسایی می‌کند. این واکنش‌ها معمولاً آن‌هایی هستند که غلظت‌های آن‌ها به‌سرعت به تعادل می‌رسد یا به‌ندرت در واکنش‌های اصلی دخیل می‌شوند. به‌عبارت دیگر، گونه‌ها و واکنش‌های کم‌اثر که نقشی در تولید محصولات نهایی ندارند، به‌احتمال زیاد برای کاهش مکانیزم شیمیایی قابل حذف هستند.

۴- حذف یا ترکیب واکنش‌های کم‌اثر: پس از شناسایی واکنش‌ها یا گونه‌های کم‌اثر، این موارد حذف می‌شوند یا واکنش‌های مشابه ترکیب می‌شوند. این کار به کاهش تعداد واکنش‌ها و گونه‌ها بدون از دست دادن دقت کلی سیستم کمک می‌کند.

۵- تکرار فرآیند کاهش مکانیزم: این مراحل تکرار می‌شوند تا زمانی که مکانیزم به حداقل تعداد ممکن از واکنش‌ها و گونه‌ها برسد که هنوز قادر به شبیه‌سازی صحیح سیستم باشد.

۶- آنالیز حساسیت: پس از کاهش مکانیزم، باید یک آنالیز حساسیت انجام شود تا ارزیابی شود که تغییرات در مکانیزم کاهش یافته تأثیر زیادی بر نتایج نهایی دارند یا خیر. این مرحله به‌منظور بررسی دقت مدل پس از کاهش انجام می‌شود.

۷- پایان.

گراف مرتبط جهت‌دار با خطای انتشار: این روش و الگوریتم حل آن به‌طور کلی با روش گراف مرتبط جهت‌دار مشابه است و در شناسایی جهت اتصال گونه‌ها از خطای فوری استفاده می‌کند. با این حال در فرآیند انتخاب اینکه کدام یک از گونه‌ها از مکانیزم حذف شوند، بین این دو روش تفاوت است. در این روش زمانی که گونه‌ی A در مکانیزم نگه‌داشته می‌شود، همه‌ی دیگر گونه‌هایی که از طریق گونه A به‌طور مستقیم و غیرمستقیم قابل دسترسی هستند به‌واسطه ارزش R ارزیابی می‌شود.

برای مثال اگر A متصل به B از طریق یک واکنش و B متصل به C از طریق یک واکنش باشد، یک مسیر اتصالی از A به C از طریق B وجود دارد و ارزش R از این مسیر مشترک $r_{AB} \times r_{BC}$ است. پایه این تعریف به این صورت است که گونه‌ی B باید در مکانیزم نگه‌داشته شود اگر حداقل یک مسیر اتصالی از گونه‌ی A به گونه‌ی B وجود داشته باشد که ارزش R از حد آستانه‌ی مورد نظر بزرگ‌تر است. همه‌ی مسیرهای ممکن از گونه‌ی A به گونه‌ی B بر اساس رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود.

$$r_{AB} = \max S \{r_{ij}\} \quad (A)$$

که در آن r_{ij} خطای فوری است. روش گراف مرتبط جهت‌دار با خطای انتشار یک الگوریتم جستجوی مؤثر است که گونه‌های بی‌اهمیتی که در مقیاس زمانی خطی واکنش‌های داخل مکانیزم می‌توانند قابل دسترس باشند را پاک‌سازی می‌کند. تحت شرایطی، روش گراف مرتبط جهت‌دار با خطای انتشار می‌تواند مکانیزم اسکلتی با ۱۰ درصد گونه‌ی کمتر نسبت به مکانیزم تولید شده توسط روش گراف مرتبط جهت‌دار را تولید کند [۱۹، ۳۹].

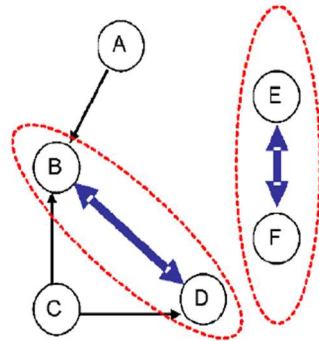


Figure 1- A directed relation graph representing the relationship between chemical components.

شکل ۱- یک گراف مرتبط جهت‌دار که بیانگر رابطه بین اجزا شیمیایی است.

نتایج

کاهش مکانیزم JP-10: برای کاهش مکانیزم JP-10 از سه روش آنالیز حساسیت، گراف مرتبط جهت‌دار و گراف مرتبط جهت‌دار با انتشار خطا استفاده شد. حالت‌ها و ترکیب‌های مختلف سه روش، بررسی و نتایج کاهش مکانیزم بررسی شد. در نهایت پس از بررسی‌های انجام شده مشخص شد که برای داشتن سرعت بالای کاهش، شروع کاهش بایستی با یکی از دو روش DRG یا DRGEP باشد. آنالیز حساسیت نیز بایستی برای افزایش دقت و پرهیز از حذف گونه‌ها و واکنش‌های مهم انجام شود. روشی که برای شروع کاهش مکانیزم انتخاب می‌شود نیز حائز اهمیت است.

به‌طور مثال شکل (۲)، دو حالت کاهش مکانیزم دارای بالاترین دقت و سرعت کاهش را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حالت اول شروع با روش DRG است که سرعت بالایی دارد و تعداد واکنش‌های مکانیزم کامل را تا ۲۲۸۹ کاهش می‌دهد. پس از آن بر روی مکانیزم حاصل شده روش DRGEP اجرا شد و تعداد واکنش‌ها تا ۲۲۰۳ کاهش یافت. سپس روش‌های DRG و DRGEP به‌طور متوالی بر روی مکانیزم حاصل، اعمال شد. در هر مرحله آنالیز حساسیت نیز برای دو منظور کاهش مکانیزم و افزایش دقت و اطمینان از حذف نشدن واکنش‌ها و گونه‌های مهم، به‌طور همزمان اجرا شد. در این روند کاهش مکانیزم پس از ۸ مرحله متوقف شد و تعداد واکنش‌های مکانیزم به ۲۵۷ رسید. در این حالت تعداد گونه‌ها ۴۸ است. شرط توقف فرایند کاهش مکانیزم به‌صورت رسیدن خطای شبیه‌سازی به کمتر از حد آستانه‌ی ۱۰ درصد تعیین شده است.

