

## ارائه یک مکانیزم کاهش یافته جدید برای اکسیداسیون متان

**چکیده:** یکی از مشکلات مهم در زمینه شبیه سازی فرایندهای احتراقی، بزرگ بودن مکانیزم های واکنش می باشد. به همین دلیل همواره محققان بر آن بوده اند تا برای صرفه جویی در زمان، مکانیزم های واکنش را کاهش داده و از تعداد واکنش ها و گونه های آن بکاهند. هدف اصلی در این پژوهش ارائه یک مکانیزم کاهش یافته برای اکسیداسیون متان است. شبیه سازی احتراق به کمک مدل شعله نفوذی و کاهش مکانیزم به روش آنالیز حساسیت و آنالیز جریان واکنش در نرم افزار شبیه ساز احتراق کمکین انجام شده است. در آنالیز حساسیت، واکنش هایی که در ارتباط با همه گونه ها دارای حساسیت پایینی هستند، حذف می شوند. در آنالیز جریان واکنش، واکنش هایی که سهم کمی در تولید گونه ها دارند یا شدت آن از حد خاصی کمتر است، حذف می گردند. مکانیزم پیشنهادی پژوهش حاضر دارای ۱۲۳ واکنش و ۳۳ گونه از ۶ عنصر است. در حالی که مکانیزم کلی اولیه دارای ۱۳۵۹ واکنش و ۲۳۰ گونه از ۶ عنصر می باشد. نتایج نشان می دهد که مکانیزم کاهش یافته پیشنهادی تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی و عددی سایر محققان دارد و بر خلاف مکانیزم های پیشنهادی سایر محققان، در گستره وسیعی از دما و فشار کارایی دارد. مقایسه نتایج مختلف در پژوهش حاضر، حداکثر خطای نسبی میان مکانیزم های کامل و کاهش یافته را در حدود ۰/۷ درصد نشان می دهد.

**واژه های راهنما:** مکانیزم های واکنش، کاهش مکانیزم، اکسیداسیون متان، آنالیز حساسیت، آنالیز جریان واکنش

### علی اسدی\*

استادیار،  
گروه مهندسی مکانیک،  
دانشکده مهندسی،  
دانشگاه بزرگمهر قائنات،  
قائن

### میترا یادگاری

استادیار،  
گروه مهندسی مکانیک،  
دانشکده مکانیک و عمران،  
دانشگاه صنعتی اسفراین،  
اسفراین

مقاله علمی پژوهشی  
دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۱۴  
بازنگری: ۱۴۰۳/۰۷/۱۸  
پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۰۲

## A new reduced mechanism for methane oxidation

**Ali Asadi\***  
Assistant Professor,  
Department of Mechanical  
Engineering, Faculty of  
Engineering,  
Bozorgmehr University of  
Qaenat, Qaen

**Mitra Yadegari**  
Assistant Professor,  
Department of Mechanical  
Engineering, Faculty of  
Mechanics and Civil  
Engineering, Esfarayen  
University of Technology,  
Esfarayen

**Abstract:** One of the important problems in the field of simulation of combustion processes is the large size of the reaction mechanisms. For this reason, researchers have always tried to reduce the reaction mechanisms and reduce the number of reactions and species in order to save time. The main goal of this research is to present a reduced mechanism for methane oxidation. Combustion simulation has been done with the help of diffusion flame model and mechanism reduction by sensitivity analysis and reaction pathway analysis in CHEMKIN combustion simulator software. In the sensitivity analysis, reactions that have low sensitivity in relation to all species are removed. In the reaction pathway analysis, the reactions that have a small contribution to the production of species or whose rate of reaction is less than a certain limit are eliminated. The proposed mechanism of the current research has 123 reactions and 33 species of 6 elements. While the primary general mechanism has 1359 reactions and 230 species of 6 elements. The results show that the proposed reduced mechanism is in good agreement with the experimental and numerical results of other researchers and, unlike the mechanisms proposed by other researchers, it is effective in a wide range of temperature and pressure. The comparison of different results in the present study shows the maximum relative error between complete and reduced mechanisms at about 0.7%.t of view of air pollution control and issues related to combustion efficiency.

**Keywords:** Reaction mechanisms, Reduction mechanism, Methane oxidation, Sensitivity analysis, Reaction pathway analysis

## ۱- مقدمه

برای محدوده‌ی خاصی از پارامترها توسعه یافته‌اند و خارج از این محدوده‌ی پارامتری معتبر نیستند. پترسن و همکاران [۱۱] و ژوکوف و همکاران [۱۲] احتراق مخلوط متان-هوا در فشارهای بالا را مورد مطالعه قرار داد. آن‌ها نشان دادند که سینتیک اکسیداسیون متان در فشارهای بالا ویژگی‌های خاص خود را دارد.

کاهش مکانیزم در شرایط موتور احتراقی همگن به وسیله‌ی محمدی و همکاران [۱۳] انجام شد. آن‌ها یک مدل تک منطقه‌ای بهینه‌سازی شده را برای شبیه‌سازی به کار بردند. در تحقیق آن‌ها از روش گراف روابط جهت‌دار به همراه انتشار خطا برای شناسایی گونه‌های زائد استفاده شد.

موسوی و همکاران [۱۴] نیز در تحقیقی دیگر از الگوریتم‌های تکامل تفاضلی و ازدحام ذرات برای کاهش مکانیزم دی متیل اتر استفاده کردند. آن‌ها برای مقایسه‌ی نتایج مکانیزم کامل و مکانیزم کاهش یافته از شبیه‌سازی احتراق در دو راکتور فشار ثابت و شعله‌ی آرام پیش آمیخته بهره بردند. نتایج آن‌ها خطای کمتر از ۱ درصد را نشان داد.

یک مکانیزم کاهش یافته برای سوخت ترکیبی آمونیاک/هپتان توسط سو و همکاران [۱۵] ارائه شد. آن‌ها در این تحقیق از آنالیز حساسیت و الگوریتم ژنتیک برای شناسایی و حذف واکنش‌ها و گونه‌های کم اهمیت استفاده کردند.

ونگ و همکاران [۱۶] شش مکانیزم کاهش یافته برای احتراق متان به دست آوردند. آن‌ها زمان تأخیر اشتعال و سرعت سوختن آرام را با داده‌های تجربی موجود در محدوده وسیعی از فشار و نسبت هم ارزی مقایسه کردند. هدف از این تحقیق ارائه‌ی اطلاعاتی به منظور انتخاب مکانیزمی مناسب برای به دست آوردن نتایج دقیق با هزینه‌ی محاسباتی معقول بود. نتایج آن‌ها نشان داد که اگر چه مکانیزم‌های واکنش کاهش یافته محدودی قابل اجرای کمتری برای پیش‌بینی زمان‌های تأخیر اشتعال دارند، اما دقت بالاتری در محاسبه‌ی سرعت سوختن آرام و انتشار NOx ارائه می‌کنند.

