

Kinetic Modeling and Route Analysis of Standard LNG Mixtures Combustion, based on Auto-ignition and Methane Content

Mehdi Abbasi¹ , Mohammad Mahdi Mahmoudi Rad²

¹. **Corresponding author**, Department of Mechanical Engineering and Energy Conversion, Caspian Faculty of Engineering, University of Tehran, Rezvanshahr, Iran. Email: mehdi.abbasi67@ut.ac.ir

². Department of Mechanical Engineering and Energy Conversion, Caspian Faculty of Engineering, University of Tehran, Rezvanshahr, Iran. Email: mhmdmhdj_m_r@yahoo.com

ARTICLE INFO

Article type

Research Article

Article history

Received 2026.01.25

Received in revised form: 2026.03.17

Accepted: 2026.03.25

Available online: 2026.03.28

Keywords

Liquefied Natural Gas

Ignition Delay Time

Combustion Kinetic Modeling

ABSTRACT

Various LNG mixtures primarily consist of methane and smaller amounts of other alkanes, which, despite their similarities, can exhibit different combustion phenomena. This study investigates the effect of LNG composition on ignition delay time and the likelihood of knocking. To this end, a C0-C4 kinetic model was developed based on a recently published methanol model, with the addition of C2-C4 sub-models. Eleven standard LNG mixtures were then simulated and studied under various experimental conditions at equivalence ratios of $\phi = 0.4$ and 1.2 . The results show good agreement with experimental data for high and intermediate temperatures ($T \geq 1000$ K). The model outputs were also compared with the performance of two other well-established detailed models; the model developed in this study provides more successful predictions. Finally, the formation pathway of combustion products was investigated using rate of production analysis. As demonstrated, two distinct regimes—high-temperature and low-temperature—are identified for the combustion of each fuel component. At high temperatures, all fuel components undergo direct decomposition into small species and radicals, followed by combination with oxygen. At low temperatures, for methane, the formation of C₂H₆ from the methyl radical (CH₃) is very significant, and the cascade hydrogen abstraction process is an effective mechanism in the continuation of the combustion pathway. This also applies to larger fuel components, rather than direct combination with oxygen.

Introduction

Recent decades have witnessed technological progress in gas liquefaction processes, enabling the intercontinental export of natural gas (NG) through worldwide maritime networks. Nowadays, numerous countries acquire liquefied natural gas (LNG) as a primary energy source for both industrial applications and residential use. LNG is generated through multiple rounds of cooling and compression applied to NG blends, lowering their temperature to -160 °C [1].

The characteristics of LNG mixtures—including calorific value, physicochemical properties, and combustion behavior—are heavily dictated by the original NG composition prior to liquefaction. Various LNG blends predominantly consist of methane (79–99%), accompanied by minor quantities of C₂–C₅ alkanes and occasionally nitrogen [1, 2]. Even with their substantial methane fraction, the overall combustion characteristics of these blends can deviate notably from those of pure methane or even standard natural gas. In other words, the influence of larger hydrocarbons on LNG combustion may exceed what their low molar proportions would imply. Consequently, within practical combustion devices such as internal combustion engines, LNG blends may perform differently from CH₄ and compressed natural gas (CNG), particularly in terms of thermal efficiency, exhaust emissions, and knock resistance [3]. The latter aspect holds special significance owing to its harmful impact on engine hardware, along with associated environmental consequences and efficiency losses.

According to established standards, the anti-knock properties of various LNG mixtures can be rated based on their methane content, analogous to the octane numbering system for gasoline. This metric is referred to as the methane number (MN), defined as the volumetric share of methane in a CH₄/H₂ reference blend spanning 0 to 100. Pure

Cite This Paper:

Abbasi, Mehdi., Mahmoudi Rad, Mohammad Mahdi. (2026). Kinetic Modeling and Route Analysis of Standard LNG Mixtures Combustion, based on Auto-ignition and Methane Content. *Fuel and Combustion*, 19 (1), 1-23. [10.22034/jfnc.2026.582296.1459](https://doi.org/10.22034/jfnc.2026.582296.1459) (In Persian)

© The author(s) retain the copyright.

Publisher: [Iranian Combustion Institute \(ICI\)](http://www.jfnc.ir).

ارجاع دهی به این مقاله:



methane is assigned as MN100, whereas pure hydrogen receives MN0 [3]. The original methodology for calculating MN in LNG mixtures was introduced by AVL in 1971 [4], and later refined by MWM (Motoren Werk Mannheim) [5] in 2015 to accommodate heavier hydrocarbons up to C₄ as well as the effect of N₂ [6]. The latest initiative toward standardizing LNG blends has come from TUB (Technical University of Braunschweig), which examined how iso- and normal butane and pentane affect the MN across various LNG mixtures [7].

Multiple mixtures defined by the aforementioned standards exist, differing from one another in both composition and reported MN. Nevertheless, they can all be categorized into three categories of MN70, 74, 80 according to the TUB and MWM algorithms. Table 1 compiles these mixtures (with hydrocarbon chain lengths up to C₄), together with their compositions, corresponding MN values, and estimated higher heating values (HHVs). All 11 mixtures exhibit HHVs within comparable ranges, despite having distinct compositions and MN numbers. In some instances, such as Mix1, Mix6, and Mix7, despite compositional differences that are nearly negligible (around 1%), their MN values vary considerably. This observation points to the fact that varying higher hydrocarbon species, even at small concentrations, can markedly alter the overall ignition behavior. Whenever MN and resistance to knocking come under discussion, the auto-ignition characteristics and ignition delay time (IDT) become essential factors to take into account.

Table 1. The standard LNG mixtures with their compositions, declared MN number and the HHV.

Mixtures	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	N ₂	MN (TUB, MWM)	HHV (MJ/m ³)
Mix 1	91.83	5.83	1.84			0.5	80	40.3
Mix 2	89.4	10.1				0.5	80	40.48
Mix 3	94.5	5.0				0.5	80	39.02
Mix 4	94.5		5.0			0.5	80	40.43
Mix 5	96.6			1.45	1.45	0.5	74	40.45
Mix 6	90.91	5.78	1.81		1	0.5	74	41.4
Mix 7	90.91	5.78	1.81	1		0.5	74	41.12
Mix 8	90.91	5.78	1.81	0.5	0.5	0.5	74	41.26
Mix 9	89.99	5.71	1.80		2	0.5	70	42.5
Mix 10	89.99	5.71	1.80	2		0.5	70	41.94
Mix 11	89.99	5.71	1.80	1	1	0.5	70	42.22

Methodology

The kinetic model developed in this work is based on the most recent C₀-C₁ chemistry from Technische Universität München (TUM) [8] and Slavinskaya et al. (2023) [9] for CH₃OH oxidation. This base mechanism comprises 74 species and 510 reactions, optimized through a genetic algorithm (GA) that minimized the feasible model parameter set based on deterministic uncertainty of reaction rate coefficients (40 active parameters). The base model has been successfully validated against shock-tube ignition delay time (IDT) data, laminar flame speeds, and species concentration profiles from plug flow reactors (PFRs). C₂-C₃ chemistry was incorporated from the acetylene model of Slavinskaya et al. [10], while sub-mechanisms for iso- and normal butane, including key reaction classes, were adopted from the NUIG 1.1 mechanism [11]. The final combined mechanism consists of 89 species and 754 reactions. Fig. 1 illustrates the model's performance for a test case of stoichiometric CH₄ combustion at high temperature (1400 K) and atmospheric pressure, in comparison with the well-known GRI-Mech3.0 model [12], highlighting the enhanced role of methanol-related species.

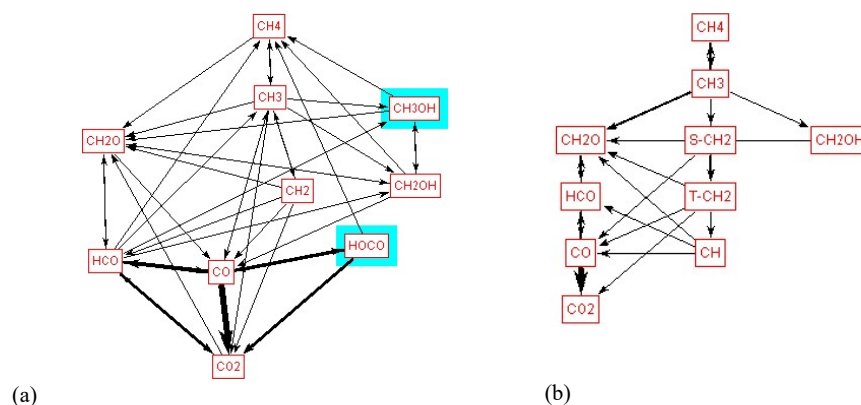


Figure 1. Species route diagram for CH_4 combustion in homogenous reactor in $T=1400\text{ K}$, $P=10\text{ bar}$, $\phi=1$ depicted by: a) current mechanism b) GRI 3.0 detailed mechanism.

Results and Discussion

The 11 standard LNG mixtures (Table 1) were subjected to simulate the experimental ignition delay time (IDT) data from Refs. [2,3] under conditions of $T = 850\text{--}1450\text{ K}$, $\phi = 0.4$ and 1.2 , and $P = 10, 20$, and 40 bar . Simulations were performed using CHEMKIN-PRO software [13] with a constant-volume calorimetric bomb reactor, without incorporating the experimental pressure profile.

The present model demonstrates generally consistent performance across a wide range of conditions for all three methane number (MN) groups, capturing trends well in both low-temperature (LT) and high-temperature (HT) regimes. Model accuracy improves notably at $T > 1200\text{ K}$. At lower temperatures ($T < 1000\text{ K}$), some discrepancy with experimental values appears, though overall trends remain consistent. The present model demonstrates better predictability across all IDT ranges than the NUIG and LLNL [14] mechanisms, especially in the LT regime. Fig.2 presents data for Mix 1–Mix 4 (MN80), with IDT measurements in both LT and HT ranges, along with simulation results from the present model and linear regressions. The LT and HT data trends for individual mixtures differ from one another, exhibiting distinct gradients in the two thermal zones.

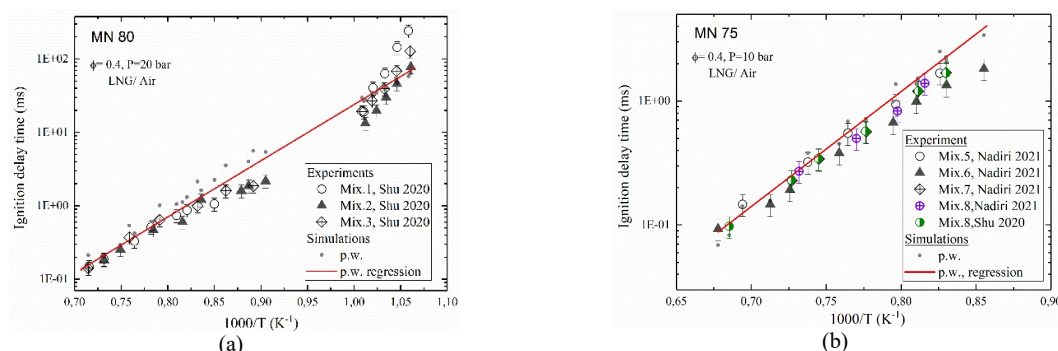


Figure 2. IDT data collection from ST and RCM of [2, 3] in lean condition $\phi=0.4$ for a) MN80: Mix 1-4, $P=20\text{ bar}$ at HT, LT; b) MN 75: Mix 5-8, $P=10\text{ bar}$ at HT. The filled dots show simulation results and the red lines illustrates the linear regression of the overall simulation results.

Also, the route analysis was conducted based on the Species Rate of Production (ROPAD) from the simulation results of the Mix11 at HT and LT in order to understand the detailed working chemistries from the fuel contributions until the end combustion products. It is shown that, at the LT, cascading dehydrogenation is the main influencing scheme. For methane, it starts after formation of C_2H_6 , and C_2H_4 from methyl radicals. This behavior is observed for all other fuel contributions as well, particularly for $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, where the fuel tends to decompose only through dehydrogenation steps. At HT, the methanol and by C_2H_2 sub-chemistries become important, where it is mainly controlled by interactions among small species.

Conclusions

A kinetic model was successfully developed for standard LNG mixtures based on their auto-ignition behavior. The 11 LNG mixtures of Table 1 were classified according to their knocking resistance (methane number per MWM and TUB standards). Their IDT data were experimentally measured under various conditions in ST and RCM apparatuses of [2,3].

The present model is based on an optimized CH₃OH mechanism (C₀-C₁) [8, 9], merged with a C₂-C₃ model [10] and key reaction classes for C₄ chemistry from NUIG [11]. For all MN groups, simulations showed consistent agreement with measurements, particularly at T > 1200 K. Within the LT zone, the data trends were successfully captured by the new model. Compared with NUIG and LLNL mechanisms, the present model demonstrates better reliability and accuracy. The ROPAD analyses for all 5 fuel components of Mix11 revealed the main reaction pathways to CO₂. At low temperatures, H-abstraction and cascading dehydrogenation play key roles, especially for i-C₄H₁₀. At high temperatures, direct decomposition into small species and subsequent recombination steps become dominant.