در حالت دوم فرایند به روشی مشابه با DRGEP آغاز شد. در مرحله‌ی اول تعداد واکنش‌ها به ۴۱۲۷ رسید که نشان می‌دهد سرعت این روش نسبت به DRG کمتر است. سپس روش DRG بر روی مکانیزم حاصل شده اجرا شد و تعداد واکنش‌ها به ۱۴۰۹ رسید. در ادامه و مشابه حالت قبل ترکیبی از روش‌های DRGEP و DRG همزمان با آنالیز حساسیت انجام شد و پس از ۶ مرحله، براساس ارضای شرط توقف، فرایند کاهش متوقف شد. تعداد نهایی واکنش‌ها در این حالت ۳۰۳ و تعداد گونه‌ها ۴۹ است که نسبت به حالت قبل یعنی ۲۵۷ واکنش و ۴۸ گونه، تعداد بیشتری دارد. بنابراین مکانیزم کاهش یافته‌ی نهایی پژوهش حاضر با ۲۵۷ واکنش و ۴۸ گونه و با خطای شبیه‌سازی کمتر از ۱۰ درصد حاصل شد.

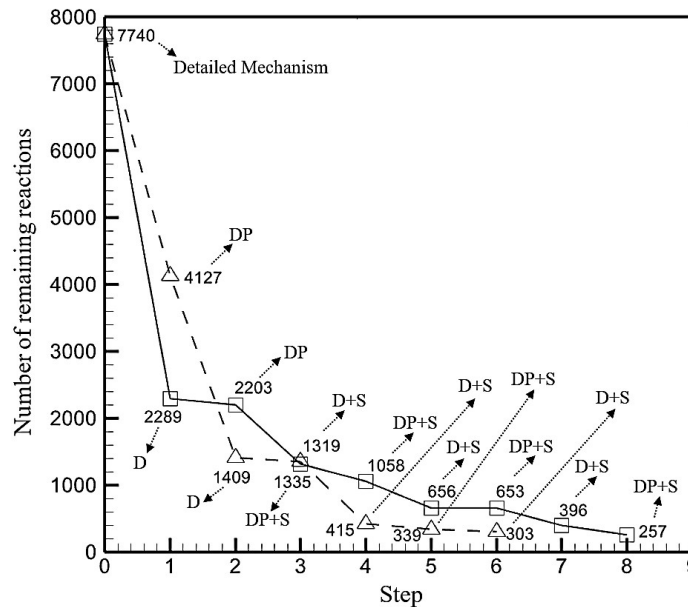


Figure 2 - The process of reducing the JP-10 mechanism in two approaches: starting with the DRG method and starting with the DRGEP method (DRG≡D, DRGEP≡DP, SA≡S)

شکل ۲- روند مراحل کاهش مکانیزم JP-10 در دو حالت شروع با روش DRG و شروع با روش DRGEP (DRG≡D, DRGEP≡DP, SA≡S)

اعتبارسنجی نتایج: برای بررسی اعتبار نتایج مکانیزم پیشنهادی پژوهش حاضر، نتایج مربوط به سرعت سوختن لایه‌ای با نتایج مرجع [۴۰] مقایسه شد. این مقایسه در سه نسبت هم‌ارزی (ϕ) مختلف و فشارهای متفاوت انجام شده است (شکل ۳). همان طور که در همی نمودارهای شکل (۳) مشاهده می‌شود، نتایج مکانیزم کاهش یافته‌ی پژوهش حاضر با دقت خوبی نتایج آزمایشگاهی را پیش‌بینی کرده و با آن مطابقت دارد. نمودارهای شکل (۳) نشان می‌دهد که سرعت سوختن لایه‌ای با افزایش مقدار دما افزایش یافت. با افزایش دما، مولکول‌های سوخت و اکسیدکننده انرژی جنبشی بیشتری پیدا می‌کنند. این انرژی بیشتر باعث افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی در ناحیه شعله می‌شود، که نتیجه‌ی آن افزایش نرخ آزادسازی حرارت و در نتیجه افزایش سرعت سوختن لایه‌ای است. علاوه بر آن افزایش دما، چگالی مخلوط سوخت و هوا را کاهش می‌دهد، که منجر به گسترش سریع‌تر شعله در محیط احتراق می‌شود. همچنین افزایش دما بر اساس قانون آرنیوس به صورت نمایی نرخ واکنش‌های شیمیایی را افزایش داده و این عامل به طور مستقیم سرعت سوختن لایه‌ای را بیشتر می‌کند. افزایش دما همچنین باعث نازک‌تر شدن شعله می‌شود، زیرا واکنش‌های شیمیایی با سرعت بیشتری انجام می‌شوند و این نازک‌تر شدن، باعث کاهش مقاومت شعله در برابر گسترش آن می‌شود، که باز هم به افزایش سرعت سوختن لایه‌ای منجر می‌شود.

نکته‌ی مهم دیگری که در نمودارهای شکل (۳) به چشم می‌خورد این است که افزایش فشار باعث کاهش یافتن سرعت سوختن لایه‌ای شد. یک دلیل این موضوع کاهش چگالی سوخت و اکسیدکننده است که باعث کاهش سرعت حرکت مولکول‌ها و کاهش واکنش‌های شیمیایی در ناحیه شعله می‌شود. بنابراین افزایش فشار سرعت سوختن لایه‌ای را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر در فشارهای بالا، سوخت‌ها و محصولات احتراق به گرمای بیشتری نیاز دارند تا تبخیر شوند و در واکنش‌های شیمیایی شرکت کنند. این نیاز به انرژی بیشتر باعث می‌شود که سرعت سوختن کاهش یابد. افزایش فشار همچنین انرژی فعال‌سازی موردنیاز برای واکنش‌های شیمیایی را افزایش می‌دهد و بنابراین واکنش‌ها را کندتر می‌کند. کند شدن شدت انجام واکنش‌ها به کاهش سرعت سوختن لایه‌ای می‌انجامد. تغییرات ساختار و شکل شعله نیز در فشارهای بالاتر اهمیت دارد. در فشارهای بالاتر شعله معمولاً پهن‌تر شده و ممکن است ناپایدار شود که این عامل منجر به کاهش سرعت سوختن لایه‌ای می‌شود.