ارزیابی عملکرد مدل آشفستگی یک بعدی<sup>۱</sup> به عنوان جایگزینی برای شبیه‌سازی عددی مستقیم<sup>۲</sup> برای شعله‌های بسیار آشفته توسط جزفیک و همکاران [۱۷] انجام شد. مدل آشفستگی یک بعدی برای انتشار آزادانه‌ی شعله‌های متان/هوای پیش مخلوط شده انجام و نتایج با شبیه‌سازی عددی مستقیم مقایسه شد. هر دو شبیه‌سازی مدل آشفستگی یک بعدی و شبیه‌سازی عددی مستقیم از یک مکانیزم شیمیایی ۲۱ گونه‌ای برای احتراق متان

هدف اصلی در بیشتر تحقیقات اخیر در زمینه‌ی احتراق، شیمی کاربردی و صنعتی کمک به حفاظت از محیط زیست است. طراحی سازگار با محیط زیست و کنترل فرایندهای احتراقی/شیمیایی به این معنی است که آلاینده‌های کمتری تولید شود [۱ و ۲]. انتشار آلاینده‌ها تا حد زیادی به پارامترهای مؤثر در احتراق بستگی دارد [۳ و ۴]. برای دستیابی به این موضوع، دانشی بسیار دقیق از فرایندهای شیمیایی مورد نیاز است. جامع‌ترین اطلاعات وقتی به دست می‌آید که فرایند توسط یک مکانیزم واکنش دقیق توصیف شود. چنین مکانیزم‌های واکنشی برای بسیاری از فرایندهای مهم و وابسته به دما و فشار در دسترس هستند. مکانیزم واکنش دقیق با استفاده از تمام اطلاعات تجربی موجود، ایجاد و تایید می‌شود [۵]. مدل‌های احتراق به مکانیزم‌هایی نیاز دارند که ممکن است صدها گونه و هزاران واکنش را در بر گیرد. یکی از دلایل این که مکانیزم‌های واکنش با این تعداد بالای گونه و واکنش طراحی می‌شوند این است که پدید آورندگان چنین مکانیزم‌هایی می‌خواهند این مکانیزم‌ها دارای درجه‌ی اعتماد بالایی بوده و مایلند که حتی گونه‌هایی که اهمیت آن‌ها کم است یا میزان اهمیت آن‌ها مشخص نیست را در بر گیرد.

برای صرفه جویی در وقت و هزینه نیاز است تا مکانیزم واکنش به یک مدل محاسباتی کوچک‌تر که تقریباً معادل مکانیزم واکنشی بزرگ اولیه باشد [۶]، کاهش یابد.

اولین روش کلی سیستماتیک برای کاهش گونه‌ها توسط تورانی [۷] پیشنهاد شد و چندین روش دیگر برای این موضوع نیز بنا شد [۸-۱۰]. نقطه‌ی شروع همه‌ی روش‌های کاهش گونه‌ها این است که اهمیت گونه‌ها معمولاً یکسان نیست. هدف شبیه‌سازی، ایجاد دوباره‌ی منحنی‌های غلظت گونه‌های مهم و یا برخی ویژگی‌های مهم آن‌ها است. در مدل‌سازی احتراق، زمان تأخیر اشتعال و سرعت شعله، ویژگی‌هایی هستند که اغلب در شبیه‌سازی‌ها بررسی می‌شوند. روش‌های کاهش گونه‌ها، گونه‌های اضافی، با همه‌ی واکنش‌هایشان، که می‌توانند از مکانیزم حذف شوند را به طریقی که انحراف نتایج شبیه‌سازی برای گونه‌ها و ویژگی‌های مهم، از مکانیزم کلی کم باشد، تشخیص می‌دهند.

مدل‌های ساده‌ی سینتیک زیادی برای متان وجود دارد. با این حال، تمام مدل‌های کاهش یافته برای یک هدف خاص و

<sup>2</sup> Direct numerical simulation<sup>1</sup> One-dimensional turbulence model

لیبراتورری و همکاران [۲۱] به ارائه‌ی یک الگوریتم بهینه‌سازی برای مکانیزمی جدید بر اساس تئوری محاسباتی اختلال نامنظم<sup>۳</sup> پرداختند. آن‌ها به کمک این روش یک مکانیزم ۱۶ گونه‌ای برای احتراق مخلوط‌های متان/اکسیژن در فشار بالا، که نمونه‌ای از شرایط عملکرد موتورهای موشک مایع است، ارائه کردند. اگر چه توانایی پیش‌بینی مکانیزم ۱۶ گونه‌ای در مورد زمان تأخیر اشتعال در مقایسه با طرح سینتیکی کلی در ابتدا به اندازه‌ی کافی نبود، اما نتایج آن‌ها قابل قبول است.

یک مکانیزم واکنش شیمیایی با استفاده از روش ردیابی عنصر نیتروژن برای احتراق آمونیاک به منظور به دست آوردن ویژگی‌های تشکیل اکسیدهای نیتریک سوخت تحت احتراق همزمان شعله‌های آمونیاک/متان/هوا توسط ساکو و همکاران [۲۲] پیشنهاد شد. اثرات کسر مولی آمونیاک، نرخ کرنش جریان و دمای پیش‌گرم اکسیدکننده بر ویژگی‌های انتشار اکسیدهای نیتریک در احتراق همزمان شعله‌ی آمونیاک/متان/هوا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که شاخص انتشار اکسید نیتریک سوخت اندکی افزایش یافت. این در حالی است که اکسید نیتریک اکسیدکننده با افزایش محتوای آمونیاک در سوخت کاهش یافت.