References

- [1] Sonal K. Vallabhuni, Aditya D. Lele, Vaibhav Patel, Arnas Lucassen, Kai Moshhammer, Mohammed AlAbbad, Aamir Farooq, Ravi X. Fernandes, "Autoignition studies of Liquefied Natural Gas (LNG) in a shock tube and a rapid compression machine," *Fuel*, vol. 232, pp. 423-430, 2018.
- [2] Solmaz Nadiri, Sumit Agarwal, Xiaoyu He, Ulf Kühne, Ravi Fernandes, Bo Shu, "Development of the chemical kinetic mechanism and modeling study on the ignition delay of liquefied natural gas (LNG) at intermediate to high temperatures and high pressures," *Fuel*, vol. 302, pp. 121137, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121137>, 2021.
- [3] Bo Shu, Sonal K. Vallabhuni, Jiaxin Zheng, Sumit Agarwal, Ravi X. Fernandes, "Experimental and Modeling Studies on the Correlation Between Auto-Ignition Delays and the Methane Number of Liquefied Natural Gas (LNG) and Liquefied Biogas (LBG)," *Frontiers in Mechanical Engineering*, vol. 6, no. <https://doi.org/10.3389/fmech.2020.00047>, pp. 1-11, 2020.
- [4] Leiker, M., Cartillieri, W., Christoph, K., Pfeifer, U., and Rankl, M. (1972)., "Evaluation of Antiknocking Property of Gaseous Fuels by Means of Methane Number and its Practical Application to Gas Engines.," *ASME Paper 72-DGP-4, NY, USA.*, pp. 1-15, 1972.
- [5] E. MWMMN Calculation Method (2013). Euromot.
- [6] "EN 16726. (2015). Gas Infrastructure—Quality of Gas—Group H. Brussels: CEN".
- [7] Kühne U, Betz M, Meier C, Eilts P., "An Experimental Study of the Effects of n-/iso-Butanes and Pentanes on the Methane Number of Natural Gas Mixtures," *SAE Technical Paper 2021-01-0524*, pp. <https://doi.org/10.4271/2021-01-0524>, 2021.
- [8] Wang, H., Haidn, O., Abbasi, M., Nugymanova, A., Shvab, J., Slavinskaya, N., "Development of a Genetic Algorithm Tool for the Optimization of the Methanol Oxidation," *Chemical Engineering and Technology*, vol. 48, no. 2, p. Article e202400199. <https://doi.org/10.1002/ceat.202400199>, 2025.
- [9] Hongxin Wang, Guanyu Wang, Oskar Haidn, Nadezda Slavinskaya, Mehdi Abbasi, "Development of a Genetic Algorithm Tool for the Optimization of Chemical Kinetic Model for the Methanol Oxidation," in *Proceedings of the 10th International Seminar on Flame Structure*, Novosibirsk, Russian Federation, 2023.
- [10] Slavinskaya, N. A., Chernov, V., Whitside R., Starke J. H., Mirzayeva, A., Abbasi, M., Auyelkhankyzy, M.,, "A Modeling Study of Acetylene Oxidation and Pyrolysis," *Combustion and Flame*, vol. 210, pp. 25-42, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.08.024>, 2019.
- [11] Bugler, J., Somers, KP., Silke, E. J., Curran, H. J., "Revisiting the kinetics and thermodynamics of the low-temperature oxidation pathways of alkanes: a case study of the three pentane isomers," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 28, pp. 7510-27, 2015.
- [12] Frenklach, M., Wang, H., & Rabinowitz, M. J., "Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method: combustion of methane," *Prog. energy & combst. Sci.*, vol. 18, no. 1, pp. 47-73, 1992.
- [13] ANSYS, 2017. ANSYS Chemkin-Pro: Combustion Simulation Software, "[online] Ansys.com," [Online]. Available: <http://www.ansys.com/en-gb/products/fluids/ansys-chemkin-pro>.
- [14] Mehl, M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Curran, H. J., "Kinetic Modeling of Gasoline Surrogate Components and Mixtures under Engine Conditions," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 1, pp. 193-200, 2012.



مدلسازی سینتیک و تحلیل مسیر احتراق مخلوط‌های استاندارد گاز طبیعی LNG با تمرکز بر داده‌های اشتعال خودکار و بر مبنای محتوی متان

مهدی عباسی^۱، محمد مهدی محمودی راد^۲

^۱ نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی مکانیک- تبدیل انرژی، دانشکده فنی کاسپین، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، رضوانشهر، ایران،

پست الکترونیکی mehdi.abbasi67@ut.ac.ir

^۲ گروه مهندسی مکانیک- تبدیل انرژی، دانشکده فنی کاسپین، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، رضوانشهر، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله	مخلوط‌های مختلف LNG عمدتاً شامل متان و مقادیری از سایر آلکان‌ها هستند، که با وجود تشابهات، پدیده‌های احتراقی متفاوتی را بروز می‌دهند. در این مطالعه تأثیر ترکیب LNG بر زمان تأخیر اشتعال و احتمال بروز کوبش بررسی شده است. بدین منظور، یک مدل سینتیکی با ابعاد C ₀ -C ₄ بر مبنای مدل انتشار یافته اخیر متانول توسط نویسندگان و همکاران در دانشگاه صنعتی مونیخ TUM، با افزودن مدل‌های زیرمجموعه C ₂ -C ₄ به آن توسعه یافته است. سپس ۱۱ مخلوط استاندارد LNG در شرایط مختلف آزمایشگاهی و در نسبت‌های هم‌انرژی 0.4، 1.2 و 2.0 مورد شبیه‌سازی و مطالعه قرار گرفته‌اند. نتایج بدست آمده حاکی از همخوانی مطلوب با داده‌های آزمایشگاهی، برای شرایط دماهای بالا و میانی T ₀ ≥ 1000 K است. این نتایج با عملکرد دو مدل جامع دیگر نیز مقایسه شده است، که مدل توسعه یافته در این پژوهش پیش‌بینی موفق‌تری را فراهم می‌کند. در پایان نیز مسیر تشکیل فرآورده‌های احتراق، بر مبنای تحلیل نرخ تشکیل گونه‌ها ROPAD مورد بررسی قرار گرفته و دو رژیم متفاوت در بازه‌های دما بالا و دما پائین برای احتراق هر یک از اجزای سوخت شناسایی شده است. در دماهای بالا، همه اجزای سوخت تحت تجزیه مستقیم به گونه‌ها و رادیکال‌های کوچک، و سپس ترکیب با اکسیژن قرار دارند. در دماهای پائین، در مورد متان مطابق تشکیل C ₂ H ₆ از رادیکال متیل CH ₃ بسیار پر رنگ است، و سپس فرآیند هیدروژن زدایی مرحله‌ای (آبشاری) سازوکار موثر در ادامه مسیر احتراق است. این موضوع در مورد اجزای بزرگتر سوخت نیز به جای ترکیب مستقیم با اکسیژن صدق می‌کند.
مقاله پژوهشی	
تاریخچه مقاله	
تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۰۵	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۱۲/۲۶	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۱/۰۵	
تاریخ انتشار: ۱۴۰۵/۰۱/۰۸	
کلیدواژه‌ها:	
گاز طبیعی مایع	
اشتعال خودکار	
مدلسازی سینتیک احتراق	

مقدمه

پیشرفت‌های فنی در فناوری مایع‌سازی گاز طی دهه‌های اخیر، تحولی بنیادین در زنجیره تأمین و تجارت جهانی گاز طبیعی ایجاد کرده است. این پیشرفت‌ها با بهبود فرآیندهای سردسازی چندمرحله‌ای، فشرده‌سازی، و جداسازی اجزای سبک و سنگین گاز طبیعی، امکان تبدیل گاز طبیعی (NG) به حالت مایع در دماهای بسیار پایین حدود ۱۶۲- درجه سانتی‌گراد را فراهم کرده‌اند. این فرآیند که منجر به تولید گاز طبیعی مایع (LNG) می‌شود، نه تنها چگالی انرژی گاز طبیعی را (به واسطه فشرده‌سازی و تغییر فاز) تا حدود ۶۰۰ برابر افزایش می‌دهد، بلکه امکان ذخیره‌سازی و انتقال ایمن و اقتصادی آن در مقیاس بین‌قاره‌ای را از طریق زیرساخت‌های حمل‌ونقل دریایی، نظیر کشتی‌های تانکری ویژه، فراهم ساخته است. در نتیجه، LNG امروزه به‌عنوان یکی از ارکان اصلی بازار جهانی انرژی مطرح شده و نقش مهمی در تنوع‌بخشی منابع انرژی، امنیت تأمین سوخت، و کاهش وابستگی به خطوط لوله سنتی ایفا می‌کند [۱].

گاز طبیعی مایع در بسیاری از سیستم‌های تبدیل انرژی مبتنی بر فرآیند احتراق، از جمله موتورهای هوایی و شناورهای دریایی نیز به عنوان سوخت کاربرد پیدا کرده است. استفاده از انواع ترکیب‌های محتوی گاز طبیعی، از جمله ترکیب‌های حاصل از فرآیند مایع‌سازی گاز طبیعی (مخلوط‌های LNG) در موتورهای احتراق داخلی مزایایی را به همراه دارد؛ از مهم‌ترین این مزایا کارکرد بهتر موتور و تمایل پایین‌تر

Cite This Paper:

Abbasi, Mehdi., Mahmoudi Rad, Mohammad Mahdi. (2026). Kinetic Modeling and Route Analysis of Standard LNG Mixtures Combustion, based on Auto-ignition and Methane Content. *Fuel and Combustion*, 19 (1), 1-23. [10.22034/jfnc.2026.582296.1459](https://doi.org/10.22034/jfnc.2026.582296.1459) (In Persian)

© The author(s) retain the copyright.

Publisher: [Iranian Combustion Institute \(ICI\)](http://www.iraniancombustioninstitute.com).

ارجاع دهی به این مقاله:



آن به بروز پدیده کوبش^۱ نسبت به سایر سوخت‌های متعارف است. به عبارتی دیگر عدد معادل اکتان این سوخت‌ها غالباً بیشتر از انواع سوخت‌های مایع مانند بنزین ارزیابی می‌شود. به علاوه اینکه کاربرد LNG در موتورهای احتراق داخلی می‌تواند طول محفظه احتراق، و در نتیجه حجم آن را کاهش دهد. از منظر زیست‌محیطی نیز انتشار CO₂ و CO در مقایسه با سایر سوخت‌های متعارف سنگین تر، نظیر گازوئیل و مازوت به شکل قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. همچنین، چگالی انرژی بالا در حدود 50-55 MJ/kg، پایداری حرارتی بهتر و هزینه کمتر، این سوخت را به عنوان جایگزینی مناسب برای استفاده در موتورهای احتراق داخلی تبدیل نموده‌است. دو عامل مهم در انتخاب سوخت مناسب، انرژی ویژه سوخت و چگالی سوخت هستند. عامل اول نشان‌دهنده میزان انرژی قابل استخراج از هر کیلوگرم سوخت است و عامل دوم، انرژی سوخت را در واحد حجم مشخص می‌کند. به‌طور کلی، سوختی که در واحد جرم و حجم کمتر، دارای ارزش سوختی بالاتری باشد، مطلوب‌تر است. این موضوع به ویژه در کاربردهایی مانند خودروها، لکوموتیوها و کشتی‌ها اهمیت دارد و تأثیر زیادی بر انتخاب سوخت دارد جدول ۱ مقادیر این دو عامل را برای انواع سوخت‌های متداول مورد استفاده در خودروها نشان می‌دهد. نکته حائز اهمیت که باید در نظر گرفته شود این است که استفاده از LNG به عنوان سوخت مناسب برای خودروهایی که به مدت طولانی متوقف می‌شوند (مانند خودروهای سواری و ناوگان حمل و نقل درون شهری) توصیه نمی‌شود، زیرا توقف‌های طولانی می‌تواند منجر به تبخیر تدریجی سوخت شود. با توجه به این موضوع، استفاده از این سوخت در وسایلی که در شهر تردد دارند و توقفات مکرر دارند، باعث ایجاد تردید برای استفاده از این سوخت می‌شود [۲]. به همین علت استفاده از گاز طبیعی مایع در خودروهای سنگین به عنوان سوخت جایگزین توصیه شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، ارزش حرارتی LNG، CNG و LPG به خوبی و در حد سوخت‌های بنزین و دیزل است، اما چگالی انرژی این سوخت‌ها در CNG به‌طور قابل توجهی پایین‌تر از بنزین و دیزل است و در LNG و LPG حدود ۶۰ درصد بنزین و دیزل می‌باشد. یکی از مشکلات موجود در زمینه خودروهای گازسوز، به ویژه خودروهای سنگین، تفاوت قابل توجه بین محتوای انرژی یک گالن گاز طبیعی (به خصوص CNG) و یک گالن دیزل است که منجر به تفاوت در میزان مسافت قابل پیمایش خودروهایی که از این سوخت‌ها استفاده می‌کنند، می‌شود.

علاوه بر چگالی انرژی و انرژی ویژه سوخت، میزان انتشار آلاینده‌ها و تمیزی سوخت نیز امروزه به عنوان عوامل تأثیرگذار در انتخاب سوخت بسیار مورد توجه قرار گرفته است. میزان انتشار آلاینده‌های موتورهای LNG سوز حتی کمتر از الزامات سختگیرانه استانداردهای EURO-VI می‌باشد. در حالی که خودروهای سنگین دیزلی به سختی قادر به رعایت الزامات استاندارد EURO-VI هستند. از سوی دیگر، میزان انتشار کلی هیدروکربن‌هایی مانند بنزن^۲، بوتادین^۳، فرمالدهید^۴ و استالدهید^۵ از خودروهای LNG سوز کمتر از خودروهای دیزلی است. این موضوع منجر به بهبود کیفیت هوا می‌شود و به‌طور بالقوه هزینه‌های درمان بیماری‌های ناشی از آلودگی را کاهش می‌دهد. از ^۱نقطه نظر ایمنی، ویژگی‌های خاص گاز طبیعی مایع باعث شده تا میزان ایمنی آن نسبت به سایر سوخت‌های رایج قابل توجه باشد. ترکیب‌های رایج LNG غیرسمی و غیرخورنده بوده و در صورت نشت به سرعت تبخیر می‌شود، بنابراین به آلودگی خاک و منابع آبی (مهم برای سیستم‌های حمل و نقل و ترابری دریایی) منجر نمی‌شود.

ترکیبات مختلف گاز طبیعی متشکل از انواع هیدروکربن‌های سبک که دارای یک تا پنج اتم کربن و گازهای دیگر مانند نیتروژن است. ترکیب گازهای تشکیل‌دهنده تاحدی بستگی به منبع استخراجی و فرآیند فراآوری که بر روی آن انجام می‌شود، دارد. ترکیب گاز طبیعی مایع LNG با متان و یا حتی خود گاز طبیعی (NG) که با خط لوله منتقل می‌شود متفاوت می‌باشد که علت آن تفاوت در درصد هیدروکربن‌های تشکیل‌دهنده و سایر افزودنی‌های گازی آن است. معمولاً این هیدروکربن‌ها شامل C₃-C₅ هستند که به منظور جلوگیری از تشکیل فاز جامد و انسداد لوله‌های مبدل‌ها باید از ترکیب گاز طبیعی کاسته شوند. همچنین، بسته به روش مایع‌سازی و فناوری مورد استفاده، بعضاً نیتروژن نیز جهت کنترل بهتر فرآیند مایع‌سازی به ترکیب گازی اضافه می‌شود. با وجود استفاده گسترده از گاز طبیعی مایع، ویژگی‌های احتراقی آن هنوز کمتر شناخته‌شده است. به علت تفاوت در مبدأ تولید و همچنین روش‌ها و تعداد مراحل فشرده‌سازی گاز طبیعی، گاز طبیعی مایع دارای مخلوط‌هایی با درصد‌های متفاوت از هیدروکربن‌های تشکیل‌دهنده است.