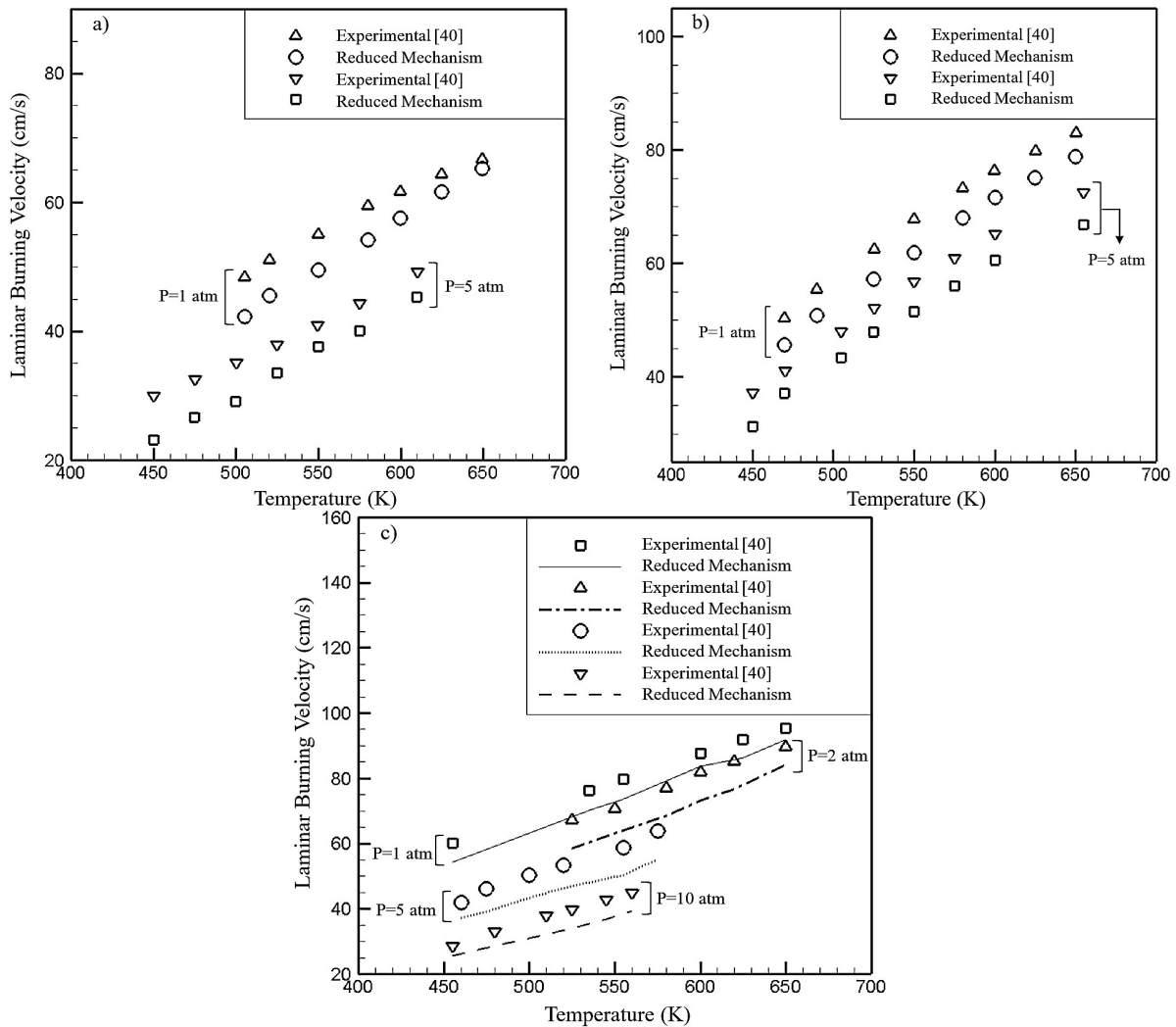


Figure 3- Laminar burning velocity versus temperature. a) $\phi = 0.8$, b) $\phi = 0.9$, c) $\phi = 1$
 شکل ۳- تغییرات سرعت سوختن لایه‌ای بر حسب دما. a) $\phi = 0.8$, b) $\phi = 0.9$, c) $\phi = 1$

اثر نسبت هم‌ارزی نیز در نمودارهای شکل (۳) حائز اهمیت است. با توجه به اینکه نسبت هم‌ارزی مورد مطالعه کمتر از ۱ است، مخلوط سوخت و هوا در وضعیت رقیق قرار دارد. وقتی نسبت هم‌ارزی کمتر از ۱ باشد، نسبت سوخت به اکسیژن کمتر از حد ایده‌آل است یا به عبارتی کمبود سوخت و یا هوای اضافی وجود دارد. در این حالت سرعت سوختن لایه‌ای کاهش می‌یابد، زیرا میزان سوخت ناکافی باعث کاهش تولید حرارت و کند شدن واکنش‌های شیمیایی می‌شود. کند شدن واکنش‌های شیمیایی به کاهش سرعت سوختن آرام منجر می‌شود. افزایش نسبت هم‌ارزی، با افزایش میزان سوخت نسبت به اکسیژن، سرعت سوختن لایه‌ای را افزایش داد. به‌طور مثال سرعت سوختن آرام در دمای ۵۰۰ K و فشار ۱ atm برای نسبت هم‌ارزی ۰/۹ بیشتر از سرعت سوختن آرام برای نسبت هم‌ارزی ۰/۸ در شرایط دما و فشار مشابه است.