ترکیب آمونیاک با متان، به عنوان یک استراتژی مناسب برای بهبود سرعت سوختن آرام آمونیاک معرفی شده است. در تحقیقی ژائو و همکاران [۲۳] مکانیزمی را برای احتراق متان/آمونیاک شامل ۳۱ گونه و ۱۳۱ واکنش شیمیایی پیشنهاد کردند. آن‌ها انتشار CO و NO همراه با توان الکتریکی خروجی و بهره‌وری انرژی یک سیستم فوتوولتائیک میکرو حرارتی را بررسی کردند. نتایج نشان داد که تغییر مواد ریز احتراق اثرات کمی بر توان الکتریکی خروجی، انتشار NO و کارایی انرژی دارد. پی‌یرو و همکاران [۲۴] زمان تاخیر اشتعال گاز طبیعی را در فشارها و دمایی معادل شرایط محفظه رانش موشک بررسی کردند. هیدروکربن‌های مرتبه بالاتر  $C_2H_6$ ،  $C_3H_8$ ،  $C_4H_{10}$  و  $iC_4H_{10}$  در مخلوط‌ها برای نشان دادن ناخالصی‌های واکنشی که به طور طبیعی در گاز طبیعی خام یافت می‌شوند، در نظر گرفته شد. آزمایش‌ها در یک لوله‌ی شوک فشار بالا و مقایسه با مخلوط اکسی متان برای نشان دادن اثرات ناخالصی بر ویژگی‌های اشتعال انجام شد. نتایج آن‌ها درک بهتری از احتراق گاز طبیعی در فشارهای بالا ارائه می‌کند و مدل‌های سینتیکی شیمیایی را بهبود می‌بخشد. اما نکته‌ی قابل توجه این است که نتایج این تحقیق در بازه‌ی مشخصی از فشار و دما ارائه شده است.

استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که مدل آشفته‌ی یک بعدی مطابقت کمی و کیفی خوبی با داده‌های شبیه‌سازی عددی مستقیم برای اکثر ویژگی‌های شعله دارد. همچنین نتایج این تحقیق نشان داد که مدل آشفته‌ی یک بعدی می‌تواند در کاهش مکانیزم‌های واکنش شیمیایی که در شبیه‌سازی‌های احتراقی زیادی مورد نیاز است، مفید باشد.

در ادامه‌ی تحقیق قبلی [۱۷]، سو و همکاران [۱۸] یک مکانیزم واکنش ۱۲ گونه‌ای کاهش یافته برای مدل سازی شعله‌های متان آشفته با سرعت بالا پیشنهاد دادند. کاهش مکانیزم از طریق نظریه‌ی گراف رابطه‌ی مستقیم<sup>۱</sup> و الگوریتم‌های تحلیل حساسیت<sup>۲</sup> تولید شد. آن‌ها به بررسی ویژگی‌های احتراق از جمله زمان تأخیر اشتعال، سرعت شعله‌ی آرام و زمان خاموشی/اشتعال در یک راکتور کاملاً آمیخته پرداختند. اگر چه مدل کاهش یافته‌ی ارائه شده در تحقیق آن‌ها از دقت خوبی برخوردار است، اما در محدوده‌ی دما و فشار خاصی کاربرد دارد. لیبراتورری و همکاران [۱۹] برای تجزیه و تحلیل ترکیبات پیشران موشک متان/اکسیژن به ارائه‌ی مکانیزم واکنش شیمیایی کاهش یافته پرداختند. آن‌ها معتقدند که اگر چه چندین مکانیزم شیمیایی دقیق برای اکسیداسیون متان در هوا وجود دارد، اما بیشتر آن‌ها مسیرهای واکنش احتراق متان/اکسیژن با فشار بالا را که نمونه‌ای از موتورهای موشک مایع است، باز تولید نمی‌کنند. علاوه بر این هنگامی که شبیه‌سازی‌های دینامیک سیالات محاسباتی در مقیاس بزرگ انجام می‌شوند، طرح‌های واکنش دقیق از نظر محاسباتی زمان زیادی را هزینه می‌کنند. نتایج آن‌ها نشان داد که مکانیزم پیشنهادی در محدوده‌ی مشخصی از دما و فشار دقت خوبی دارد.

چالش‌های موجود در استفاده از آمونیاک به عنوان سوخت بدون  $CO_2$  به وسیله‌ی ژائو و همکاران [۲۰] بررسی گردید. از نظر آن‌ها معایب آمونیاک عبارتند از سرعت سوختن پایین و انتشار اکسید نیتروژن. بنابراین برای افزایش اشتعال آمونیاک، هیدروژن به سوخت اضافه کردند. آن‌ها یک مکانیزم واکنش شیمیایی کاهش یافته متشکل از ۴۴ واکنش و ۱۹ گونه‌ی خاص پیشنهاد دادند. سپس به مقایسه‌ی نتایج با داده‌های تجربی پرداختند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که سرعت ورودی بالاتر عملکرد حرارتی را افزایش می‌دهد و ماکزیمم انتشار NO را بهینه می‌کند. همچنین احتراق با سوخت غنی انتشار NO را کاهش می‌دهد.

<sup>3</sup> Computational singular perturbation theory<sup>1</sup> Directed relation graph theory<sup>2</sup> DRG-aided sensitivity analysis algorithm

که در آن  $P$  فشار است. معادله‌ی مومنتم شعاعی به صورت زیر است:

$$H - 2 \frac{d}{dx} \left( \frac{FG}{\rho} \right) + \frac{3G^2}{\rho} + \frac{d}{dx} \left[ \mu \frac{d}{dx} \left( \frac{G}{\rho} \right) \right] = 0 \quad (5)$$

که در آن  $\mu$  لزجت دینامیکی است. معادلات انرژی و بقای گونه‌ها نیز به شکل زیر می‌باشند:

$$\rho u \frac{dT}{dx} - \frac{1}{C_p} \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{\rho}{C_p} \sum_k C_{pk} Y_k V_k \frac{dT}{dx} + \frac{1}{C_p} \sum_k h_k \dot{\omega}_k = 0 \quad (6)$$

$$\rho u \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) - \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (7)$$

که در آن  $T$ ،  $C_p$ ،  $\lambda$ ،  $C_{pk}$ ،  $Y_k$ ،  $V_k$ ،  $h_k$ ،  $\dot{\omega}_k$  و  $W_k$  به ترتیب دما، ظرفیت گرمایی ویژه فشار ثابت، هدایت حرارتی، ظرفیت گرمایی ویژه فشار ثابت گونه‌ی  $k$  ام، کسر جرمی گونه‌ی  $k$  ام، سرعت نفوذی گونه‌ی  $k$  ام، آنتالپی گونه‌ی  $k$  ام، نرخ تولید یا مصرف گونه‌ی  $k$  ام و وزن مولکولی گونه‌ی  $k$  ام می‌باشد.