¹ Knock² Benzene, C₆H₆³ Butadien, C₄H₆⁴ Formaldehyde, CH₂O⁵ Acetaldehyde, CH₃CHO

جدول ۱- مقایسه انرژی ویژه سوخت و چگالی سوخت انواع سوخت‌های متداول [۳]

Table 1- Comparison of specific energy and energy density of various common fuel [3]		
Fuel	Energy Density	Specific Energy
	MJ/L	MJ/kg
Gasoline	34.2	46.08
Diesel	38.16	45.36
CNG @ 200 bar	8.28	50
LNG	21.2	50
LPG	24.57	46

نکته لازم به ذکر اینکه وجود تفاوت‌های حتی اندک در اجزای تشکیل‌دهنده می‌تواند باعث بروز تغییرات زیادی در رفتار احتراقی و بروز پدیده‌های متفاوت در حین فرآیند سوختن شود که در نتیجه عملکرد سیستم احتراقی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. کیفیت مخلوط‌های LNG از نظر ارزش حرارتی، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و رفتار احتراقی به شدت به ترکیب گاز طبیعی پیش از فرآیند مایع‌سازی بستگی دارد. ترکیب‌های مختلف LNG عمدتاً شامل متان (79-99%) هستند و مقادیر کمی از آلکان‌های C₂ تا C₅ و حتی نیتروژن را نیز در بر می‌گیرند [1, 4]. با وجود درصد بالای متان و سهم اندک هیدروکربن‌های سنگین‌تر (C₂-C₅)، رفتار کلی احتراق این مخلوط‌ها می‌تواند تفاوت قابل‌توجهی با متان خالص یا حتی کسری^۱ (CNG) داشته باشد. به عبارت دیگر، تأثیر واقعی اجزای C₂-C₅ بر رفتار احتراقی کلی LNG ممکن است بیش از سهم مولی آن‌ها در ترکیب باشد.

بنابراین، در سیستم‌های احتراقی واقعی مانند موتورهای احتراق داخلی، ممکن است رفتار LNG از نظر بازده حرارتی، سطح آلاینده‌گی و مقاومت در برابر کوبش با CH₄ یا CNG متفاوت باشد. ویژگی مقاومت در برابر کوبش از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا علاوه بر اثرات زیست‌محیطی، مستقیماً بر سلامت موتور و رانندگی کلی آن تأثیر می‌گذارد.

بر اساس استانداردها، ویژگی کوبش در ترکیب‌های مختلف LNG معمولاً بر اساس میزان متان و رفتار آن‌ها در آزمایشگاه‌های موتور مرجع طبقه‌بندی می‌شود، مشابه با شاخص عدد اکتان برای بنزین. در این زمینه از عدد متان MN^۲ استفاده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی کسر حجمی متان در مخلوط مرجع CH₄/H₂ در محدوده 0-100 است. عدد متان برای متان خالص برابر 100 و برای هیدروژن خالص برابر صفر در نظر گرفته می‌شود [5]. هر مخلوط گازی را می‌توان با عدد متان معادل مشخص کرد که بیانگر رفتار کوبشی مشابه با مخلوط مرجع CH₄/H₂ با همان عدد است.

اولین اندازه‌گیری‌های عدد متان LNG در سال ۱۹۷۱ در یک موتور آزمایشی تحت شرایط مشخص انجام شد [6]. الگوریتم عدد متان AVL^۳ برای آزمایش‌های انجام شده در یک دستگاه آزمایش تعریف شد، اما یکی از معایب الگوریتم AVL این است که مقادیر غیرقابل چشم‌پوشی پنتان (C₅) و نیتروژن (N₂) را شامل نمی‌شود. الگوریتم AVL توسط MWM^۴ توسعه بیشتری یافته تا هیدروکربن‌های بیشتر و بزرگتری را دربر بگیرد و تأثیر N₂ را به طور متفاوتی بررسی کند. روش MWM به طور گسترده‌ای استفاده شده و در سال ۲۰۱۶ توسط EUROMOT^۵ پذیرفته شده است [7]. تلاش‌های بیشتری برای بهبود روش AVL توسط محققانی مانند آندرسن [8] و گیسکینگ [9] گزارش شده است.

آندرسن الگوریتم مرکز فناوری گاز دانمارک DGC^۶ را معرفی کرد که بر اساس MN تعریف شده توسط AVL و عدد متان نمونه‌های گازی مختلف را با و بدون اختلاط با گازهای بی‌اثر محاسبه می‌کند. الگوریتم DGC همچنین تنها هیدروکربن‌هایی با ابعاد حداکثر C₄ را در نظر می‌گیرد و CO₂ و N₂ به عنوان گازهای بی‌اثر محسوب می‌کند. جدیدترین تلاش‌ها برای استانداردسازی ترکیب‌های LNG توسط دانشگاه فنی برآونشوایگ آلمان TUB^۷ انجام شده است که در آن اثر نرمال- و ایزو بوتان^۸ و پنتان^۹ بر عدد متان ترکیب‌های مختلف LNG بررسی شد [۶]. بر اساس این مطالعات، چندین ترکیب استاندارد LNG تعریف شده است که از نظر ترکیب شیمیایی و عدد متان با یکدیگر متفاوت‌اند. با این حال، همه‌ی آن‌ها بر اساس الگوریتم‌های TUB و MWM در سه بازه‌ی اصلی عدد متان MN = 70, 74, 80 دسته‌بندی می‌شوند. جدول ۲ این ترکیب‌ها را با اجزای هیدروکربنی تا C₄، همراه با ترکیب درصدها، عدد متان متناظر و حد بالایی ارزش

¹ Compressed Natural Gas² Methane Number³ Anstalt für Verbrennungsmotoren⁴ Motoren-Werke Mannheim⁵ یک انجمن غیرانتفاعی است که به نمایندگی از تولیدکنندگان موتورهای احتراق داخلی و سیستم‌های قدرت جایگزین در اروپا فعالیت می‌کند.⁶ Danish Gas Technology Center⁷ Technische Universität Braunschweig⁸ Normal & iso-butane (n/i- C₄H₁₀)⁹ Pentane (C₅H₁₂)

حرارتی^۱ (HHV) خلاصه می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که اگرچه مقدار HHV برای هر ۱۱ ترکیب تقریباً در محدوده‌ی مشابهی قرار دارد، اما اختلاف‌های اندک در ترکیب (در حدود ۱%) می‌تواند منجر به تفاوت قابل توجهی در عدد متان شود؛ مانند ترکیب‌های Mix1، Mix6 و Mix7. این موضوع نشان می‌دهد که هیدروکربن‌های سنگین‌تر، علی‌رغم سهم کم در ترکیب، می‌توانند به‌طور چشمگیری مسیر اشتعال و رفتار کلی احتراق را تغییر دهند.

جدول ۲- ترکیب‌های استاندارد LNG همراه با درصد اجزای سازنده، عدد متان اعلام‌شده و ارزش حرارتی بالای آن‌ها [10]

Table 2- Standard LNG compositions along with the percentage of constituent components, the declared methane number, and their higher heating value (HHV) [10]

Mixtures	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	N ₂	MN (TUB, MWM)	HHV (MJ/m ³)
Mix 1	91.83	5.83	1.84			0.5	80	40.3
Mix 2	89.4	10.1				0.5	80	40.48
Mix 3	94.5	5.0				0.5	80	39.02
Mix 4	94.5		5.0			0.5	80	40.43
Mix 5	96.6			1.45	1.45	0.5	74	40.45
Mix 6	90.91	5.78	1.81		1	0.5	74	41.4
Mix 7	90.91	5.78	1.81	1		0.5	74	41.12
Mix 8	90.91	5.78	1.81	0.5	0.5	0.5	74	41.26
Mix 9	89.99	5.71	1.80		2	0.5	70	42.5
Mix 10	89.99	5.71	1.80	2		0.5	70	41.94
Mix 11	89.99	5.71	1.80	1	1	0.5	70	42.22

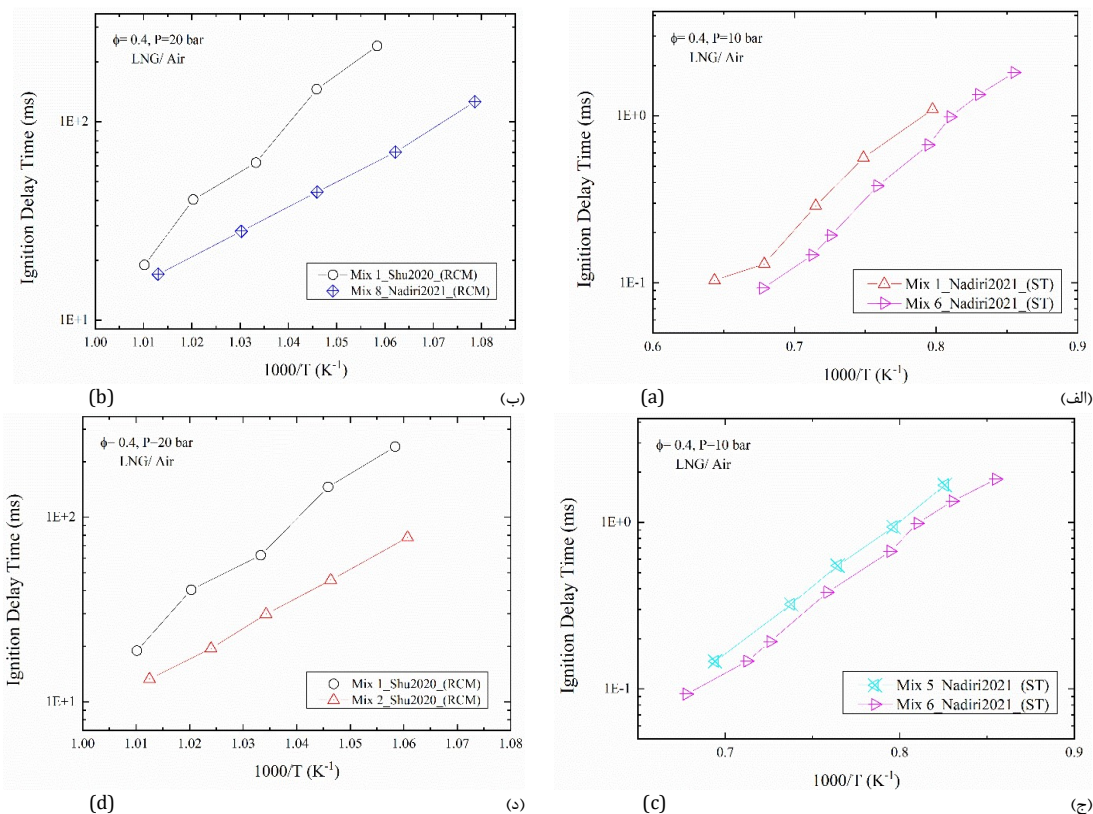
عدد متان با توجه به مشابهتی که با عدد اکتان دارد، اصولاً معیاری برای تعیین احتراق خودکار نیز محسوب می‌شود و به‌طور مشابه نیز در شرایط آزمایش موتور^۲ سنجیده می‌شود. به همین دلیل ممکن است، انواع ترکیبات رایج حتی با وجود داشتن عدد متان یکسان، ارزش حرارتی متفاوت باشند و رفتار احتراقی آن‌ها از جمله زمان تأخیر اشتعال در شرایط مختلف آزمایش با یکدیگر متفاوت شود. نتایج آزمایشگاهی به‌دست آمده در مطالعات اخیر نشان می‌دهد که در دماهای بالا ($T \geq 1000$ K) و دماهای پایین ($T < 1000$ K)، با وجود مشابهت بین ترکیب هیدروکربن‌های تشکیل‌دهنده در دو مخلوط متفاوت، عدد متان آن‌ها می‌تواند بسیار با یکدیگر متفاوت باشد. مانند مخلوط‌های Mix1، Mix8 که ترکیب‌های نسبتاً مشابه دارند (جدول ۲)، اما عدد متان آن‌ها و همچنین داده‌های زمان تأخیر اشتعال^۳ (IDT) در دماهای پائین به‌طور محسوس متفاوت است (شکل ۱-ب). همچنین دیده شده است که ترکیب‌های مختلف با وجود داشتن عدد متان یکسان، می‌توانند IDT متفاوت داشته باشند، مانند Mix1، Mix2 (شکل ۱-د)، و بالعکس، با داشتن MN یکسان و IDT نزدیک به هم، در ترکیب هیدروکربنی متفاوت هستند، مانند Mix5، Mix6 (شکل ۱-ج). بنابراین، هنگام بررسی عدد متان و مقاومت در برابر کوبش، لازم است رفتار احتراق خودکار و نیز مورد توجه قرار گیرد. با وجود اهمیت این موضوع، تنها تعداد محدودی از مطالعات (چه آزمایش و چه تئوری) برای بررسی رفتار احتراق خودکار^۴ ترکیب‌های مختلف LNG انجام شده است. که علت بروز این تفاوت می‌تواند وجود هیدروکربن C₄ و در کل هیدروکربن‌های سنگین تشکیل‌دهنده این ترکیبات باشد.

¹ Higher heating value

² Engine Experiment

³ Ignition Delay Time

⁴ Auto-ignition



شکل ۱- نتایج آزمایشگاهی به دست آمده برای بررسی انطباق عدد متان با زمان تأخیر احتراق [4, 5]: الف) ترکیب‌های Mix1, Mix6 دارای ترکیب و عدد متان متفاوت، ولی روند IDT مشابه هستند؛ ب) ترکیب‌های Mix1, Mix8 با وجود داشتن ترکیب مشابه، عدد متان و IDT متفاوتی در دماهای پائین دارند؛ ج) ترکیب‌های Mix5, Mix6 ترکیب متفاوت، ولی عدد متان و IDT نزدیک دارند؛ د) Mix1, Mix2 عدد متان یکسان، اما ترکیب‌های متفاوت و IDT متفاوت دارند [10].

Figure 1- Experimental data obtained in order to evaluate consistence between MN and IDT for certain LNG Mixtures [4, 5]: a) Mix1, Mix6 are different in compositions and MNs, showing similar IDTs; b) Mix1, Mix8 have similar compositions, but different MNs, and IDTs at lower temperatures; c) Mix5, Mix6 are different in compositions, but similar in MN and IDTs; d) Mix1, Mix2 have same MN but different compositions and IDTs [10].