نتایج شبیه‌سازی احتراق JP-10: پارامتر مهم و کلیدی در بررسی دقت مکانیزم‌های کاهشی زمان تأخیر اشتعال است. شکل (۴) نمودار زمان تأخیر اشتعال بر حسب دما را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نتایج به‌دست آمده از مکانیزم کاهش یافته‌ی پژوهش حاضر با دقت بسیار خوبی بر نتایج مکانیزم کامل منطبق است. افزایش دما، زمان تأخیر اشتعال را کاهش می‌دهد. افزایش دما به‌طور مستقیم باعث کاهش زمان تأخیر اشتعال می‌شود، زیرا دما نقش اساسی در سرعت واکنش‌های شیمیایی ایفا

می‌کند. با افزایش دما، انرژی جنبشی مولکول‌ها بیشتر می‌شود. این انرژی بالاتر باعث می‌شود که مولکول‌ها با انرژی کافی برای غلبه بر سد انرژی فعال‌سازی واکنش‌ها برخورد کنند. همچنین بر اساس قانون آرنیوس، سرعت واکنش‌های شیمیایی با افزایش دما به صورت نمایی افزایش می‌یابد. این افزایش سرعت باعث می‌شود که مراحل اولیه واکنش‌های احتراق سریع‌تر رخ دهند. علاوه بر این دمای بالاتر، تولید رادیکال‌های آزاد و فعال را تسریع می‌کند. این رادیکال‌ها نقش کلیدی در زنجیره‌ی واکنش‌های شیمیایی احتراق ایفا می‌کنند و زمان لازم برای رسیدن به شرایط اشتعال را کاهش می‌دهند. به همین دلیل، در دماهای بالاتر، فرایند احتراق سریع‌تر آغاز می‌شود و زمان تأخیر اشتعال کاهش می‌یابد.

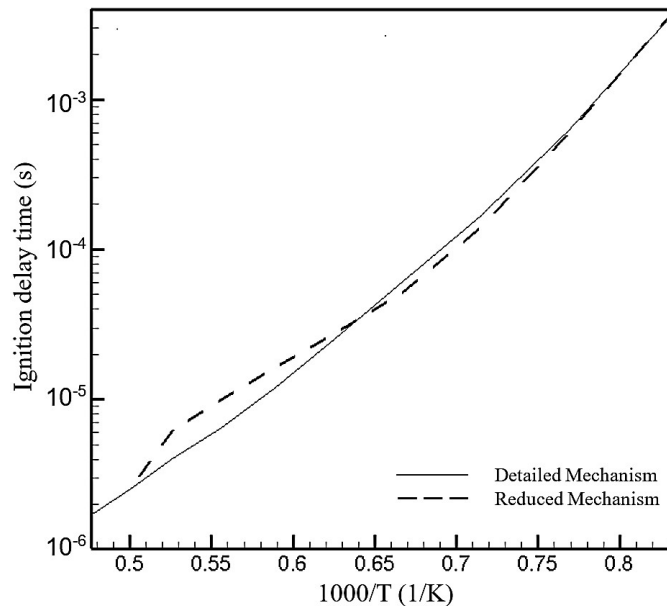


Figure 4- Ignition delay time versus temperature ($\phi = 0.5, P = 1 \text{ atm}$)
 شکل ۴- زمان تأخیر اشتعال بر حسب دما ($\phi = 0.5, P = 1 \text{ atm}$)

تأثیر نسبت هم‌ارزی و فشار بر زمان تأخیر اشتعال در شکل (۵) بررسی شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش نسبت هم‌ارزی تا مقادیر نزدیک به مخلوط استوکیومتریک منجر به کاهش زمان تأخیر اشتعال شد. افزایش نسبت سوخت به هوا باعث افزایش شدت انجام واکنش‌های شیمیایی و در نتیجه کاهش زمان تأخیر اشتعال شد. افزایش بیشتر نسبت هم‌ارزی تا مقادیر مخلوط غنی تأثیر چشمگیری بر زمان تأخیر اشتعال ندارد و زمان تأخیر اشتعال در مخلوط غنی تقریباً ثابت است. در برخی موارد مانند منحنی مربوط به فشار ۱ atm زمان تأخیر اشتعال افزایش اندکی دارد. این افزایش به این دلیل است که در مخلوط‌های غنی، کاهش غلظت اکسیژن به دلیل افزایش نسبت هم‌ارزی می‌تواند نرخ واکنش‌های وابسته به اکسیژن را محدود کند. این اثر باعث افزایش زمان تأخیر اشتعال می‌شود، به‌ویژه در مخلوط‌هایی که بسیار غنی هستند. از طرفی در نسبت‌های هم‌ارزی بالا، مسیرهای شیمیایی تولید محصولات ممکن است تغییر کنند و واکنش‌های حرارتی غالب شوند. این امر می‌تواند بر شدت کلی واکنش‌ها تأثیر گذاشته و زمان تأخیر اشتعال را افزایش دهد.

نکته‌ی مهم دیگری که در شکل (۵) مشاهده می‌شود کاهش چشمگیر زمان تأخیر اشتعال بر اثر افزایش فشار است. بر اساس قانون گاز ایده‌آل، افزایش فشار در دمای ثابت باعث افزایش غلظت مولکول‌ها می‌شود. غلظت بالاتر باعث افزایش تعداد برخوردهای بین مولکول‌ها می‌شود و احتمال برخوردهای مؤثر، یعنی برخوردهایی که منجر به واکنش می‌شوند را بیشتر می‌کند. این امر منجر به افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی اولیه و کاهش زمان تأخیر اشتعال می‌شود. در فشار بالاتر، واکنش‌های زنجیره‌ای شیمیایی نیز که شامل تولید و مصرف رادیکال‌های فعال هستند، تسریع می‌شوند. این رادیکال‌ها فرایند احتراق را

تسریع کرده و زمان لازم برای اشتعال را کاهش می‌دهند. علاوه بر این برخی از واکنش‌های شیمیایی در مکانیزم احتراق به فشار حساس هستند. به این معنی که با افزایش فشار، شدت آن‌ها به صورت غیر خطی افزایش می‌یابد. این واکنش‌ها شامل واکنش‌های بدنه و رادیکال‌ها می‌شود که در فشار بالا به طور چشمگیری عمل می‌کنند. همچنین در فشار بالا، واکنش‌های گرمایی که شامل آزادسازی انرژی حرارتی است سریع‌تر اتفاق می‌افتد و این امر به سرعت گرم شدن مخلوط و کاهش زمان تأخیر اشتعال منجر می‌شود. در شکل (۵) نتایج به دست آمده از مکانیزم کاهش یافته‌ی پژوهش حاضر با دقت خوبی بر نتایج مکانیزم کامل منطبق است.