حل معادلات با استفاده از OPPDIF<sup>۳</sup> [۲۶] که یک کد عددی به زبان فرترن است، انجام پذیرفت. انفصال معادلات دیفرانسیلی به روش‌های شناخته شده صورت می‌گیرد. جمله‌ی نفوذ به کمک روش تفاضل مرکزی با خطای مرتبه‌ی دو در فاصله‌ی مش‌بندی منفصل می‌گردد. برای ایجاد همگرایی بیشتر در انفصال جمله جابجایی از روش بالا دست<sup>۴</sup> که قادر به تشخیص جهت جریان است، استفاده می‌شود. به عنوان مثال اگر  $u_i > 0$  باشد، ترم جابجایی در معادله‌ی انرژی به صورت زیر منفصل می‌شود:

$$\rho u \frac{dT}{dx} \approx \rho_i u_j \frac{T_j - T_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} \quad (8)$$

خطای برشی این تقریب در فاصله‌ی مش‌بندی از مرتبه‌ی یک می‌باشد که باعث نفوذ مصنوعی<sup>۴</sup> می‌شود، اما از ایجاد نوسانات در طول حل روی یک شبکه‌ی درشت، جلوگیری می‌کند. معادلات منفصل شده به کمک حلگر دو نقطه‌ای<sup>۵</sup> حل می‌شود. حلگر دو نقطه‌ای از روش نیوتن برای حل معادلات پایدار استفاده می‌کند و هنگامی که تکرار نیوتن، همگرا نمی‌شود از انتگرال‌گیری زمانی استفاده می‌کند. معیار همگرایی به منظور رسیدن مقادیر باقی‌مانده‌ها به کمتر از  $10^{-5}$  می‌باشد.

بنابراین با مطالعه‌ی تحقیقات پیشین درمی‌یابیم که مکانیزم‌های ارائه شده در محدوده‌ی دما و فشار خاصی پاسخگوی شبیه‌سازی فرایندهای احتراقی هستند. همچنین با توجه به اهمیت اکسیداسیون متان در شبیه‌سازی فرایندهای احتراقی، نیاز است تا یک مکانیزم کاهش یافته‌ی مناسب که در محدوده‌ی گسترده‌ای از دما و فشار کاربرد داشته باشد، ارائه گردد. از این رو در پژوهش حاضر یک مکانیزم کاهش‌ی جدید برای اکسیداسیون متان به روش آنالیز حساسیت و آنالیز جریان واکنش احتراق ارائه گردید. مکانیزم کلی برای متان (DMFM)<sup>۱</sup> که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است دارای ۱۳۵۹ واکنش و ۲۳۰ گونه از ۶ عنصر می‌باشد.

برای شبیه‌سازی احتراق متان از مدل شعله‌ی نفوذی جریان مخالف در نرم‌افزار شبیه‌ساز احتراق کمکین استفاده گردید. پس از انجام شبیه‌سازی، آنالیز حساسیت و آنالیز جریان واکنش در مدل شعله‌ی نفوذی انجام گردید. در پایان نتایج شبیه‌سازی با نتایج عددی و آزمایشگاهی سایر محققان و نیز نتایج مقایسه‌ای بین مکانیزم کلی و مکانیزم کاهش یافته‌ی پیشنهادی ارائه شد.

## ۲- معادلات حاکم

به طور خلاصه معادلات حاکم برای شعله‌ی نفوذی به صورت زیر است [۲۵]. معادله‌ی بقای جرم:

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho v r) = 0 \quad (1)$$

که در آن  $u$  و  $v$  مولفه‌های سرعت شعاعی و محوری بوده و  $\rho$  چگالی است. بنا بر فرضیه‌ی ون کارمان که در آن  $\frac{v}{r}$  و سایر متغیرها بایستی فقط تابعی از  $x$  باشند، داریم:

$$G(x) = -\frac{\rho v}{r}, \quad F(x) = \frac{\rho u}{2} \quad (2)$$

با جایگذاری  $F$  و  $G$  در معادله‌ی پیوستگی و ساده‌سازی داریم:

$$G(x) = \frac{dF(x)}{dx} \quad (3)$$

معادله‌ی مومنتم شعاعی با مقدار ویژه‌ی زیر ارضا می‌شود:

$$H = \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial r} = \text{const} \quad (4)$$

<sup>3</sup> Upwind

<sup>4</sup> Artificial diffusion

<sup>5</sup> Twopnt (two-point boundary value solver)

<sup>1</sup> Detailed mechanism for methane

<sup>2</sup> Opposed-flow diffusion flames

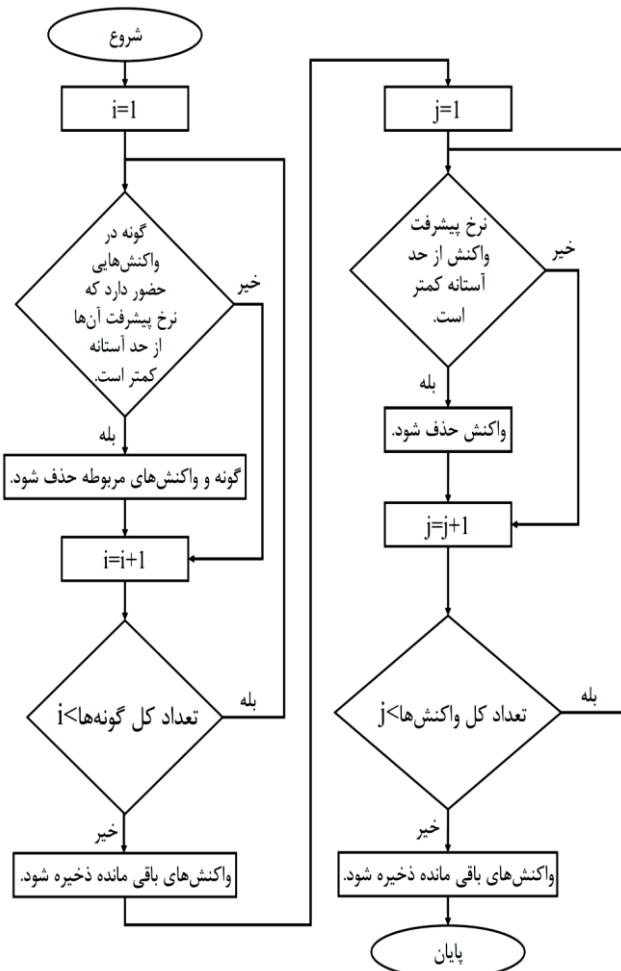
## ۲-۱- آنالیز حساسیت و آنالیز جریان واکنش

مقادیر متغیر وابسته نرمالیزه شوند (مثلاً ماکزیمم مقدار روی زمان حل یا ماکزیمم مقدار روی منحنی مکان). بنابراین می توان از رابطه‌ی زیر استفاده کرد:

$$E_{i,r}^{Norm} = \frac{k_r}{X_i^{max}} \frac{\partial X_i}{\partial k_r} \quad (13)$$

که  $X_i^{max}$  ماکزیمم کسر مولی گونه در حوزه‌ی مورد مطالعه است. این نرمالیزه کردن از بزرگ شدن ضرایب حساسیت در حوزه‌ی حل جلوگیری می کند.