مروری بر پژوهش‌های تاکنون منتشر شده

تاکنون در مورد گاز طبیعی و متان مطالعات عملی و نظری متعددی انجام شده است، اما در مورد مخلوط‌های گاز طبیعی مایع تعداد پژوهش‌های منتشر شده در زمینه مطالعات آزمایشگاهی و مدل‌سازی مخلوط‌های گازی LNG با توجه به نو بودن کاربرد صنعتی آن به بسیار محدود است، که در ذیل مروری بر مطالعات انجام شده در این زمینه را خواهیم داشت.

والابونی و همکاران^۱ یک سری آزمایش در تجهیزات لوله‌ی شوک^۲ (ST) و یک ماشین فشرده‌سازی سریع^۳ (RCM) برای مطالعه احتراق مخلوط‌های استاندارد LNG که مخلوطی از $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{n-C}_4\text{H}_{10}/\text{i-C}_4\text{H}_{10}/\text{n-C}_5\text{H}_{12}/\text{i-C}_5\text{H}_{12}/\text{N}_2$ بودند، در محدوده $T=850-1450\text{ K}$ و فشارهای $P=20, 40\text{ bar}$ و در نسبت‌های هم‌ارزی $\phi=0.4, 1.2$ انجام دادند. همچنین، نتایج تجربی با استفاده از دو مکانیسم واکنش‌های شیمیایی شبیه‌سازی شد [1]. مطالعه اخیر توسط شو و همکاران^۴ شامل بررسی خاصیت اشتعال ۱۱ مخلوط

¹ Vallabhuni et al., 2018

² Shock Tube

³ Rapid Compression Machine

⁴ Shu et al., 2020

جدول ۳- خلاصه پژوهش‌های عملی و عددی انجام‌شده در زمینه احتراق LNG به همراه اهداف و روش‌های مورد استفاده.

Table 3- Summary of experimental and numerical studies conducted in the field of LNG combustion, along with the objectives and methods used.

Reference	Method of Study	Objectives
Vallabhuni et al., 2018 [1]	Experimental ST, RCM P=20, 40 bar T=850-1450 $\phi=0.4, 1.2$	IDT measurement of 2 LNG mixtures, containing C ₅ .
Shu et al., 2020 [5]	Experimental ST, RCM P=20, 40 bar T=870-1550 $\phi=0.4, 1.2$	Auto-ignition behavior of 11 LNG mixtures, with hydrocarbon size of C ₁ -C ₅ and MN70-80.
Nadiri et al., 2021 [4]	Experimental ST, RCM P=20, 40 bar T=850-1550 $\phi=0.4, 1.2$	Auto-ignition behavior of various LNG mixtures, with C ₁ -C ₅ hydrocarbons and methane content of MN70-80.
	Numerical Chemical Kinetic Model for LNG	Development of reaction mechanism for LNG based on the IDT measurements, and finding the correlation between MN and auto-ignition tendency.

مختلف LNG حاوی پنج جزء تشکیل دهنده با عدد متان از MN70-80 و پنج مخلوط مرجع حاوی فقط CH₄ و H₂ با MN50-90 در تجهیزات لوله‌ای شوک در فشار بالا (HPST¹) و یک ماشین فشرده‌سازی سریع در فشارهای P=10, 20, 40 bar، و در دماهای ۱۵۲۵K-۸۷۰K و دو نسبت هم‌ارزی $\phi=0.4, 1.2$ بررسی شد. عدد متان مد نظر مخلوط‌ها نیز برحسب الگوریتم MWM² تعیین شده است [5]. نتایج آن‌ها حاکی از این است که مخلوط‌های LNG با MN 70 به وضوح واکنش‌پذیری بالاتری نسبت به مخلوط با MN 80 نشان می‌دهند. همچنین در تجزیه و تحلیل مخلوط‌های مختلف با MN 80، نشان داده شد که واکنش‌پذیری مخلوط حاوی اتان بیشتر است و در نتیجه تمایل به ضربه بالاتر حین کارکرد موتور ایجاد می‌شود. جدای از تحقیقات تجربی معدودی از مخلوط‌های LNG، مطالعات عددی به طور گسترده برای ساخت مکانیسم واکنش‌های شیمیایی جامع برای آلکان‌ها تا C₅ انجام شده است.

با این حال، اختلاف قابل توجهی در دماهای متوسط و پائین بین مدل‌سازی انجام شده و داده‌های آزمایشگاهی قابل مشاهده است. احتراق در دمای پایین (LTC³) از حیث اینکه در دماهای پائین اصولاً می‌بایست تمایل کمتری به انتشار اکسیدهای نیتروژن (NO_x) وجود دارد، حائز اهمیت است. یک مثال قابل توجه از کاربرد احتراق در دمای پایین، مفهوم موتور پیشرفته احتراق تراکمی شارژ همگن⁴ (HCCI) است که از مخلوط سوخت-هوای فشرده برای انجام احتراق تمیز استفاده می‌کند [11]. فرآیند احتراق در موتور HCCI می‌تواند راندمان حرارتی را بهبود بخشد و تشکیل NO_x و PM⁵ موتور احتراق تراکمی را نیز به طور محسوس کاهش دهد. با این حال، یکی از موانع اصلی برای تحقق HCCI دشواری در کنترل مرحله احتراق است که عمدتاً بر دانش شیمی احتراق خودکار مخلوط سوخت و هوا متکی است [12]. بنابراین، یک مکانیسم قابل اعتماد برای احتراق خودکار LNG برای پیش‌بینی وضعیت کار HCCI موتور با سوخت LNG، علی‌الخصوص با توجه به ضعف عمومی مدل‌های موجود در پیش‌بینی احتراق در شرایط LTC ضروری به نظر می‌رسد.

آخرین پژوهش ارائه شده، متعلق به ندیری و همکاران⁶ [4] است که یک مدل سینتیک شیمیایی برای کشف ارتباط بین IDTs و MNs ایجاد کردند. آن‌ها مقایسه‌ای میان نتایج مدل‌سازی و آزمایش‌های احتراق مخلوط‌های LNG مختلف حاوی آلکان‌های C₁-C₅ و N₂ و مخلوط‌های مرجع حاوی تنها CH₄ و H₂ با عدد متان معین در محدوده دمایی T= 850-۱۵۵۰ K در فشارهای P=10, 20, 40 bar و نسبت‌های هم‌ارزی $\phi=0.4, 1.2$ انجام دادند. مدل جدید توسعه‌یافته آن‌ها قابلیت خوبی در شبیه‌سازی IDT مخلوط‌های LNG مختلف نشان داد. جدول ۳ خلاصه‌ای از مطالعات اخیر به همراه روش و شرایط مطالعه، به همراه اهداف و نتایج را نمایش می‌دهد. چنانچه شرح

¹ High Pressure Shock Tube

² Maximum Weight Matching

³ Low temperature combustion

⁴ Homogeneous charge compression ignition

⁵ Particulate Matters

⁶ Nadiri et al., 2021

داده شد، تنها تعداد محدودی از این پژوهشها بر روی مطالعات تجربی و مدل سازی احتراق LNG متمرکز هستند و به غیر از پژوهش اخیر ندیری و همکاران [4]، هیچ مدل سینتیکی دیگری مختص مطالعه ویژگی‌های احتراق LNG توسعه نیافته است. دو پژوهش آزمایشی دیگر، یعنی والابونی و همکاران [1]، و شو و همکاران [5] نیز از مدل‌های احتراقی جامع مانند¹ NUIG [13] و² LLNL [14] استفاده کرده‌اند تا داده‌های تجربی خود را مقایسه کنند، بدون آنکه مدلی سینتیکی ویژه برای شبیه‌سازی عددی پدیده‌های مرتبط با احتراق ترکیب‌های LNG توسعه دهند. بنابراین، اهداف اصلی این تحقیق توسعه و اعتبارسنجی یک مدل سینتیکی اختصاصی برای احتراق ترکیب‌های LNG و بررسی مکانیسم‌های شیمیایی مؤثر بر فرآیند اشتعال خودکار منظور می‌شود. بدین منظور، ۱۱ ترکیب LNG معرفی شده در جدول ۱ شامل اجزای حداکثر تا C₄ و داده‌های مربوط به زمان تأخیر اشتعال آن‌ها، به منظور شبیه‌سازی و ارزیابی مدل مورد استفاده قرار داده شده‌اند.

مدلسازی احتراق و توسعه مدل سینتیکی

معادلات حاکم بر رآکتور احتراقی

رآکتورهای تحقیقاتی احتراق به طور ایده‌آل و به صورت همگن^۳، با هم آمیختگی جزئی^۴ و یا کامل^۵ در حجم^۶ یا فشار ثابت^۷ و به صورتی که با محیط تبادل حرارتی ندارند فرض می‌شوند. رآکتورهای مورد استفاده برای سنجش زمان تأخیر اشتعال به صورت بسته عمل کرده و در حجم ثابت کار می‌کنند. برای این نوع رآکتورها، معادله پایستگی انرژی به شکل زیر برقرار است [10, 15]:

$$\dot{Q} - \dot{W} = m \frac{du}{dt} \quad (۱)$$

با توجه به صفر بودن کار مرزی در فرآیند حجم ثابت، شکل نهایی معادله بقای انرژی به صورت زیر در خواهد آمد:

$$\frac{\dot{Q}}{m} = \frac{du}{dt} \quad (۲)$$

که انرژی داخلی به صورت کمیتی شدتی و براساس مقدار ماده (تعداد مول مواد) قابل تعریف می‌باشد [10, 15]:

$$u = \frac{U}{m} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^j N_j \bar{u}_j \quad (۳)$$

که $\bar{u}_j$ انرژی متوسط درونی و N_j تعداد مول برای گونه j ام می‌باشند.

با توجه به اینکه فرآیند احتراق، شامل مصرف واکنش‌دهنده‌ها و تولید محصولات است، مشتق زمانی انرژی درونی u بر حسب مجموع تغییرات مول هر جز مولی مواد درگیر در واکنش قابل بیان است [10, 15]:

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{m} \left[\sum_{j=1}^j \left(\bar{u}_j \frac{dN_j}{dt} \right) + \sum_{j=1}^j \left(N_j \frac{d\bar{u}_j}{dt} \right) \right] \quad (۴)$$

همچنین در طی فرآیند سوختن، آزاد شدن انرژی شیمیایی با افزایش ناگهانی دما همراه است، تغییرات انرژی درونی هر جزء بر اساس تغییرات دمایی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{d\bar{u}_j}{dt} = \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial T} \frac{dT}{dt} = \bar{c}_{v,j} \frac{dT}{dt} \quad (۵)$$

با توجه به محیط گازی و فرض حجم ثابت، تعداد مول هر جزء N_j نیز بر حسب حجم رآکتور V و غلظت مولار $[X_j]$ به صورت زیر تعریف می‌شود:

¹ University of Galway

² Lawrence Livermore National Laboratory

³ Homogeneous

⁴ Partially Stirred Reactor (PaSR)

⁵ Perfectly Stirred Reactor (PSR)

⁶ Iso-choric

⁷ Iso-baric

$$N_j = V[X_j] \quad (۶)$$

بنابراین، مشتق زمانی تغییرات مقدار هر جز به صورت زیر بازنویسی خواهد شد:

$$\frac{dN_j}{dt} = V \frac{d[X_j]}{dt} \quad (۷)$$

که براساس تعریف تغییرات غلظت جزئی با پتانسیل شیمیایی، $\dot{\omega}_j$ برابر است با [10, 15]:

$$\frac{d[X_j]}{dt} = \dot{\omega}_j \quad (۸)$$

با جایگذاری روابط ۷ و ۸ در رابطه معادله ۴، این معادله در انتها به شکل زیر بازنویسی خواهد شد:

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{m} \left[\sum_{j=1}^j (\bar{u}_j V \dot{\omega}_j) + \sum_{j=1}^j \left(V[X_j] \bar{C}_{v,j} \frac{dT}{dt} \right) \right] \quad (۹)$$

مقدار $\frac{dT}{dt}$ را می‌توان با جایگذاری رابطه فوق در معادله پایستگی انرژی و با فرض اینکه $\dot{W} = 0$ بر حسب انرژی مبادله شده با محیط (گرما)، پتانسیل شیمیایی، تغییرات غلظت گونه‌ها (اجزا) و ظرفیت گرمایی معادل در حجم ثابت را به دست آورد.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}/V) - \sum_j (\bar{u}_j \dot{\omega}_j)}{\sum_j ([X_j] \bar{C}_{v,j})} \quad (۱۰)$$

همچنین برای شرایط ایده‌آل آدیاباتیک تغییرات دما نسبت به زمان برابر معادله زیر می‌باشد:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\sum_j (\bar{u}_j \dot{\omega}_j)}{\sum_j ([X_j] \bar{C}_{v,j})} \quad (۱۱)$$

با توجه به این نکته که انرژی درونی و ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت برای شرایط ایده‌آل گازی می‌تواند بر حسب آنتالپی و ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت تبدیل شود (معادلات ۱۲ و ۱۳)، تغییرات دما بر حسب زمان در نهایت به صورت زیر بر حسب آنتالپی و ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت بیان می‌شود، که برابر با معادله (۱۴) است [10, 15]:

$$\bar{u}_j = \bar{h}_j - R_u T \quad (۱۲)$$

$$\bar{C}_{v,j} = \bar{C}_{p,j} - R_u \quad (۱۳)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{R_u T \sum_j \dot{\omega}_j - \sum_j \bar{h}_j \dot{\omega}_j}{\sum_j ([X_j] (\bar{C}_{p,j} - R_u))} \quad (۱۴)$$

محاسبه‌ی نرخ تغییرات فشار سیستم نیز از رابطه‌ی گاز کامل بدست می‌آید:

$$PV = \sum_j N_j R_u T \quad (۱۵)$$

$$V \frac{dP}{dt} = R_u T \frac{d \sum_j N_j}{dt} + R_u \sum_j N_j \frac{dT}{dt} \quad (۱۶)$$

با قرار دادن روابط (۳) و (۸) در معادله (۱۶) و تغییرات فشار بر حسب غلظت مولی و پتانسیل شیمیایی رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{dP}{dt} = R_u T \sum_j \dot{\omega}_j + R_u \sum_j [X_j] \frac{dT}{dt} \quad (۱۷)$$

معادلات بدست آمده برای دما و فشار به صورت عددی و با شرایط اولیه معلوم به صورت زیر حل می‌شوند [10, 15]:

$$T(t = 0) = T_0 \quad (۱۸)$$

$$P(t = 0) = P_0 \quad (۱۹)$$

$$[X_j](t = 0) = [X_j]_0 \quad (۲۰)$$

توسعه‌ی مدل سینتیک احتراق

همان‌طور که اشاره شد، متان CH_4 جزء اصلی تشکیل‌دهنده‌ی LNG به شمار می‌رود و از این حیث، شناخت سازوکار احتراقی آن برای مطالعه‌ی احتراق ترکیب‌های LNG در بازه‌های مختلف کارکرد حائز اهمیت ویژه است. متان با ساختار مولکولی منحصر به فرد چهار وجهی و انرژی‌های پیوند بزرگ C-H، دارای دمای اشتعال بالا و سرعت شعله کم است و در بخارهای شیمیایی بدون واکنش است. تحقیقات گسترده در زمینه سینتیک‌های شیمیایی متان انجام شده است، و بنابراین رفتار احتراقی آن تا حد خوبی شناخته شده است. در اولین تلاش‌ها برای شناسایی و مدلسازی احتراق متان، کافمن^۱ [16] در بررسی سینتیک‌های احتراق برخی از سوخت‌های C1-C2، مکانیسم احتراق متان را تا ۷۵ واکنش عنصری^۲ با ۲۵ گونه‌ی شیمیایی^۳ میانی و نهایی (شامل مولکول‌ها و رادیکال‌ها) توسعه داد، که تا مدت‌ها به عنوان الگوی احتراق پذیرفته شده مطرح بود. دیرتر با توسعه بیشتر زیرساخت‌های محاسباتی، چندین گروه تحقیقاتی در ایجاد مکانیزم سینتیک بهینه‌سازی شده متان همکاری داشته‌اند. مدل سینتیکی GRI-Mech که بیشتر بر اساس تکنیک‌های بهینه‌سازی فرنکلاخ و همکارانش^۴ [17, 18] پایه‌گذاری شده است. این مدل به صورت منبع باز^۵ قابل دسترسی است و به طور پیوسته بروز می‌شود، که بسیاری از این مراحل در مکانیزم‌های اکسیداسیون H_2 و CO وجود دارد.