شکل (۶) تغییرات دما بر حسب زمان اشتعال در فشارهای مختلف را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، منحنی‌های به دست آمده با استفاده از مکانیزم کاهش یافته‌ی پژوهش حاضر با دقت خوبی بر منحنی‌های مکانیزم کامل منطبق است. نکته‌ی قابل توجه در این شکل آن است که دما در هر یک از منحنی‌ها پس از گذشت زمان مشخصی با شیب تندی افزایش یافته و از مقدار اولیه‌ی ۱۲۰۰ K به مقدار نهایی ثابتی میل می‌کند. قسمتی از منحنی که دارای شیب تند است معرف اشتعال است. دمای نهایی با افزایش فشار افزایش یافت. در راکتور همگن، افزایش فشار منجر به افزایش غلظت واکنش‌دهنده‌ها، تسریع واکنش‌های گرمازا و در نهایت، افزایش دما می‌شود. در فشارهای بالاتر ناحیه‌ی دارای شیب تند منحنی دما سریع‌تر رخ می‌دهد و این موضوع نشان می‌دهد که زمان اشتعال در فشار بالاتر کاهش می‌یابد. پیش‌تر در مورد علت کاهش زمان اشتعال بر اثر افزایش فشار شرح داده شد.

شکل (۷) کسر مولی برخی گونه‌های مهم احتراق JP-10 را نشان می‌دهد. همان طور که در نمودارهای این شکل نیز پیداست، تطابق خوبی میان نتایج حاصل از مکانیزم کاهش یافته‌ی پژوهش حاضر و مکانیزم کامل وجود دارد که نشان دهنده‌ی قابلیت اطمینان بالای مکانیزم پیشنهادی در شبیه‌سازی فرایندهای احتراقی است. همان طور که در شکل (a-۷) مشاهده می‌شود مقدار کسر مولی JP-10 با شروع اشتعال از مقدار اولیه‌ی خود با شیب تندی کاهش یافته و به حداقل مقدار خود می‌رسد. در نمودارهای شکل (b-۷ تا c-۷) کسر مولی گونه‌های مختلف دارای یک مقدار ماکزیمم است که تولید عمده‌ی گونه در زمان اشتعال را نشان می‌دهد. پس از انجام اشتعال، مقدار کسر مولی این گونه‌ها به مقدار نهایی خود در محصولات احتراق میل می‌کند. در این نمودارها نیز افزایش فشار باعث جابجایی موقعیت ماکزیمم کسر مولی به سمت زمان کمتر شده‌است و این یعنی افزایش فشار زمان اشتعال را کاهش می‌دهد.

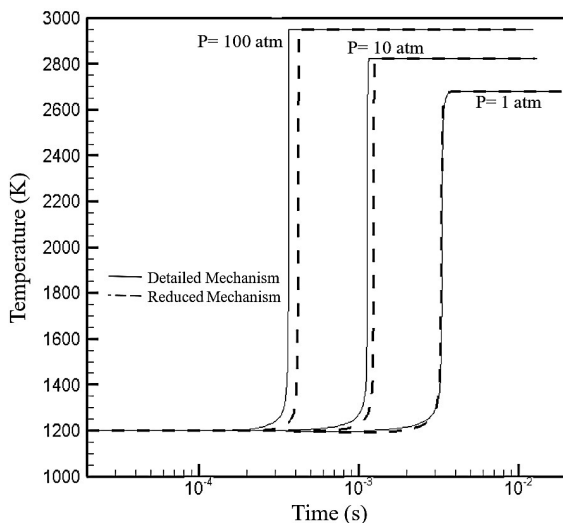


Figure 6- Temperature versus time ($\phi = 1, T = 1200 \text{ K}$)
شکل ۶- دما بر حسب زمان اشتعال ($\phi = 1, T = 1200 \text{ K}$)

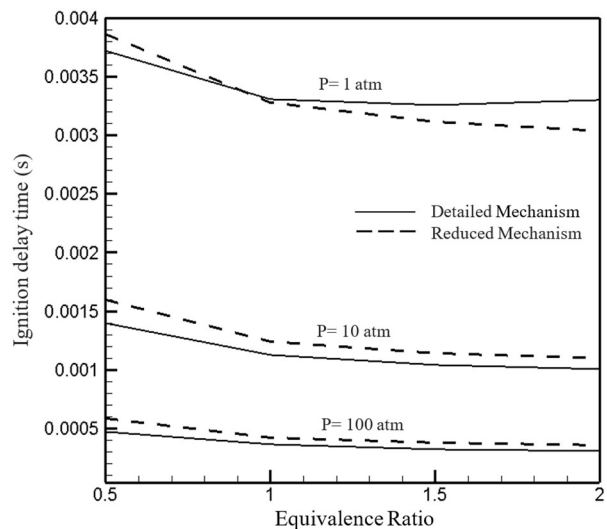


Figure 5- Ignition delay time versus equivalence ratio ($T = 1200 \text{ K}$)
شکل ۵- زمان تأخیر اشتعال بر حسب نسبت هم‌ارزی ($T = 1200 \text{ K}$)