برای به دست آوردن یک مکانیزم کاهشی جدید باید جداول حساسیت همه‌ی گونه‌های حاضر در مکانیزم احتراق بررسی شده و واکنش‌هایی که در ارتباط با همه‌ی گونه‌ها دارای حساسیت پایینی هستند، حذف شوند. همچنین با استفاده از آنالیز جریان واکنش تعدادی از واکنش‌ها حذف می شود، به این صورت که واکنشی که سهم کمی در تولید گونه‌ها دارد یا شدت آن از حد خاصی کمتر است، حذف می گردد. شکل (۱) فلوجارت الگوریتم ساده‌سازی شده‌ی کاهش مکانیزم که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است را نشان می دهد.



شکل ۱ فلوجارت الگوریتم کاهش مکانیزم متان در پژوهش حاضر

قوانین شدت برای یک مکانیزم واکنش شامل  $R$  واکنش از  $S$  گونه می تواند به صورت یک سیستم معادلات دیفرانسیلی مرتبه اول معمولی نوشته شود [۲۷]:

$$\frac{dc_i}{dt} = F_i(c_i; k_r) \quad , \quad i=1,2,\dots,S \quad , \quad r=1,2,\dots,R$$

$$c_i(t=t_0) = c_i^0 \quad (9)$$

که زمان ( $t$ ) متغیر مستقل و غلظت‌های  $c_i$  گونه‌های  $i$  متغیرهای وابسته و  $k_r$  پارامترهای سیستم هستند. به شرایط اولیه در زمان  $t_0$  اشاره دارد. حل سیستم معادلات دیفرانسیلی (۹) به شرایط اولیه و همچنین پارامترهای سیستم وابسته است.

تغییر در ضرایب شدت تعداد کمی از واکنش‌ها تاثیر قابل توجهی بر خروجی سیستم دارد. این تعداد کم، مراحل تعیین کننده‌ی شدت یا مراحل محدودکننده‌ی شدت هستند. وابستگی حل  $c_i$  به پارامترهای  $k_r$  حساسیت نامیده می شود. حساسیت مطلق و نرمالیزه شده به صورت زیر تعریف می شوند:

$$E_{i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \quad , \quad E_{i,r}^{Norm} = \frac{k_r}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_r} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_r} \quad (10)$$

که در آن ضرایب حساسیت هستند.

حساسیت نسبی نسبت به یک واکنش سریع، بعد از زمان کوتاهی به صفر میل می کند، در حالی که نسبت به یک واکنش کند در طول واکنش مقدار بالایی دارد. در نتیجه آنالیز حساسیت نشان می دهد که غلظت محصول، حساسیت نسبی بالایی نسبت به واکنش‌های کند (محدودکننده‌ی سرعت) و حساسیت نسبی کمی نسبت به واکنش‌های سریع (که محدودکننده‌ی سرعت نیستند) دارد. بنابراین آنالیز حساسیت که مراحل محدودکننده-ی شدت واکنش را مشخص می کند، یک ابزار با ارزش برای درک عمیق مکانیزم‌های واکنش پیچیده است. رابطه‌ی (۱۰) می تواند بر اساس کسر جرمی بیان شود:

$$\frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_r} = \frac{k_r}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial k_r} \quad (11)$$

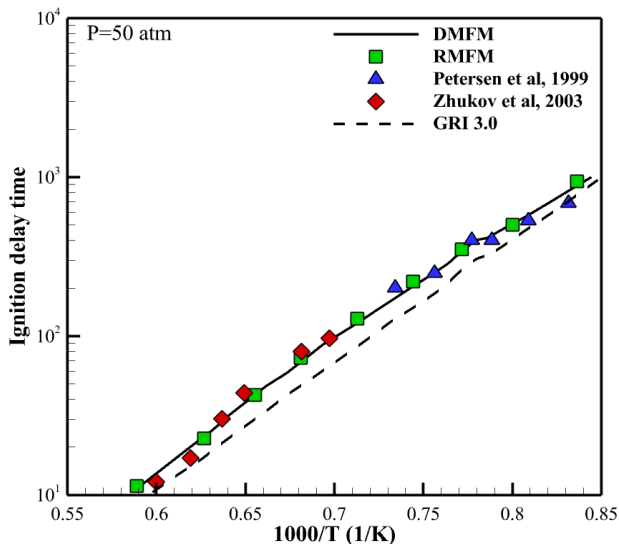
و همچنین به صورت کسر مولی داریم:

$$\frac{k_r}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial k_r} = \frac{k_r}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial k_r} - k_r \bar{W} \sum_{j=1}^S \frac{1}{W_j} \frac{\partial Y_j}{\partial k_r} \quad (12)$$

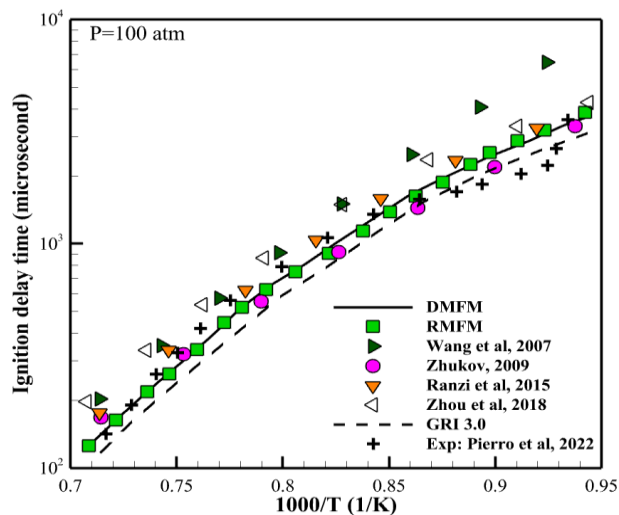
که در آن  $X_i$  ها کسرهای مولی فاز گاز،  $W_j$  ها وزن مولکولی گونه‌ها و  $\bar{W}$  وزن مولکولی متوسط ترکیب فاز گاز است. در بعضی موارد مفید است که ضرایب حساسیت به وسیله‌ی ماکزیمم

## ۳- نتایج

منجر به تولید رادیکال‌های فعال H و OH می‌شود افزایش یافته و در نتیجه مقدار این رادیکال‌ها افزایش می‌یابد. نتیجه آن است که سوخت بیشتر تحت تاثیر رادیکال‌های فعال H و OH قرار گرفته و می‌تواند نفوذ بیشتری در سمت اکسیدکننده داشته باشد. بنابراین احتراق با شدت بیشتری انجام شده و زمان تأخیر اشتعال کاهش می‌یابد.