در پژوهش پیش رو، از شیمی بروز شده C0-C1 متعلق به دانشگاه فنی مونیخ^۶، که اسلاوینسکایا و همکاران^۷ [19, 20] که برای سوختن متانول (CH_3OH) به عنوان مدل پایه توسعه یافته است، برای مدلسازی سینتیک احتراق متان بهره گرفته شده است. مکانیسم واکنش‌های شیمیایی موجود در این مدل شامل ۷۴ گونه و ۵۱۰ واکنش بوده و از طریق یک ابزار بهینه‌سازی خودکار مبتنی بر الگوریتم ژنتیک^۸ (GA) تنظیم شده است. این الگوریتم با هدف کاهش عدم قطعیت‌های قطعی در ضرایب نرخ واکنش^۹ (RRCs) مربوط به واکنش‌های مهم (۴۰ پارامتر فعال) به کار گرفته شده است.

مدل حاصل با موفقیت در برابر داده‌های زمان تأخیر اشتعال به دست آمده از آزمایش‌های لوله شوک، همچنین در برابر سرعت شعله آرام^{۱۰} و پروفیل‌های غلظتی گونه‌ها در راکتورهای جریان پیستونی^{۱۱} (PFRs) مورد اعتبارسنجی قرار گرفت. بخش شیمی C2-C3 به کاررفته در مدل حاضر، بر اساس مدل استیلین اسلاوینسکایا و همکاران [21] توسعه داده شده است.

برای مدل کردن سوختن مخلوط‌های گاز طبیعی مایع به مدلی با ابعاد دست‌کم C4 نیاز است. بدین منظور می‌بایست این زیر مجموعه واکنش‌های شیمیایی به همراه ویژگی‌های ترموشیمیایی گونه‌های میانی مربوط توسعه یافته و به مدل اصلی اضافه شوند. این امر با توجه به الگوهای واکنشی که عموماً پذیرفته هستند انجام شده و داده‌های ترموشیمیایی مورد نیاز برای گونه‌های میانی از داده‌های مندرج در مبناداده‌ها^{۱۲} و سایر مدل‌های سینتیکی پذیرفته برای هیدروکربن‌های مختلف، به ویژه از مکانیزم NUIG 3.0 برگرفته و گردآوری شده است. مدل نهایی در مجموع شامل ۸۹ گونه و ۷۵۴ واکنش است.

در شکل 2، عملکرد مدل حاضر در مقایسه با مدل پایه GRI Mech در یک حالت آزمون فرضی از احتراق استوکیومتری متان (CH_4) در محدوده دمای بالا ($T=1400 \text{ K}$) و در فشار اتمسفریک نشان داده شده است، که در آن مسیرهای موثر بر تشکیل فرآورده‌های نهایی

¹ Kaufman

² Elementary Reaction

³ Chemical Species

⁴ Frenklach et al.

⁵ Open Source

⁶ Technische Universität München – TUM

⁷ Slavinskaya et al.

⁸ Genetic Algorithm

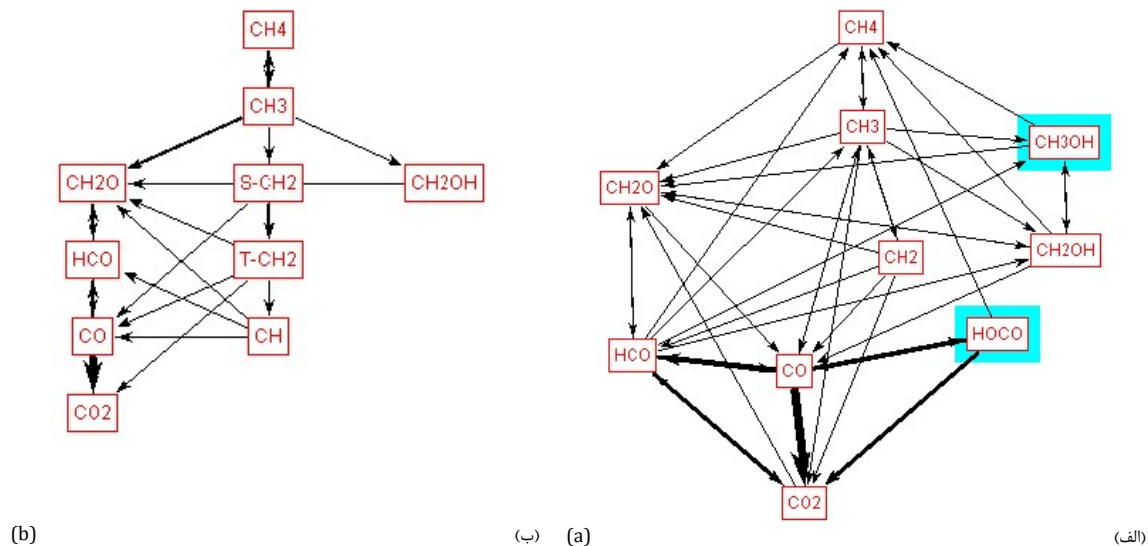
⁹ Reaction Rate Constant

¹⁰ Laminar Flame Speed

¹¹ Plug Flow Reactor

¹² Database

احتراق CO ، CO_2 را از مبدا سوخت (متان) برجسته می‌شوند. چنانچه بر می‌آید، تمایز دو مدل در تعداد مسیرهای موثر و همچنین نقش پررنگ تر گونه‌های وابسته به متانول در فرآیند احتراق متان در مکانیسم جدید است.



شکل ۲- نمودار مسیر واکنش دما بالا برای احتراق CH_4 در رآکتور اختلاط همگن در $T=1400\text{ K}$ و $P=10\text{ bar}$ و $\phi=1$ با استفاده از (الف) مکانیسم توسعه یافته (ب) مکانیسم جامع GRI 3.0 [10].

Figure 2- Species route diagram for CH_4 combustion in homogenous reactor in $T=1400\text{ K}$, $P=10\text{ bar}$, $\phi=1$ depicted by: a) current mechanism b) GRI 3.0 detailed mechanism [10].

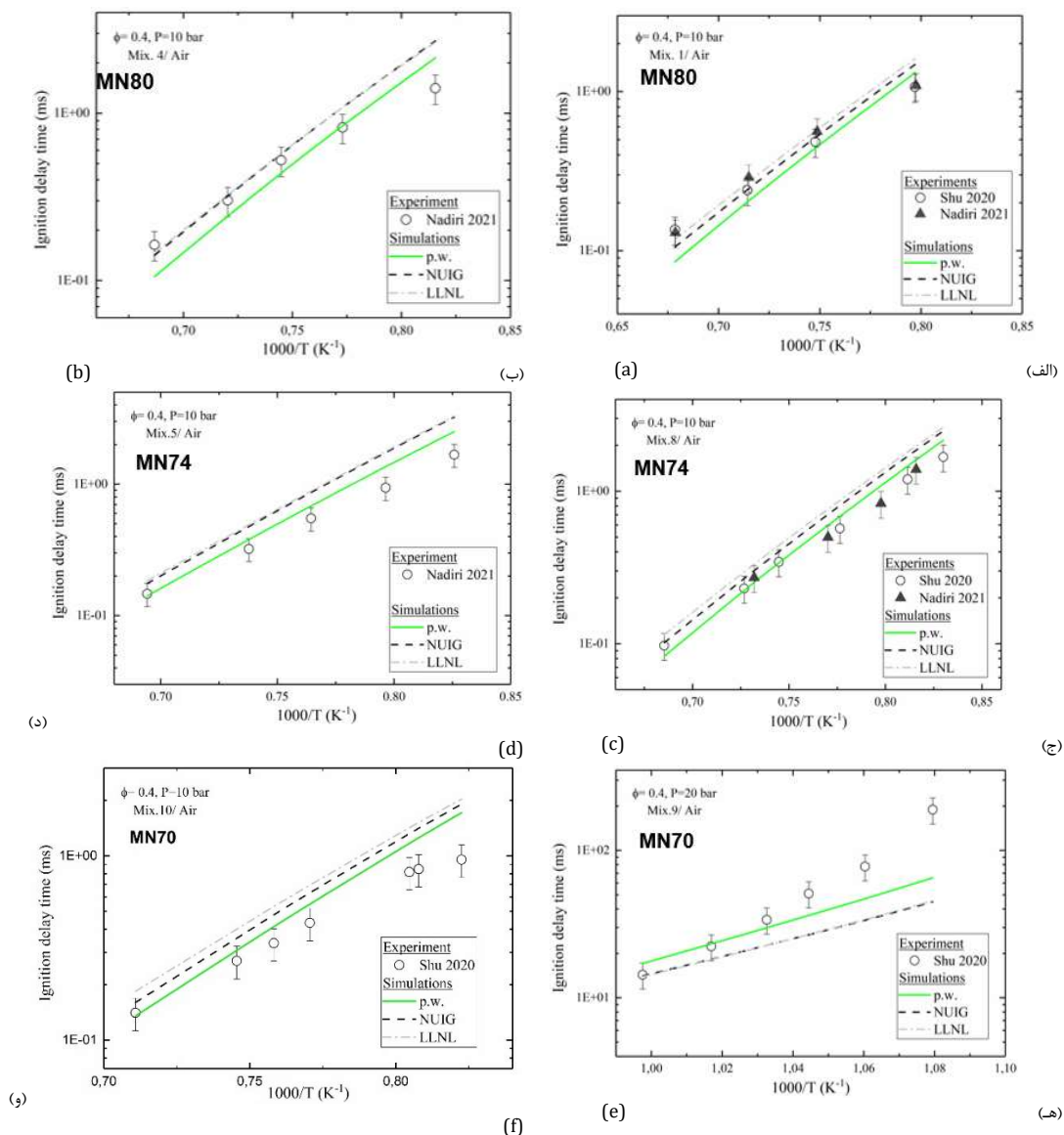
نتایج شبیه‌سازی

چنانچه در بخش پیشین مرور پژوهش‌های انجام شده اشاره شد، بخش عمده‌ای از داده‌های آزمایشگاهی معطوف به اندازه‌گیری مشخصه‌های احتراق و ارتباط آن‌ها با عدد متان می‌باشد که در بازه‌های دمایی و فشاری مختلف با ترکیب‌های متفاوتی از گاز طبیعی مایع (مقدار متان تشکیل‌دهنده) و اکسیدکننده (عمدتاً هوا) در نسبت‌های هم‌ارزی مختلف اندازه‌گیری شده‌اند. اغلب این داده‌های آزمایشگاهی به اندازه‌گیری مشخصه‌های احتراق که معمولاً در شرایط کارکرد در موتور خودرو اتفاق می‌افتد، پرداخته‌اند. در این تحقیقات مشخصه‌های احتراقی با دامنه‌ی دمایی و فشاری مختلف و با استفاده از تجهیزات متفاوتی مانند ST ، RCM اندازه‌گیری شده‌اند (جدول ۳). این آزمایش‌ها شامل داده‌هایی همچون زمان تأخیر اشتعال^۱ و عدد متان هستند.

همان‌گونه که پیش‌تر اشاره شد، ۱۱ ترکیب نشان داده شده در جدول ۱ برای شبیه‌سازی داده‌های تجربی زمان تأخیر اشتعال از مراجع [۳، ۲] در بازه دمایی $T=850-1450\text{ K}$ ، نسبت هم‌ارزی ۱.۲، ۰.۴، و فشارهای ۱۰، ۲۰، ۴۰ bar، به منظور صحت‌سنجی مدل توسعه یافته استفاده شدند. برای شبیه‌سازی از نرم‌افزار CHEMKIN-PRO [۱۱] و در بلوک رآکتور بمبی^۲ در شرایط حجم ثابت انجام شده‌اند. برای شبیه‌سازی داده‌های اندازه‌گیری در تجهیزات RCM پروفیل زمانی فشار به عنوان ورودی به نرم‌افزار داده شده است. منتخبی از این نتایج در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند که بر اساس عدد متان (MN) آن‌ها طبقه‌بندی شده‌اند.