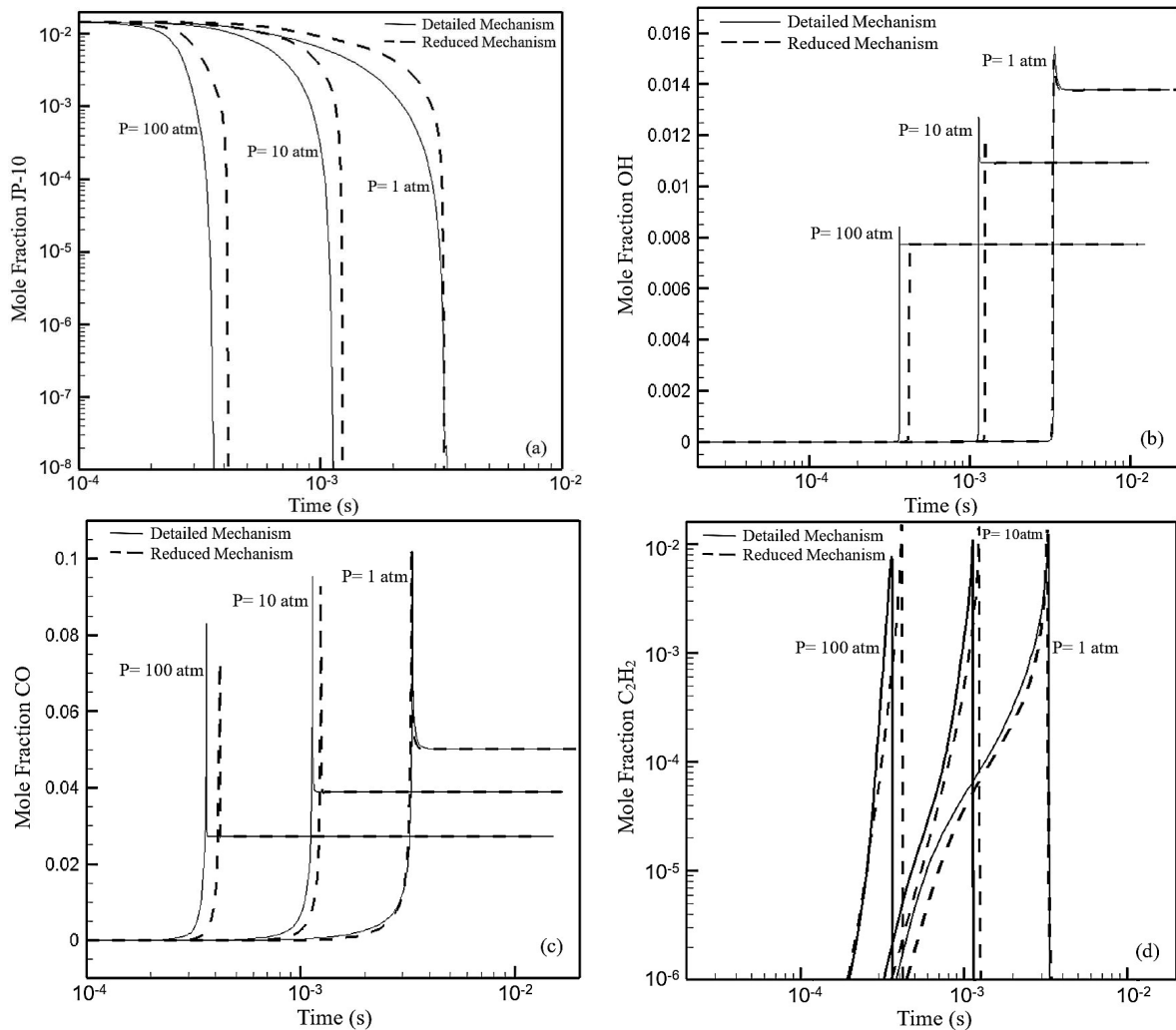


Figure 7- Mole Fraction of important species versus time ($\phi = 1, T=1200 \text{ K}$)

شکل ۷- کسر مولی گونه‌های مهم بر حسب زمان اشتعال ($\phi = 1, T=1200 \text{ K}$)

مهم‌ترین واکنش‌ها در مسیر اصلی احتراق JP-10 در جدول (۱) نشان داده شده‌است. ابتدا سوخت JP-10 به مولکول‌های کوچک‌تر تبدیل می‌شود که این فرآیند به تولید رادیکال‌ها و مولکول‌های کوچک‌تر منجر می‌شود. این رادیکال‌ها در مراحل بعدی به واکنش‌های اکسیداسیون وارد می‌شوند (واکنش‌های شماره ۱ و ۲). سپس رادیکال‌های هیدروکربنی مانند CH_3 و C_9H_{15} به وجود می‌آیند (واکنش‌های شماره ۳ و ۴). رادیکال CH_3 به سرعت با اکسیژن واکنش می‌دهد و رادیکال CH_3O_2 تولید می‌شود (واکنش ۳). رادیکال C_9H_{15} نیز با اکسیژن واکنش داده و ترکیب $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ را می‌سازد. این ترکیب می‌تواند در مراحل بعدی وارد واکنش‌های پیچیده‌تری شود (واکنش شماره ۴). ترکیب $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ در شرایط خاص به $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ و اکسیژن تبدیل می‌شود. این فرآیند به تبدیل ترکیبات آلی به محصولات ساده‌تر کمک می‌کند (واکنش شماره ۵). در واکنش‌های اکسیداسیون بیشتر، ترکیبات آلی به CO و CO_2 تبدیل می‌شوند. این واکنش‌ها در مرحله اکسیداسیون کامل رخ می‌دهند و به تولید گازهای آلاینده کمک می‌کند. برخی محصولات نهایی از جمله آب نیز در این مرحله تولید می‌شود (واکنش شماره ۶). نیتروژن موجود در هوا با اکسیژن ترکیب شده و مونوکسید نیتروژن تولید می‌شود. این واکنش در شرایط احتراق با دمای بالا رخ می‌دهد (واکنش شماره ۷). مونوکسید نیتروژن با اکسیژن ترکیب شده و دی‌اکسید نیتروژن تولید می‌کند. این ترکیب در گازهای خروجی احتراق به‌عنوان یکی از آلاینده‌ها وجود دارد (واکنش شماره ۸).

Table 1. Main reaction pathways of JP-10 combustion
جدول ۱- مسیره‌های واکنش اصلی احتراق JP-10

Reaction	Row
$C_{10}H_{16} \leftrightarrow C_9H_{14} + CH_2$	1
$C_{10}H_{16} + H_2 \leftrightarrow CH_3 + C_9H_{15}$	2
$CH_3 + O_2 \leftrightarrow CH_3O_2$	3
$C_9H_{15} + O_2 \leftrightarrow C_9H_{14}O_2 + H$	4
$C_9H_{14}O_2 \leftrightarrow C_9H_{14}O + O$	5
$C_9H_{14}O_2 + O_2 \leftrightarrow C_7H_{12} + CO + CO_2 + H_2O$	6
$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$	7
$NO + O_2 \leftrightarrow NO_2 + O$	8

نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک مکانیزم کاهش یافته برای شبیه‌سازی احتراق JP-10 ارائه شد. کاهش مکانیزم به کمک یک طرح ابتکاری از ترکیب سه روش آنالیز حساسیت، گراف مرتبط جهت‌دار و گراف مرتبط جهت‌دار با انتشار خطا انجام شد. سپس شبیه‌سازی احتراق JP-10 در مدل راکتور همگن نرم‌افزار کمکین انجام و نتایج به دست آمده از دو مکانیزم کاهش یافته و مکانیزم کامل مقایسه شد. مهم‌ترین نتایج به دست آمده از پژوهش حاضر به شرح زیر است:

- سرعت کاهش مکانیزم در روش DRG بیشتر از روش DRGEP است. ترکیب روش آنالیز حساسیت با سایر روش‌ها راه‌کاری مفید برای اطمینان از دقت فرایند کاهش مکانیزم و اطمینان از عدم حذف واکنش‌ها و گونه‌های مهم است.
- مکانیزم پیشنهادی این پژوهش دارای ۲۵۷ واکنش و ۴۸ گونه است که از مکانیزم کامل با ۷۷۴۰ واکنش و ۳۲۰ گونه کاهش یافته‌است. میزان خطا در فرایند کاهش مکانیزم کمتر از ۱۰ درصد است.
- مقایسه‌ی نتایج مکانیزم کاهش یافته و نتایج آزمایشگاهی سایر محققان نشان می‌دهد که مکانیزم کاهش یافته‌ی پیشنهادی پژوهش حاضر دارای دقت خوبی است. این تطابق خوب میان نتایج شبیه‌سازی احتراق JP-10 که با استفاده از مکانیزم کاهش یافته و مکانیزم کامل به دست آمده نیز وجود دارد. بنابراین مکانیزم کاهش یافته‌ی پژوهش حاضر دارای دقت بالایی است و قادر است با اطمینان بالایی در شبیه‌سازی فرایندهای احتراقی مورد استفاده قرار گیرد.
- افزایش دما و افزایش فشار به ترتیب سرعت سوختن لایه‌ای را افزایش و کاهش داد. همچنین افزایش نسبت هم‌ارزی در مخلوط رقیق، سرعت سوختن لایه‌ای را افزایش داد.
- افزایش دما، فشار و نسبت هم‌ارزی باعث کاهش زمان تأخیر اشتعال شد.
- افزایش فشار مقدار ماکزیمم دما و کسر مولی گونه‌هایی که در حین اشتعال تولید می‌شوند را افزایش داد. با افزایش فشار زمان رسیدن دما و کسر مولی گونه‌های مختلف به مقدار ماکزیمم خود نیز کاهش یافت.

منابع

1. C. W. Gao *et al.*, "JP-10 combustion studied with shock tube experiments and modeled with automatic reaction mechanism generation," *Combustion and Flame*, vol. 162, no. 8, pp. 3115-3129, 2015.
2. C. Brophy and D. Netzer, "Effects of ignition characteristics and geometry on the performance of a JP-10/O₂ fueled pulse detonation engine," in *35th Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 1999, p. 2635.
3. R. Akbar, P. Thibault, P. Harris, L. Lussier, F. Zhang, S. Murray, and K. Gerrard, "Detonation properties of unsensitized and sensitized JP-10 and Jet-A fuels in air for pulse detonation engines," in *36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 2000, p. 3592.
4. M. B. Colket III and L. J. Spadaccini, "Scramjet fuels autoignition study," *Journal of propulsion and power*, vol. 17, no. 2, pp. 315-323, 2001.
5. T. J. Bruno, M. L. Huber, A. Laesecke, E. W. Lemmon, and R. A. Perkins, "Thermochemical and thermophysical properties of JP-10," *Technical Report NISTIR*, vol. 6640, p. 325, 2006.