شکل ۲ مقایسه نتایج زمان تأخیر اشتعال در راکتور همگن برای دو مکانیزم DMFM و RMFM



شکل ۳ مقایسه نتایج زمان تأخیر اشتعال در راکتور همگن برای دو مکانیزم DMFM و RMFM

شکل (۴) نیز مقایسه‌ی نتایج زمان تأخیر اشتعال در راکتور همگن برای دو مکانیزم کلی و مکانیزم کاهش‌ی پیشنهادی پژوهش حاضر در فشار ۶۰ اتمسفر را نشان می‌دهد.

مکانیزم کاهش‌ی جدید که مکانیزم کاهش یافته برای متان (RMFM) نامیده می‌شود، دارای ۱۲۳ واکنش و ۳۳ گونه از ۶ عنصر است. در ابتدا برای بررسی اعتبار و دقت نتایج مکانیزم کاهش یافته، به بررسی نتایج پارامتر کلیدی زمان تأخیر اشتعال محاسبه شده با دو مکانیزم کلی و پیشنهادی و مقایسه‌ی آن با نتایج عددی و آزمایشگاهی سایر محققان پرداخته می‌شود. سپس نتایج احتراق متان با استفاده از مکانیزم‌های کلی و پیشنهادی در مدل جریان مخالف نفوذی ارائه می‌گردد.

شکل‌های (۲) و (۳) مقایسه‌ی نتایج زمان تأخیر اشتعال در راکتور همگن برای دو مکانیزم کلی و مکانیزم پیشنهادی پژوهش حاضر را در فشارهای ۵۰ و ۱۰۰ اتمسفر نشان می‌دهد. نتایج شکل (۲) با نتایج عددی مراجع [۱۱ و ۱۲] و همچنین مکانیزم GRI 3.0 مقایسه شده است. نتایج شکل (۳) نیز با نتایج عددی مراجع [۲۸] تا [۳۱]، مکانیزم GRI 3.0 و همچنین نتایج آزمایشگاهی مرجع [۲۴] مقایسه شده است.

نتایج عددی پژوهش حاضر و سایر محققان در شکل‌های (۲) و (۳) با دقت خوبی با هم مطابقت دارند. اما نکته‌ی قابل توجه این است که مکانیزم‌های پیشنهادی ارائه شده‌ی محققان تنها در محدوده‌ی خاصی از دما، مناسب شبیه‌سازی فرایندهای احتراقی می‌باشند. اما مکانیزم RMFM در محدوده‌ی وسیعی از دما پاسخگوی شبیه‌سازی فرایندهای احتراقی خواهد بود.

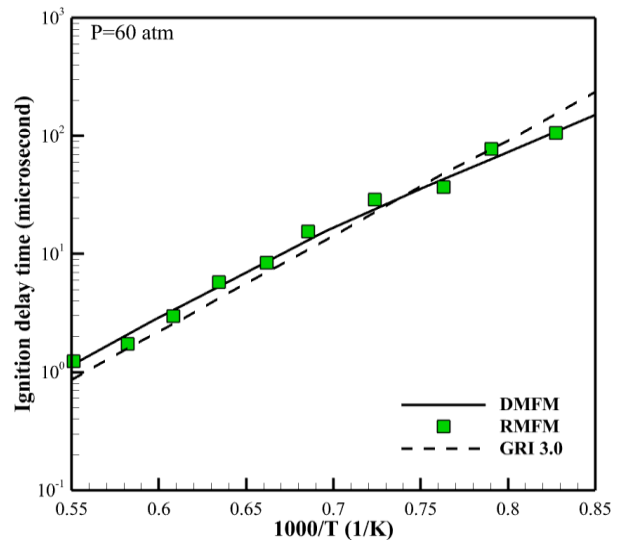
نتایج عددی پژوهش حاضر مطابقت خوبی با نتایج آزمایشگاهی مرجع [۲۴] نیز دارد. در هر دو شکل (۲) و (۳) منحنی زمان تأخیر اشتعال پیش‌بینی شده با استفاده از مکانیزم DMFM و مکانیزم RMFM با دقت بسیار خوبی بر هم منطبق می‌باشد. در این دو شکل مکانیزم GRI 3.0 مقدار زمان تأخیر اشتعال کمتری را نسبت به سایر تحقیقات پیش‌بینی می‌کند. تنها در بازه‌ی  $0.86 < 1000/T < 0.97$  در شکل (۳) مکانیزم GRI 3.0 مقدار زمان تأخیر اشتعال بیشتری را نسبت به نتایج آزمایشگاهی پیش‌بینی می‌کند که می‌تواند به دلیل شرایط آزمایشگاهی و اندازه‌گیری باشد.

آنچه که در شکل‌های (۲) و (۳) به وضوح مشاهده می‌شود، کاهش زمان تأخیر اشتعال با افزایش دمای اولیه است. می‌دانیم که افزایش دمای اولیه باعث افزایش شدت واکنش‌های اولیه و در نتیجه افزایش شدت واکنش کلی می‌گردد. از طرفی با افزایش دما، واکنش‌های شکست بین زنجیره‌های اتم‌های سوخت که

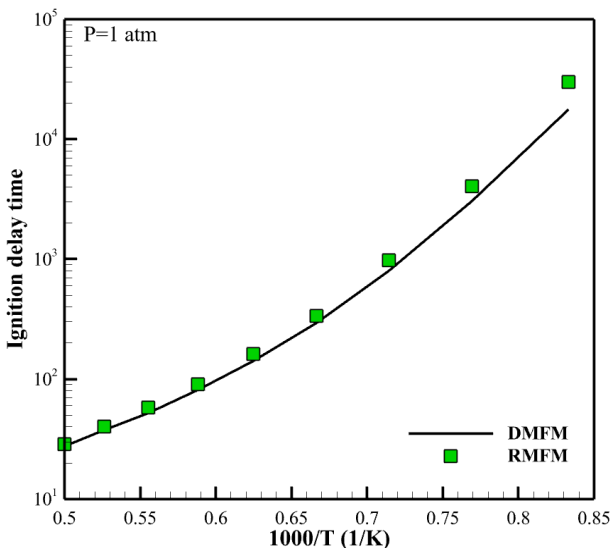
<sup>1</sup> Reduced mechanism for methane

برابر  $300\text{ K}$  است. این دما، دمای اولیه ورودی سوخت و اکسید-کننده در شبیه‌سازی احتراق جریان مخالف متان می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با نزدیک شدن به ناحیه‌ی شکل‌گیری شعله یعنی  $x=1\text{ cm}$ ، دما افزایش یافته و تقریباً در میانه‌ی محور  $X$  به حداکثر خود یعنی حدود  $2000\text{ K}$  می‌رسد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، نتایج با دقت بسیار خوبی بر هم منطبق هستند و نشان دهنده‌ی آن است که می‌توان با اطمینان از مکانیزم RMFM در شبیه‌سازی فرایندهای احتراقی استفاده نمود.