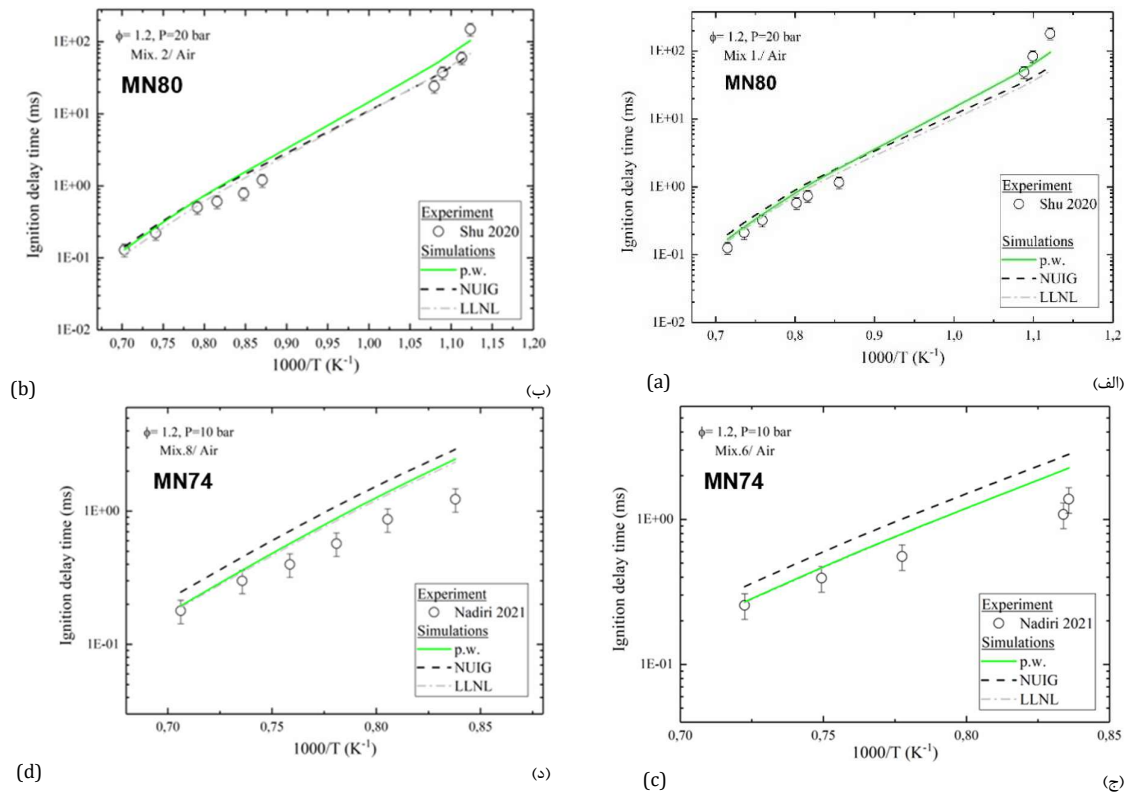
^۱ Ignition Delay Time

^۲ Calorimetric Bomb Reactor



شکل ۳- شبیه‌سازی داده‌های زمان تأخیر احتراق از منابع [۲، ۳]، مربوط به آزمایش‌های ST و RCM، به ترتیب در نواحی دمای بالا و دمای پایین در شرایط رقیق شده، برای مخلوط‌های استاندارد LNG ترکیبات Mix1-Mix10 در فشارهای P=10,20 bar و در نسبت هم‌ارزی $\phi=0.4$. مقایسه بین مدل توسعه‌یافته در این پژوهش (p.w، خط سبز)، مدل NUIG (خط سیاه نقطه‌چین) و مدل LLNL (خط خاکستری نقطه‌خط) انجام شده است.

Figure 3- Simulation of IDTs from ST and RCM experiments of [2, 3] in HT and LT ranges, of the diluted mixtures of standard LNG Mix1-Mix10, at P = 10, 20 bar and $\phi = 0.4$. A comparison is made between the model developed in this study (p.w., green line), the NUIG model (black dashed line), and the LLNL model (gray dash-dotted line).



شکل ۴- شبیه‌سازی داده‌های زمان تأخیر احتراق از منابع [۲، ۳]، مربوط به آزمایش‌های ST و RCM، به ترتیب در نواحی دمای بالا و دمای پایین در شرایط رقیق شده، برای مخلوط‌های استاندارد LNG ترکیبات Mix2,6,8 در فشارهای P=10,20 bar و در نسبت هم‌ارزی $\phi=1.2$. مقایسه بین مدل توسعه‌یافته در این پژوهش (p.w، خط سبز)، مدل NUIG (خط سیاه نقطه‌چین) و مدل LLNL (خط خاکستری نقطه‌خط) انجام شده است.

Figure 4-Simulation of IDTs from ST and RCM experiments of [2, 3] in HT and LT ranges, of the diluted mixtures of standard LNG Mix2,6,8, at P = 10, 20 bar and $\phi = 1.2$. A comparison is made between the model developed in this study (p.w., green line), the NUIG model (black dashed line), and the LLNL model (gray dash-dotted line).

عملکرد مدل حاضر در بازه وسیعی از شرایط برای هر سه گروه از اعداد متان، به طور کلی سازگار است. روند تغییرات داده‌ها در نواحی دمای پایین (LT) و دمای بالا (HT) به خوبی توسط مدل بازتولید شده است. به‌ویژه در دماهای بالاتر از $T > 1200$ K، دقت مدل افزایش می‌یابد. در دماهای پایین‌تر از $T < 1000$ K، اختلاف میان مقادیر مدل و داده‌های تجربی افزایش پیدا می‌کند، اگرچه روند کلی داده‌ها که مدل پیش‌بینی کرده است تقریباً با اندازه‌گیری‌ها سازگار باقی می‌ماند.

هر سه مدل سطحی از برآورد پائین^۱ را نشان داده‌اند، به‌ویژه در بازه دمایی $T = 850-950$ K با این حال مدل حاضر کمترین انحراف را دارد. شایان ذکر است که از آنجایی که داده‌های دمای پایین در تجهیزات RCM و برای مخلوط‌های غنی ($\phi = 1.2$) اندازه‌گیری شده‌اند، نتایج شبیه‌سازی اندکی بیش‌برآورد^۲ در مقایسه با داده‌های تجربی دارند (شکل ۴). در میان آن‌ها، مدل حاضر کمترین میزان اختلاف را با مقادیر تجربی نشان داده است.

به طور کلی، مدل حاضر در مقایسه با مدل‌های جامع NUIG و LLNL توان پیش‌بینی بهتری در کل بازه داده‌های زمان تأخیر احتراق دارد. این برتری به‌ویژه در محدوده دمای پایین (LT) واضح‌تر دیده می‌شود.

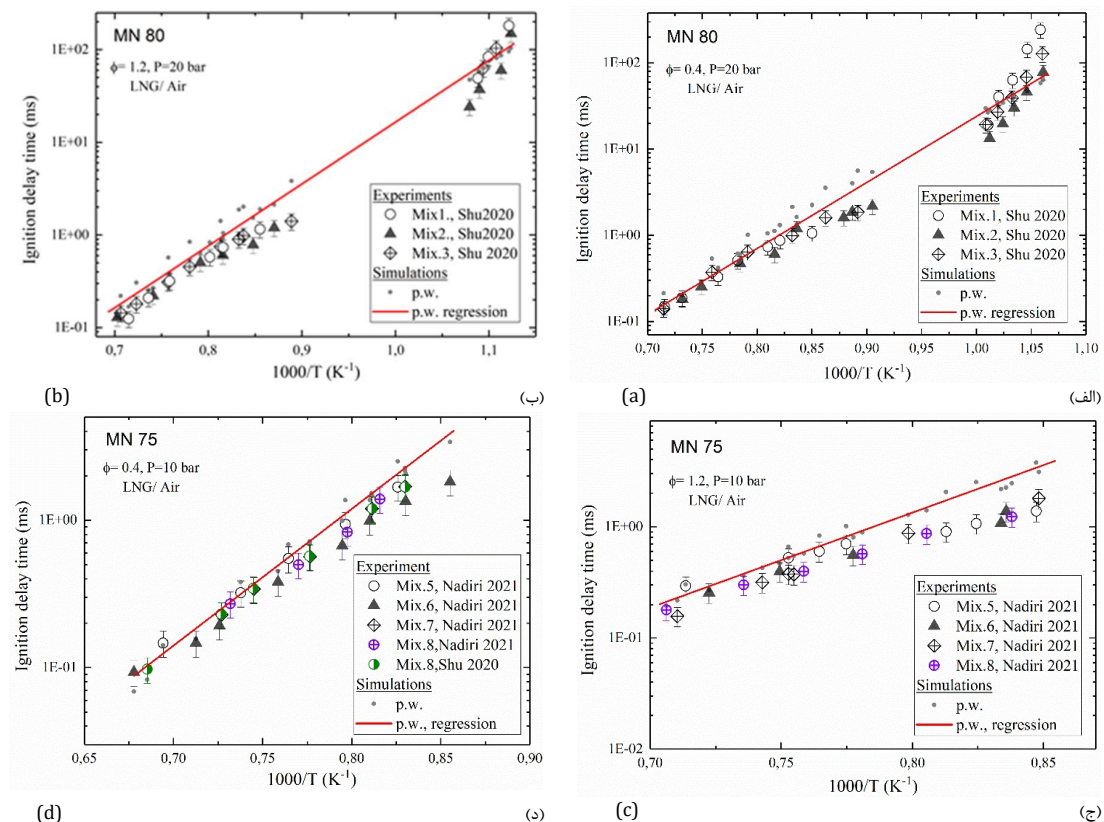
^۱ Underestimation

^۲ Overestimation

جدول ۴- خطای مطلق شبیه سازی نقاط آزمایشگاهی و مخلوط‌های منتخب LNG، توسط مدل توسعه یافته P.W. و دو مدل جامع دیگر LLNL، NUIG و به تفکیک عدد متان MN و شرایط آزمایشگاهی.

Table 4- Mean Absolute Percentage Error (MAPE) of the simulation results by the developed model P.W., and two other models of NUIG, LLNL for the selected experimental points, separated due to the experimental conditions and MN.

Thermal Condition	Mix/ MN	Operational Condition	Experimental Apparatus	MAPE (from experimental data)		
				P.W.	NUIG	LLNL
HT	Mix 1/ MN 80	$\phi=0.4$, P= 10 bar	ST	23%	16%	20%
	Mix 1/ MN 80	$\phi=1.2$, P= 20 bar	RCM	33%	50%	28%
	Mix 4/ MN 80	$\phi=0.4$, P= 10 bar	ST	21%	29%	32%
	Mix 5/ MN 74	$\phi=0.4$, P= 10 bar	ST	28%	60%	66%
	Mix 6/ MN 74	$\phi=1.2$, P= 10 bar	ST	34%	69%	33%
	Mix 8/ MN 74	$\phi=0.4$, P= 10 bar	ST	13%	31%	40%
	Mix 8/ MN 74	$\phi=1.2$, P= 10 bar	ST	13%	31%	40%
	Mix 10/ MN 70	$\phi=0.4$, P= 10 bar	RCM	45%	79%	40%
LT	Mix 1/ MN 80	$\phi=1.2$, P= 20 bar	RCM	24%	43%	48%
	Mix 10, MN 70	$\phi=0.4$, P= 20 bar	RCM	29%	45%	42%



شکل ۵- داده‌های زمان تأخیر احتراق برای مخلوط‌های Mix1 تا Mix8 با عدد متان ۸۰، از آزمایش‌های ST و RCM از منابع [۲، ۳]. در هر دو بازه دمایی بالا و پایین، در فشارهای P=10, 20 bar برای نسبت‌های هم ارزی و ۰.۴، ۱.۲ گردآوری شده‌اند. نقاط پر دایره‌های توپر) نتایج شبیه‌سازی را نشان می‌دهند و خطوط قرمز بیانگر تقریب خطی نتایج کلی شبیه‌سازی هستند.

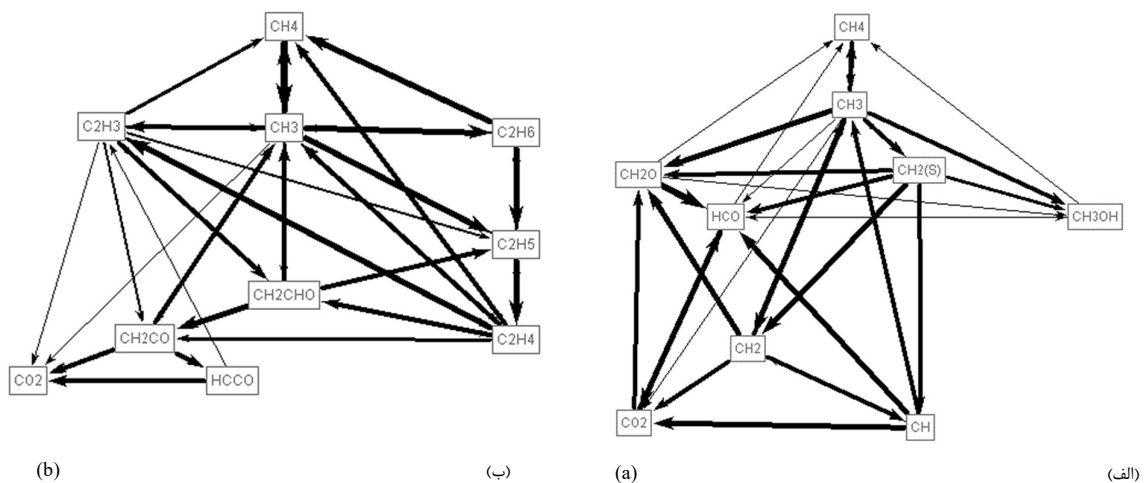
Figure 5- IDT data collection for Mix1-Mix8 with MN80, 75 from ST and RCM of [4, 5] in both HT and LT ranges, at P=10, 20 bar, and $\phi=0.4$, $\phi=1.2$ conditions. The filled dots show simulation results and the red lines illustrates the linear regression of the overall simulation results.

جدول ۴ میزان خطای مطلق متوسط در نقاط شبیه سازی شده ی اشکال ۳ و ۴ برای مدل پیش رو، به همراه دو مدل جامع دیگر را نسبت به میزان اندازه گیری، به تفکیک عدد MN و شرایط دمایی ارائه می دهد. چنانچه برداشت می شود، میزان خطای مطلق مدل توسعه یافته در هر دو شرایط دمایی بالا HT و شرایط دمایی پائین LT نسبت به دو مدل دیگر کمتر است. میزان متوسط MAPE در تمامی نقاط اندازه گیری در HT برای مدل توسعه یافته (P.W.) برابر با 26% است، در حالی که برای LLNL، NUIG به ترتیب 37%، 46% است. برای دماهای پائین LT این ارقام به ترتیب 27% برای مدل پیش رو و به ترتیب 45%، 44% برای LLNL، NUIG است.

نمودارهای شکل ۵ تجميع داده های آزمایشگاهی برای ترکیب های مختلف با اعداد متان MN80,75 را در وضعیت های مختلف کارکرد از جمله در نسبت های هم آری 1.2، $\phi=0.4$ به همراه نتایج شبیه سازی و تقریب خطی^۱ آن با مدل کنونی را نشان می دهد. چنانچه از این نمودارها بر می آید، برای MN80، در مجموع ترکیب های Mix1 تا Mix4 در شرایط معین، رفتار نسبتاً مشابهی را ارائه می دهند. همچنین، تقریب خطی نتایج شبیه سازی با مدل کنونی نیز در اغلب موارد قادر به پیش بینی زمان تأخیر اشتعال با دقت مطلوب به لحاظ تقریب عددی و شیب داده است. این وضعیت برای ترکیب های Mix5 تا Mix8 که دارای عدد متان MN75 هستند نیز، مجدداً مشاهده شده و تأیید می شود.