6. H. Chung, C. Chen, R. Kremer, J. Boulton, and G. Burdette, "Recent developments in high-energy density liquid hydrocarbon fuels," *Energy & Fuels*, vol. 13, no. 3, pp. 641-649, 1999.
7. D. W. Mikolaitis, C. Segal, and A. Chandy, "Ignition delay for jet propellant 10/air and jet propellant 10/high-energy density fuel/air mixtures," *Journal of propulsion and power*, vol. 19, no. 4, pp. 601-606, 2003.
8. T. Edwards, "Liquid fuels and propellants for aerospace propulsion: 1903-2003," *Journal of propulsion and power*, vol. 19, no. 6, pp. 1089-1107, 2003.
9. L. Coniglio, H. Bennadji, P. A. Glaude, O. Herbinet, and F. Billaud, "Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): experiments and modeling—advances and future refinements," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 39, no. 4, pp. 340-382, 2013.
10. J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, and J. Warnatz, *Combustion*. Springer, 1999.
11. M. Feng, X. Z. Jiang, Q. Mao, K. H. Luo, and P. Hellier, "Initiation mechanisms of enhanced pyrolysis and oxidation of JP-10 (exo-tetrahydrodicyclopentadiene) on functionalized graphene sheets: Insights from ReaxFF molecular dynamics simulations," *Fuel*, vol. 254, p. 115643, 2019.
12. K. Chenoweth, A. C. Van Duin, S. Dasgupta, and W. A. Goddard Iii, "Initiation mechanisms and kinetics of pyrolysis and combustion of JP-10 hydrocarbon jet fuel," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 9, pp. 1740-1746, 2009.
13. C. Fureby, "Les for Supersonic Combustion. Invited Topical Review," in *18th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference*, 2012, p. 5979.
14. N. Zettervall, "Reduced chemical kinetic reaction mechanism for JP-10-air combustion," *Energy & Fuels*, vol. 34, no. 12, pp. 16624-16635, 2020.
15. B.-j. Zhong, Z.-m. Zeng, and H.-z. Zhang, "An experimental and kinetic modeling study of JP-10 combustion," *Fuel*, vol. 312, p. 122900, 2022.
16. T. Turanyi, "Reduction of large reaction mechanisms," *New journal of chemistry (1987)*, vol. 14, no. 11, pp. 795-803, 1990.
17. X. Zheng, T. Lu, and C. Law, "Experimental counterflow ignition temperatures and reaction mechanisms of 1, 3-butadiene," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, no. 1, pp. 367-375, 2007.
18. T. Lu and C. K. Law, "Strategies for mechanism reduction for large hydrocarbons: n-heptane," *Combustion and flame*, vol. 154, no. 1-2, pp. 153-163, 2008.
19. P. Pepiot-Desjardins and H. Pitsch, "An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms," *Combustion and Flame*, vol. 154, no. 1-2, pp. 67-81, 2008.
20. A. Asadi, and M. Yadegari Dehkordi, "A New Reduced Mechanism for Methane Oxidation," *Journal of Mechanical Engineering*, vol. 34, no. 1, 2024 (in Persian).
21. A. Asadi, and J. Khadem, "Reduction of Methane Reaction Mechanism Using Simulation Error Minimization Method," *Mechanical Engineering of Tabriz University*, vol. 54, no. 4, pp. 97-104, 2025 (in Persian).
22. M. Mousavi, J. Khadem, and A. Safavinezhad, "Automatic reduction of detailed combustion mechanisms using particle swarm optimization, differential evolution and angular modulation algorithms: application to Dimethyl Ether/air combustion," *Fuel and Combustion*, vol. 15, no. 1, pp. 102-122, 2022 (in Persian).
23. V. Mohammadi, R. Khushbakhti Sarai, E. Kargar Amjad, and K. Behlouli, "An Automatic Mechanism Reduction Process in Order to Model the Combustion in an HCCI Engine Fueled with Natural Gas and N-heptane," *Fuel and Combustion*, vol. 6, no. 1, pp. 1, 2013 (in Persian).
24. H. Fathi and S. H. Mansouri, "Chemical Kinetic Modeling of the Selective non Catalytic Reduction of NOx by the Method of Reduced Mechanism using Ammonia and Urea as Reagents," *Fuel and Combustion*, vol. 7, no. 1, pp. 73-87, 2014 (in Persian).
25. N. Peters and B. Rogg, *Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems*. Springer Science & Business Media, 2008.
26. M. D. Smooke, *Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane-air flames: a topical volume*. Springer, 1991.
27. S. Lam and D. Goussis, "The CSP method for simplifying kinetics," *International journal of chemical kinetics*, vol. 26, no. 4, pp. 461-486, 1994.
28. B. Yang and S. Pope, "Treating chemistry in combustion with detailed mechanisms—in situ adaptive tabulation in principal directions—premixed combustion," *Combustion and Flame*, vol. 112, no. 1-2, pp. 85-112, 1998.
29. S. R. Tonse, N. W. Moriarty, M. Frenklach, and N. J. Brown, "Computational economy improvements in PRISM," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 35, no. 9, pp. 438-452, 2003.
30. B. Bhattacharjee, D. A. Schwer, P. I. Barton, and W. H. Green, "Optimally-reduced kinetic models: reaction elimination in large-scale kinetic mechanisms," *Combustion and Flame*, vol. 135, no. 3, pp. 191-208, 2003.
31. D. A. Schwer, P. Lu, and W. H. Green Jr, "An adaptive chemistry approach to modeling complex kinetics in reacting flows," *Combustion and Flame*, vol. 133, no. 4, pp. 451-465, 2003.
32. M. Frenklach, "Reduction of chemical reaction models," 1991.
33. R. Fournet, V. Warth, P. Glaude, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, and G. Come, "Automatic reduction of detailed mechanisms of combustion of alkanes by chemical lumping," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 32, no. 1, pp. 36-51, 2000.
34. T. Lu and C. K. Law, "Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-Heptane and iso-octane," *Combustion and flame*, vol. 144, no. 1-2, pp. 24-36, 2006.

35. S. Xu, Z. Tian, and H. Liu, "Development of a Skeletal Mechanism with NO_x Chemistry for CH₄/H₂ Combustion over a Wide Range of Hydrogen-Blending Ratios," *Energy & Fuels*, vol. 38, no. 20, pp. 19758-19777, 2024.
36. G. R. Magoon, J. Aguilera-Iparraguirre, W. H. Green, J. J. Lutz, P. Piecuch, H. W. Wong, and O. O. Oluwole, "Detailed chemical kinetic modeling of JP-10 (exo-tetrahydrodicyclopentadiene) high-temperature oxidation: Exploring the role of biradical species in initial decomposition steps," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 44, no. 3, pp. 179-193, 2012.
37. A. Saltelli, K. Chan, and E. M. Scott, *Sensitivity analysis: Gauging the worth of scientific models*. John Wiley & Sons, 2000.
38. B. Rogg, "Systematically reduced kinetic mechanisms: Sensitivity analysis," *PROGRESS IN ASTRONAUTICS AND AERONAUTICS*, vol. 151, pp. 202-202, 1993.
39. T. Lu and C. K. Law, "A directed relation graph method for mechanism reduction," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, no. 1, pp. 1333-1341, 2005.
40. F. Parsinejad, C. Arcari, and H. Metghalchi*, "Flame structure and burning speed of JP-10 air mixtures," *Combustion Science and Technology*, vol. 178, no. 5, pp. 975-1000, 2006.

English Abstract

Reduction of Chemical Mechanism of JP-10 using the Directed Relation Graph Method

Javad Khadem¹, Ali Asadi^{2*}, Milad Jalalipour³

1- Department of Mechanical Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran, jkhadem@birjand.ac.ir

2- Department of Mechanical Engineering, Bozorgmehr University of Qaenat, Qaen, Iran, a_asadi@buqaen.ac.ir

3- Department of Mechanical Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran, milad.jalali90@birjand.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2025/01/24, Received in revised form: 2025/02/26, Accepted: 2025/03/17)

Reduction of chemical mechanisms is of particular importance to decrease the computational time of combustion simulations. The main goal of this research is to reduce the chemical mechanism of JP-10. To achieve this, an innovative approach was applied, which combined various mechanism reduction methods, including sensitivity analysis, directed relation graphs (DRG), and directed relation graphs with error propagation (DRGEP). Using this approach, the detailed JP-10 mechanism, consisting of 7,740 reactions and 320 species, was reduced to 257 reactions and 48 species. In this regard, ANSYS CHEMKIN was employed for mechanism reduction and combustion simulation. The combustion simulation results for JP-10 in a homogeneous reactor model were then compared using both the detailed and reduced mechanisms. The results exhibited a high level of agreement, with simulation errors below 10%. Furthermore, the results demonstrated that DRG and DRGEP methods are both fast and accurate in identifying less significant species in the mechanism, whereas the sensitivity analysis method is comparatively slower. Validation of the results with experimental data from other researchers confirmed that the model used in this study is highly accurate, making the proposed mechanism reliable for use in combustion simulations.

Keywords: Mechanism reduction, JP-10 kinetics, Sensitivity analysis, Directed Relation Graph, Directed Relation Graph Error Propagation