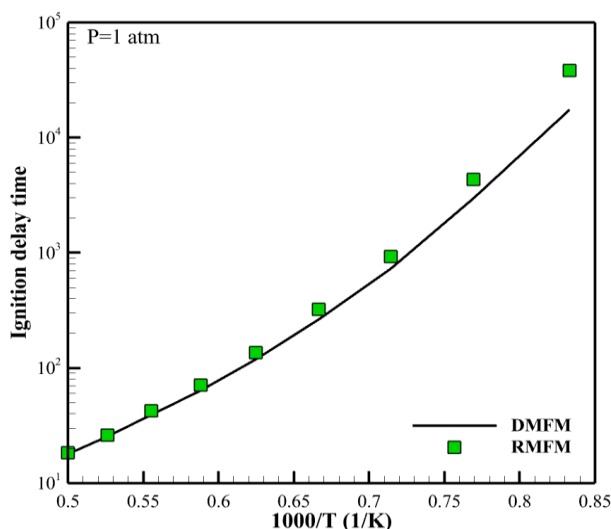
شکل‌های (۸) و (۹) منحنی‌های کسر مولی گونه‌های  $\text{CH}_4$ ،  $\text{N}_2$ ،  $\text{CO}$ ،  $\text{CO}_2$  و  $\text{O}_2$  را نشان می‌دهد.  $\text{CH}_4$  مهم‌ترین گونه‌ی سوخت مورد استفاده در احتراق پژوهش حاضر است.



شکل ۴ مقایسه نتایج زمان تأخیر اشتعال در راکتور همگن برای دو مکانیزم DMFM و RMFM



شکل ۵ مقایسه نتایج زمان تأخیر اشتعال در راکتور همگن برای دو مکانیزم DMFM و RMFM بر اساس ماکزیمم کسر مولی OH



شکل ۶ مقایسه نتایج زمان تأخیر اشتعال در راکتور همگن برای دو مکانیزم DMFM و RMFM بر اساس ماکزیمم شیب منحنی دما

همانطور که مشاهده می‌شود در این شکل نیز تطابق بسیار خوبی میان نتایج دو مکانیزم کلی و پیشنهادی وجود دارد که نشان دهنده‌ی دقت بالای مکانیزم پیشنهادی پژوهش حاضر است. در این شکل نتایج مکانیزم GRI 3.0 نیز با نتایج پژوهش حاضر مطابقت نسبتاً خوبی دارد.

در ادامه، نتایج شعله‌ی جریان مخالف نفوذی با استفاده از دو مکانیزم DMFM و RMFM ارائه می‌گردد. شکل‌های (۵) و (۶) مقایسه‌ی زمان تأخیر اشتعال برای دو مکانیزم DMFM و RMFM در فشار ۱ اتمسفر را نشان می‌دهند. زمان تأخیر اشتعال در شکل (۵) بر اساس ماکزیمم کسر مولی گونه‌ی OH و در شکل (۶) بر اساس ماکزیمم شیب منحنی دما به دست آمده است. همانطور که انتظار می‌رود زمان تأخیر اشتعال برای هر دو مکانیزم با افزایش دمای اولیه کاهش می‌یابد. بررسی نمودارهای حاصل از هر دو تعریف برای زمان تأخیر اشتعال نشان می‌دهد که در دماهای اولیه‌ی کم، مکانیزم RMFM تأخیر زمانی اشتعال را بیشتر از مکانیزم DMFM پیش‌بینی می‌کند و مقدار کمی اختلاف بین مقادیر زمان تأخیر اشتعال وجود دارد. با افزایش دما این اختلاف کم و کمتر می‌شود.

بازه‌ی فشار در نتایج شکل‌های (۲) تا (۶) از ۱ تا ۱۰۰ اتمسفر است. بنابراین مکانیزم پیشنهادی پژوهش حاضر قادر است در محدوده‌ی گسترده‌ای از فشار و دما برای شبیه‌سازی‌های احتراقی مورد استفاده قرار بگیرد.

شکل (۷) منحنی دمای بدست آمده با دو مکانیزم DMFM و RMFM در مدل احتراقی شعله‌ی جریان مخالف نفوذی را نشان می‌دهند. فشار ۱ اتمسفر و دما در  $x=0\text{ cm}$  و  $x=2\text{ cm}$

همانطور که در شکل (۸) مشاهده می‌گردد مقدار کسر مولی این گونه در  $x=0\text{ cm}$  در حداکثر مقدار خود یعنی  $0.95$  است. اما با نزدیک شدن به ناحیه‌ی احتراق یعنی  $x=1\text{ cm}$ ، رفته رفته مقدار کسر مولی این گونه کاهش یافته و به مقدار حداقل خود یعنی حدود صفر در سمت اکسیدکننده ( $x=2\text{ cm}$ ) می‌رسد. گونه‌های  $\text{O}_2$  و  $\text{N}_2$  نیز مهم‌ترین گونه‌های حاضر در اکسید-کننده هستند که از مقدار اولیه‌ی خود، در ناحیه‌ی شعله مصرف شده و به مقدار حداقل خود در سمت سوخت می‌رسند.

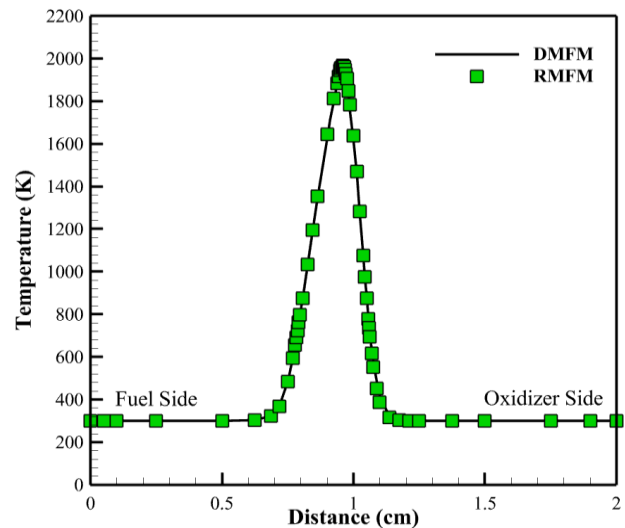
گونه‌ی  $\text{CO}_2$  به عنوان محصول عمده‌ی احتراق متان از گونه‌های مهم به شمار می‌رود. همانطور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، مقدار این گونه در  $x=2\text{ cm}$  یعنی سمت نازل اکسید-کننده صفر است و مقدار آن نیز در  $x=0\text{ cm}$  یعنی سمت نازل سوخت در حدود کمتر از  $0.1$  است. اما با نزدیک شدن به ناحیه‌ی احتراق یعنی  $x=1\text{ cm}$ ، رفته رفته مقدار کسر مولی  $\text{CO}_2$  افزایش یافته و به مقدار ماکزیمم خود یعنی حدود  $0.7$  می‌رسد. مقادیر بالای کسر مولی  $\text{CO}_2$  نشان از احتراق کامل سوخت دارد. مقدار گونه‌ی  $\text{CO}$  در سمت سوخت و اکسیدکننده صفر است. به عبارتی این گونه نه در سوخت و نه در اکسیدکننده وجود ندارد و پس از شروع احتراق شروع به تولید می‌کند. این گونه در نزدیکی  $x=1\text{ cm}$  به حداکثر مقدار خود یعنی  $0.46$  می‌رسد.