نتایج شبیه سازی

تحلیل های نرخ تولید گونه ها^۲ (ROPAD) بر اساس نتایج شبیه سازی به دست آمده انجام شد تا روندهای اصلی واکنش های شیمیایی شناسایی شده و مسیرهای واکنشی غالب از سوخت تا محصولات نهایی تعیین شوند. این تحلیل ها برای Mix11 که بیشترین تنوع گروه های هیدروکربنی را در میان سایر ترکیبات استاندارد دارد، در نسبت هم آری $\phi=1.2$ در دو رژیم دمایی LT، HT و فشار $P=20$ bar و با استفاده از نرم افزار CHEMKIN-PRO [۱۱] و ماژول Reaction Workbench انجام شده اند. شکل ۶ نتایج تحلیل را برای متان (CH_4) به عنوان مهمترین جزء ترکیبات استاندارد معرفی شده LNG نمایش می دهد، که در آن در شرایط LT واکنش های زنجیره ای هیدروژن زدایی مرحله ای^۳ مسیر غالب هستند. این واکنش های زنجیره ای پس از تشکیل اتان (C_2H_6) و اتیلن (C_2H_4) از رادیکال های متیل (CH_3^*) آغاز می شوند.



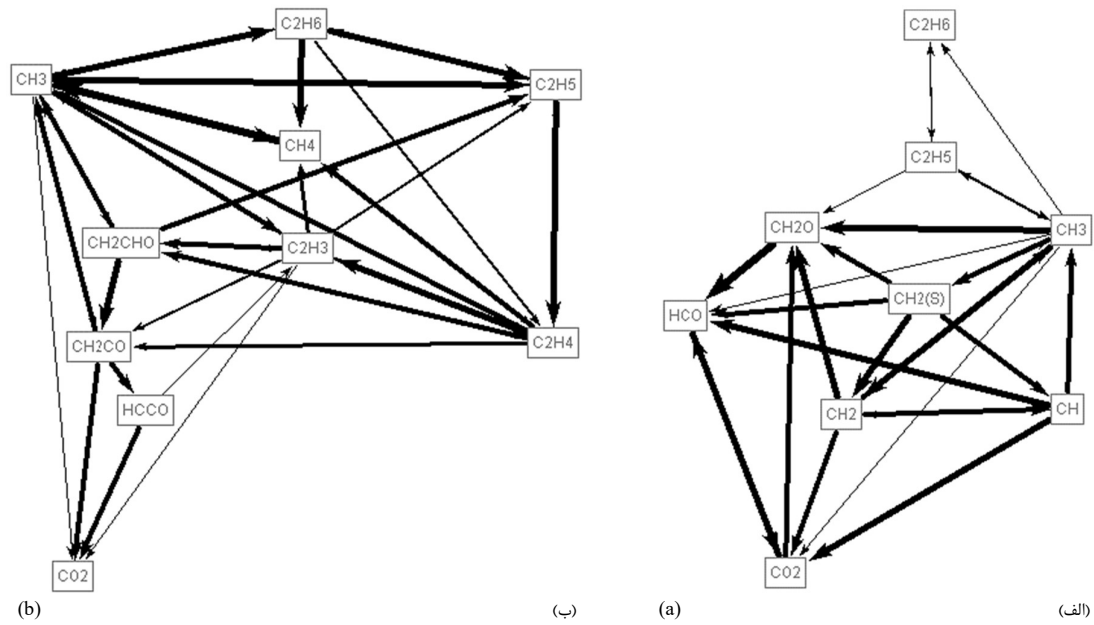
شکل ۶- تحلیل نرخ تشکیل گونه ها ROPAD برای جزء متان در ترکیب Mix11 در شرایط $\phi=1.2$ ، $P=20$ bar در (الف) دمای بالا HT (ب) دمای پائین LT.

Figure 6- ROPAD analysis for CH_4 fraction of Mix11 ignition at $\phi=1.2$ and $P=20$ bar and (a) HT, (b) LT.

¹ Linear Regression

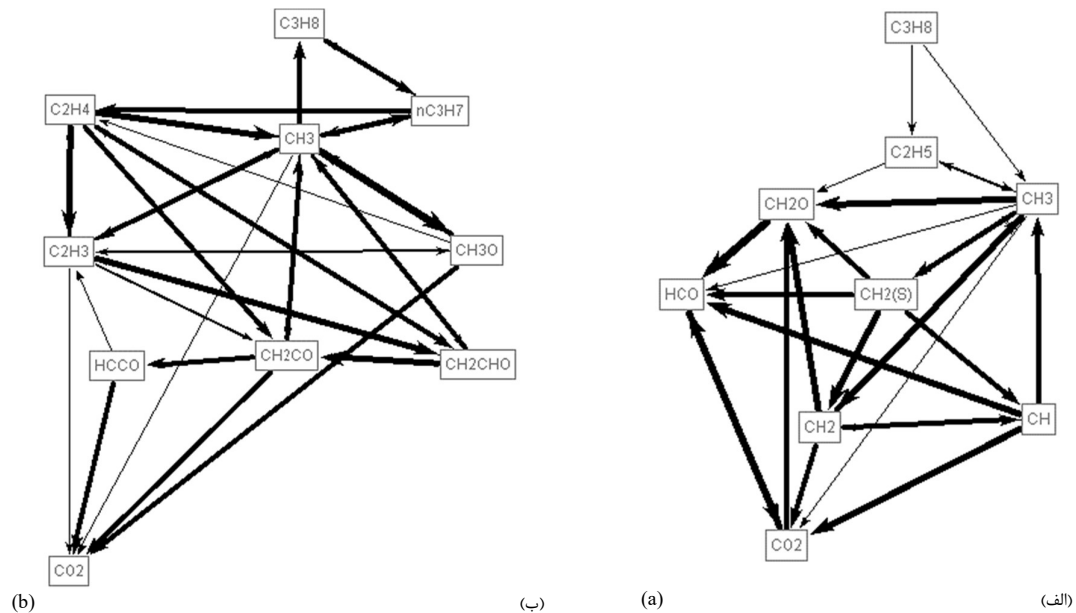
² Rate of Production and Destruction Analysis

³ Cascading Dehydrogenation



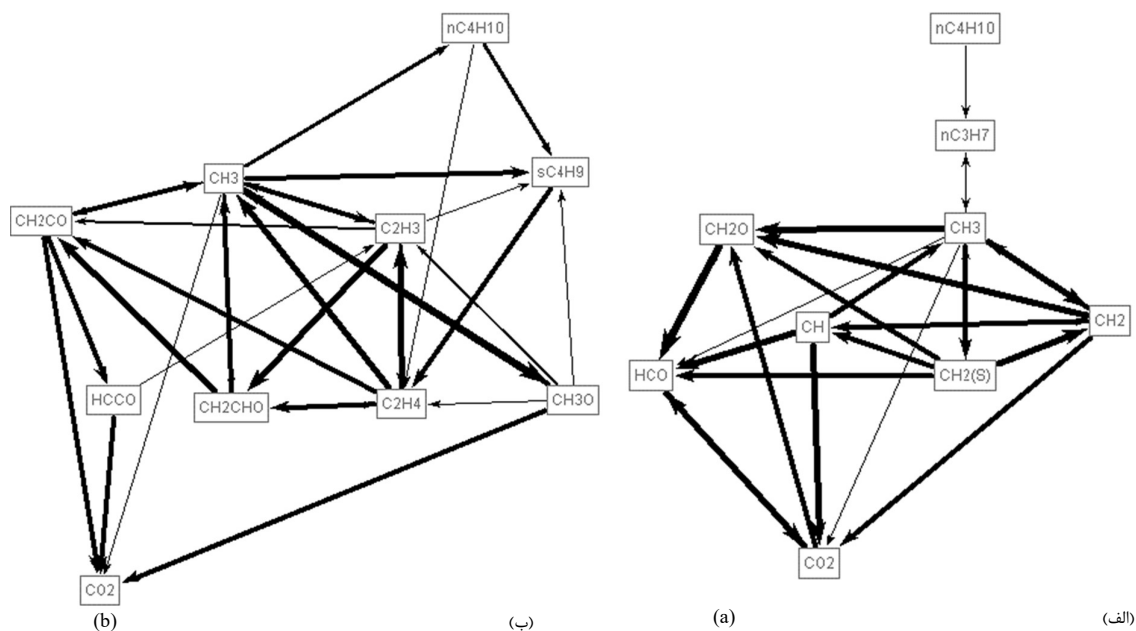
شکل ۷- تحلیل نرخ تشکیل گونه‌ها ROPAD برای جزء اتان در ترکیب Mix11 در شرایط $\phi=1.2$, $P=20$ bar در (الف) دمای بالا HT (ب) دمای پایین LT.

Figure 7- ROPAD analysis for C_2H_6 fraction of Mix11 ignition at $\phi=1.2$, $P=20$ bar, and (a) HT, (b) LT.



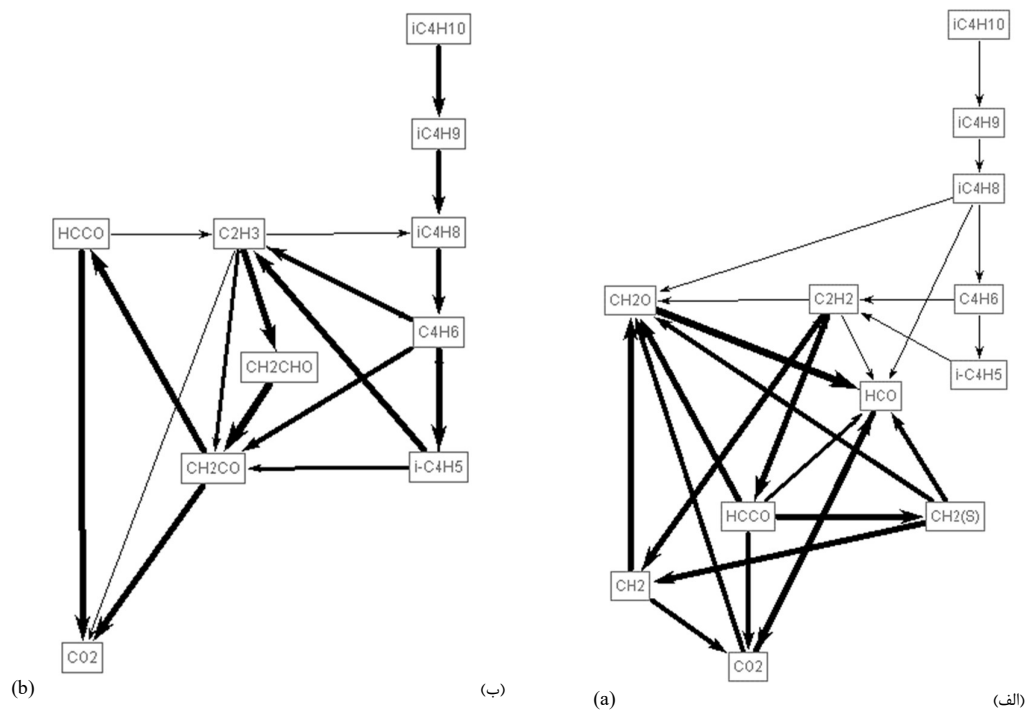
شکل ۸- تحلیل نرخ تشکیل گونه‌ها ROPAD برای جزء پروپان در ترکیب Mix11 در شرایط $\phi=1.2$, $P=20$ bar در (الف) دمای بالا HT (ب) دمای پایین LT.

Figure 8- ROPAD analysis for C_3H_8 fraction of Mix11 ignition at $\phi=1.2$, $P=20$ bar and (a) HT, (b) LT.



شکل ۹- تحلیل نرخ تشکیل گونه‌ها ROPAD برای جزء بوتان خطی در ترکیب Mix11 در $\phi=1.2$, $P=20$ bar و (الف) دمای بالا HT (ب) دمای پائین LT.

Figure 9- ROPAD analysis for n-C₄H₁₀ fraction of Mix11 ignition at $\phi=1.2$, $P=20$ bar, and (a) HT, (b) LT.



شکل ۱۰- تحلیل نرخ تشکیل گونه‌ها ROPAD برای جزء ایزو بوتان در ترکیب Mix11 در $\phi=1.2$, $P=20$ bar و (الف) دمای بالا HT (ب) دمای پائین LT.

Figure 10- ROPAD analysis for i-C₄H₁₀ fraction of Mix11 ignition at $\phi=1.2$, $P=20$ bar, and (a) HT, (b) LT.

در شرایط دمای بالا، مسیر تجزیه به رادیکال‌ها و گونه‌های کوچکتر، تا تشکیل رادیکال متیل و سپس برهم‌کنش گونه‌های کوچک مانند CH_2 ، HCO ، CH و CH_2O اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. این روند برای سایر اجزای سوخت نیز مشاهده می‌شود. با این حال، در شرایط HT، این مسیر تحت تأثیر واکنش‌های C_2H_2 قرار می‌گیرد. برای بوتان خطی ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$)، این مسیرها در شرایط LT با ایزوبوتان آن تفاوت دارد؛ این مسیرها با واکنش‌های جدایش هیدروژن آغاز شده و منجر به تشکیل C_4H_9^* می‌شود، که این رادیکال به نوبه خود تمایل به از دست دادن مجدد هیدروژن و تشکیل اولفین، و سپس تجزیه به اتیلن (C_2H_4) و رادیکال وینیل (C_2H_3^*) دارد (شکل ۷).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یازده ترکیب مختلف LNG شامل هیدروکربن‌هایی تا C_4 از داده‌های موجود در منابع شناسایی و بر اساس مقاومت آن‌ها در برابر کوبش عدد متان، مطابق با استانداردهای MWM و TUB (جدول ۲) دسته‌بندی شدند. داده‌های زمان تأخیر اشتعال این ترکیب‌ها به صورت تجربی تحت شرایط مختلف کاری در دستگاه‌های لوله شوک و محفظه واکنش رفت و برگشتی بررسی شده‌اند [۲، ۳]. بخش بیش‌تر این پژوهش متمرکز بر توسعه مدل سینتیک با توانایی مناسب برای پیش‌بینی رفتار احتراق خودکار است. چنانچه اشاره شد، این مدل بر مبنای شیمی اخیر برای احتراق متانول [۹] برای واکنش‌های $\text{C}_0\text{-C}_1$ بنا شده و با مدل $\text{C}_2\text{-C}_3$ از اسلاوینسکیا و همکاران [۱۰] یکپارچه‌سازی شده است. مدل زیرمجموعه‌ی $\text{C}_0\text{-C}_1$ شامل ۷۲ گونه و ۵۱۰ واکنش است که ثابت‌های تعیین سرعت واکنش‌های کلیدی در این مدل، با استفاده از الگوریتم ژنتیک بهینه‌سازی شده و صحت‌سنجی این مدل با مقایسه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های تجربی زمان تأخیر اشتعال اندازه‌گیری شده در تجهیزات لوله‌ی شوک، و همچنین پروفایل‌های غلظت گونه‌های اصلی اندازه‌گیری شده در راکتورهای JSR و PFR انجام شده است. از آنجا که این مدل دارای اندازه‌ی مدل C_3 است، و برای مدل‌سازی احتراق برخی از مخلوط‌ها، به مدلی با ابعاد دست‌کم C_4 نیاز است، مدل زیرمجموعه‌ی C_4 براساس الگوهای پذیرفته‌شده توسعه یافته، و به این مدل افزوده شده است. واکنش‌های کلیدی مربوط به این بخش نیز از مدل NUIG [۷] برگرفته شده است.

صحت‌سنجی این مدل، با مقایسه‌ی نتایج شبیه‌سازی عددی با داده‌های آزمایشگاهی مذکور در جدول ۳ انجام شده است. برای این منظور، مجموعه‌ای از داده‌های آزمایشگاهی موجود مربوط به احتراق LNG، با محوریت بررسی زمان تأخیر اشتعال برای ۱۱ ترکیب مختلف شناسایی شده است. این ترکیب‌ها براساس استاندارد دارای سه بازه عدد متان $\text{MN}=70, 75, 80$ هستند. ترکیب‌های Mix1-Mix4 که دارای عدد متان ۸۰ هستند، فاقد هیدروکربن‌های بزرگتر از C_3 هستند؛ ترکیب‌های Mix5-Mix11 با عدد متان ۷۵-۷۰ دارای هیدروکربن‌های C_4 هستند. این داده‌ها در محدوده دمایی $T=850\text{-}1450\text{ K}$ ، در فشارهای $P=10, 20, 40\text{ bar}$ و با نسبت‌های هم‌ارزی $\phi=0.4, 1.2$ مورد مطالعه قرار گرفتند.

برای ترکیب‌هایی که دارای MN80 هستند (محتوای هیدروکربنی کوچکتر از C_4)، نتایج حاصل شده حاکی از انطباق بالای مدل توسعه یافته، با داده‌های آزمایشگاهی، به ویژه در $T>1200\text{ K}$ است. اغلب این داده‌ها نیز در تجهیزات ST اندازه‌گیری شده‌اند. در مقایسه با دو مدل مرجع دیگر، در مجموع مدل اخیر دقت و هماهنگی بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد (شکل ۳ و ۴). مقایسه میزان MAPE برای این سه مدل نیز در جدول ۴ ارائه شده است، که گویای عملکرد دقیق‌تر مدل توسعه یافته در این پژوهش در مقایسه با دو مدل دیگر در شرایط مختلف کارکرد و در ترکیبات مختلف LNG در هر دو شرایط دمایی LT, HT است.

در دماهای پایین ($T<1000\text{ K}$)، دقت عملکرد کلیه‌ی مدل‌ها کاهش می‌یابد. اغلب این سری داده‌ها در تجهیزات RCM اندازه‌گیری می‌شوند، که با توجه به ابعاد و فیزیک تجهیزات اندازه‌گیری، به لحاظ دقت اندازه‌گیری غالباً می‌باید حدود عدم قطعیت بیشتری برای آن‌ها منظور نمود [22]. با این حال، نتایج حاصل از مدل کنونی، نسبت دو مدل مرجع دیگر تطابق بهتری به لحاظ دقت عددی و شیب داده‌ها نشان می‌دهد.

برای ترکیب‌هایی با عدد متان MN70-75 که دارای هیدروکربن‌های بزرگ هستند، انطباق نسبی پیش‌بینی مدل کنونی و داده‌های آزمایشگاهی دیده شده است. به خصوص، نظیر ترکیب‌های MN80، در دماهای $T>1200\text{ K}$ دقت پیش‌بینی‌ها بالاست. در دمای پایین نیز به طور مشابه مشاهده می‌شود که میزان متوسط خطای مدل در این محدوده افزایش می‌یابد. همچنین لازم به ذکر اینکه، مدل کنونی قابلیت بهتری نسبت به دو مدل جامع دیگر در توصیف داده‌های دمای پایین در شرایط مختلف نسبت هم‌ارزی و در فشارهای مختلف از خود نشان می‌دهند.

نکته قابل توجه در این بین، تقریب خطی نتایج شبیه‌سازی در دمای بالا و پایین با شیب یکسان است، که در هماهنگی خوبی با داده‌های آزمایشگاهی قرار دارد. برای ترکیب‌های دارای MN80 که فاقد هیدروکربن‌های سنگین هستند، وجود چنین الگویی قابل انتظار است. اما

برای ترکیب‌های حاوی اجزای سنگین‌تر، که موجب کاهش عددی متان نیز می‌شوند (برای ترکیبات دارای MN75)، این الگوی خطی با شیب ثابت مجدداً مشاهده شده است (شکل ۵). دانستن این الگو از این جهت مهم است که، هیدروکربن‌های بزرگتر از C₃ شیمی احتراق متفاوتی نسبت به شیمی اجزای کوچک موسوم به C₀-C₃ دارند. این تفاوت به‌خصوص در دماهای پایین $T < 1000\text{ K}$ محسوس است، که موجب بروز الگوهایی مانند ضریب دمایی منفی^۱ و یا تغییر شیب داده‌های زمان تغییر احتراق در این بازه‌ی دمایی می‌شود که این الگو و با اثراتش در مورد این ترکیب‌های LNG دیده نشده است.

با انجام تحلیل ROPAD برای پنج جزء سوختی ترکیب Mix11 به عنوان متنوع‌ترین ترکیب به لحاظ ابعاد و محتوای هیدروکربنی، مسیرهای اصلی از سوخت تا محصولات نهایی مانند CO₂ شناسایی شدند. این تحلیل برای درک مکانیسم‌های اصلی واکنشی در شرایط مختلف، به‌ویژه در شرایط LT، HT حائز اهمیت است. نتایج این بررسی نشان داد که در ناحیه دمایی پایین، واکنش‌های زنجیره‌ای هیدروژن‌زدایی نقش کلیدی در مسیر واکنش اجزای سوخت دارند. این موضوع به‌خصوص در مورد هیدروکربن‌های بزرگتر نظیر C₄ تأیید می‌شود. این درحالیست که در این محدوده دمایی اثر واکنش‌های مستقیم ترکیبی با اکسیژن و تشکیل رادیکال‌های پروکسی R-OO و هیدروپروکسی R-OOH دیده نمی‌شود و بیشتر فرآیند اشتعال تابع الگوهای واکنشی هیدروژن‌زدایی است که الگوی پذیرفته شده برای دماهای بالا برای هیدروکربن‌های بزرگتر از C₃ هستند. این مسئله نشانگر این است که با توجه به مقادیر بالای محتوای متان، در اثر شروع زودتر واکنش‌های سوختن متان، و آزاد شدن انرژی اولیه ناشی از این واکنش‌ها، دمای اولیه اشتعال برای شروع زنجیره‌ی واکنش‌های مربوط به اجزای بزرگتر مانند C₃، C₄ افزایش یافته، و الگوی اکلی اشتعال آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

در دمای بالا، مسیر اشتعال تحت تأثیر تجزیه‌ی مستقیم اجزای اصلی سوخت به رادیکال‌ها و گونه‌های کوچکتر قرار دارد و بیشتر توسط الگوی واکنش‌های ترکیبی گونه‌های کوچک مانند CH₂، HCO، CH و CH₂O قرار دارد. این روند برای سایر اجزای سوخت نیز مشاهده می‌شود. هرچند برای ایزوبوتان (i-C₄H₁₀) این مسیر اندکی تفاوت دارد، و همچنان در دماهای بالاتر نیز اثر هیدروژن‌زدایی مرحله‌ی دیده می‌شود (شکل ۱۰)، که علت آن را می‌توان در ساختار متفاوت مولکولی ایزوبوتان و اثر ممانعت فضایی^۲ با سایر اجزا که شکل خطی دارند، دانست، که تمایل ساختارهای شاخه‌ای به واکنش پذیری را کاهش می‌دهد.

References

- [1] S. k. Vallabhuni, A. D. Lele, V. Patel, A. Lucassen, K. Moshammer, M. AlAbbad, A. Farooq, & R. X. Fernandes, "Autoignition studies of Liquefied Natural Gas (LNG) in a shock tube and a rapid compression machine," *Fuel*, vol. 232, pp. 423-430, November 2018.
- [2] S. M. Mirfattah, A. Saleh, "Comperative Investigation of Various Alternative Fuels in Transportation", *J. Invstg. Energy Econm.*, vol. 3, no. 10, p. 3, 2007 (in Persian).
- [3] M. Sadra, "Future of Natural Gas", *Sci. Edu. Res. Publication of Oil, Gas & Petrochem*, 2009, Iran (in Persian).
- [4] S. Nadiri, S. Agarwal, X. He, U. Kühne, R. Fernandes, & B. Shu, "Development of the chemical kinetic mechanism and modeling study on the ignition delay of liquefied natural gas (LNG) at intermediate to high temperatures and high pressures," *Fuel*, vol. 302, pp. 121137, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121137>.
- [5] B. Shu, S. K. Vallabhuni, J. Zheng, S. Agarwal, & R. X. Fernandes, "Experimental and Modeling Studies on the Correlation Between Auto-Ignition Delays and the Methane Number of Liquefied Natural Gas (LNG) and Liquefied Biogas (LBG)," *Frontiers in Mechanical Engineering*, vol. 6, pp. 1-11, 2020. <https://doi.org/10.3389/fmech.2020.00047>.
- [6] M. Leiker, W. Cartillieri, K. Christoph, U. Pfeifer, & M. Rankl, "Evaluation of Antiknocking Property of Gaseous Fuels by Means of Methane Number and its Practical Application to Gas Engines.," *ASME Paper 72-DGP-4, NY, USA.*, pp. 1-15, 1972.
- [7] EUROMOT (European Association of Internal Combustion Engine Manufacturers). MWM-MN-Code-for-distribution (Version 2016-04-22) [Computer software]. Available at: <https://www.euromot.eu/wp-content/uploads/2019/07/MWM-MN-Code-for-distribution-2016-04-22.zip>.
- [8] P. Andersen, "Algorithm for methane number determination for natural gasses," Danish Gas Technology Centre a/s, Denmark, 1999.
- [9] B. Gieseking, & A. S. Brown, "Novel algorithm for calculating the methane number of liquefied natural gas with defined uncertainty," *Fuel*, vol. 185, pp. 932-940, 2016.

¹ Negative Temperature Coefficient

² Steric Effect

- [10] M. M. Mahmoudi Rad, "Investigation of natural gas liquefaction technology and determining combustion behavior in industrial applications", Master Thesis, Caspian Faculty of Engineering, University of Tehran, 2024.
- [11] D. Blom, M. Karlsson, K. Ekholm, P. Tunestål, & R. Johansson, "HCCI engine modeling and control using conservation principles," *SAE Int, SAE Technical Papers*, vol. 1, no. DOI: 10.4271/2008-01-0789, 2008.
- [12] M. Yao, Z. Zheng, & H. Liu, "Progress and recent trends in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines.," *Prog. Energy & Combust. Sci.*, vol. 35, no. 5, pp. 398-437, 2009.
- [13] J. Bugler, KP. Somers, E. J. Silke, & H. J. Curran, "Revisiting the kinetics and thermodynamics of the low-temperature oxidation pathways of alkanes: a case study of the three pentane isomers," *J. Phys. Chem. A.*, vol. 119, no. 28, pp. 7510-27, 2015.
- [14] M. Mehl, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, & H. J. Curran, "Kinetic Modeling of Gasoline Surrogate Components and Mixtures under Engine Conditions," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 1, pp. 193-200, 2012.
- [15] Reaction Design. CHEMKIN-PRO 15112, San Diego, CA, 2011. Computer software.
- [16] F. Kaufman, "Chemical kinetics and combustion: Intricate paths and simple steps.," *Symposium (International) on Combustion*, vol. 19, no. 1, pp. 1-10, 1982. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(82\)80172-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(82)80172-0).
- [17] M. Frenklach, and H. Wang, "Detailed modeling of soot particle nucleation and growth", *Symposium (International) on Combustion*, vol. 23, p. 1559, 1991, [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80426-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80426-1).
- [18] M. Frenklach, H. Wang, & M. J. Rabinowitz, "Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method: combustion of methane," *Prog. energy & combust. Sci.*, vol. 18, no. 1, pp. 47-73, 1992.
- [19] H. Wang, G. Wang, O. Haidn, N. Slavinskaya, M. Abbasi, "Development of a Genetic Algorithm Tool for the Optimization of Chemical Kinetic Model for the Methanol Oxidation," in *10th INTERNATIONAL SEMINAR ON FLAME STRUCTURE (10th ISFS)*, Novosibirsk, Russian Federation, 2023.
- [20] H. Wang, O. Haidn, M. Abbasi, A. Nugymanova, J. Shvab, N. Slavinskaya, "Development of a Genetic Algorithm Tool for the Optimization of the Methanol Oxidation," *Chem. Eng. Tech.*, vol. 48, no. DOI: 10.1002/ceat.202400199, p. e202400199, 2025.
- [21] N. Slavinskaya, A. Mirzayeva, R. Whitside, J. H. Starke, M. Abbasi, M. Auyelkhankyzy, V. Chernov, "A modelling study of acetylene oxidation and pyrolysis," *Combustion and Flame*, vol. 210, pp. 25-42, 2019.
- [22] N. A. Slavinskaya, M. Abbasi, J. H. Starcke, R. Whitside, A. Mirzayeva, U. Riedel, W. Li, J. Oreluk, A. Hegde, A. Packard, M. Frenklach, G. Gerasimov, & O. Shatalov, "Development of an UQ-Predictive Chemical Reaction Model for Syngas Combustion". *Energy&Fuels*, vol. 31. no. 3, pp 2274-2297, 2017.