همانطور که در شکل‌های (۸) و (۹) مشاهده می‌شود، منحنی‌های بدست آمده از دو مکانیزم DMFM و RMFM با دقت خوبی بر هم منطبق هستند. مقایسه‌ی نتایج در نمودارهای مختلف ارائه شده در پژوهش حاضر، حداکثر خطای نسبی میان مکانیزم‌های DMFM و RMFM را در حدود  $0.7$  درصد نشان می‌دهد. بنابراین مکانیزم پیشنهادی توانایی بالایی در شبیه‌سازی احتراق متان در فرایندهای احتراقی را دارد و می‌توان با اطمینان از این مکانیزم در پژوهش‌های بعدی استفاده نمود.

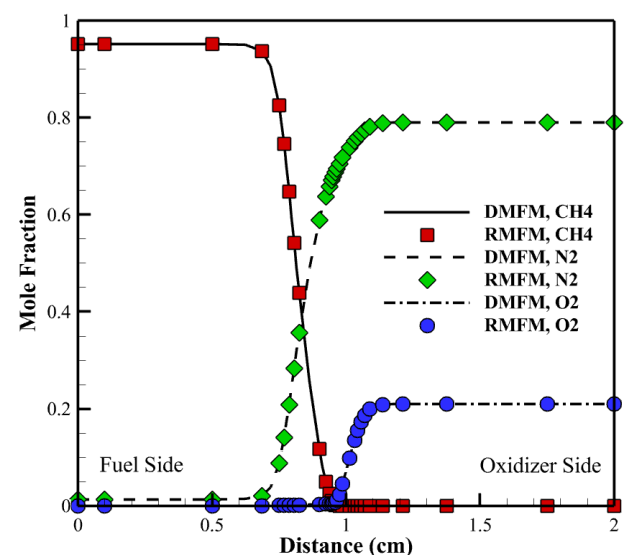
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش یک مکانیزم کاهش یافته برای اکسیداسیون متان ارائه گردید. این مکانیزم با استفاده از آنالیز حساسیت و آنالیز جریان واکنش، از طریق الگوریتم حذف گونه‌های کم اهمیت و حذف واکنش‌های با نرخ پیشرفت پایین، از مکانیزم اصلی کاهش یافت. بررسی نتایج نشان می‌دهد که:

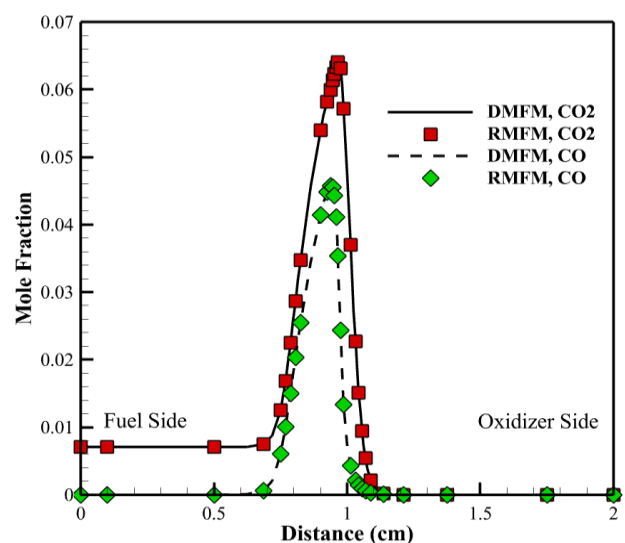
۱- مکانیزم پیشنهادی این پژوهش، که نسبت به مکانیزم اصلی کاهش بسیار چشمگیری در تعداد گونه‌ها و واکنش‌ها دارد، با نتایج آزمایشگاهی و عددی سایر محققان و همچنین نتایج



شکل ۷ منحنی‌های دما بر حسب فاصله با استفاده از دو مکانیزم DMFM و RMFM



شکل ۸ منحنی کسر مولی گونه‌های  $\text{CH}_4$ ،  $\text{N}_2$  و  $\text{O}_2$  بر حسب فاصله با استفاده از دو مکانیزم DMFM و RMFM



شکل ۹ منحنی کسر مولی گونه‌های  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$  بر حسب فاصله با استفاده از دو مکانیزم DMFM و RMFM

Diffusion Flames on the Emission of Environmental Pollutants," *Journal of Mechanical Engineering*, vol 33, No. 6, pp. 25-34, 2024, [In Persian], doi: 10.30506/mmep.2024.2025565.2166.

[2] J. Khadem and A. Asadi, "Numerical Study on Counterflow Diffusion Flames of Natural Gas with CO<sub>2</sub> Dilution," *Fuel and Combustion*, Vol. 4, No. 2, 2011, [In Persian], doi: [https://www.jfnc.ir/article\\_46151.html?lang=fa](https://www.jfnc.ir/article_46151.html?lang=fa).

[3] A. Asadi, "The Study of the Effect of Lewis Number on the Laminar Diffusion Flames," *Journal of Mechanical Engineering*, vol 33, No. 5, pp. 3-13, 2024, [In Persian], doi: [10.30506/mmep.2024.2033635.2180](https://doi.org/10.30506/mmep.2024.2033635.2180).

[4] A. Asadi and J. Khadem, "The Numerical Study of Extinction Limits and Structure of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Counterflow Diffusion Flame with Ar and He Dilution," *Journal of Applied and Computational Sciences in Mechanics*, Vol. 24, No. 2, 2013, [In Persian], doi: [10.22067/fum-mech.v24i2.27189](https://doi.org/10.22067/fum-mech.v24i2.27189).

[5] J. H. Bechtel, R. J. Blint, C. J. Dasch, and D. A. Weinberger, "Atmospheric pressure premixed hydrocarbon-air flames: Theory and experiment," *Combustion and Flame*, Vol. 42, pp. 197-213, 1981, doi: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90158-9](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90158-9).

[6] T. Löfvås, P. Amnéus, F. Mauss, and E. Mastorakos, "Comparison of automatic reduction procedures for ignition chemistry," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 29, No. 1, pp. 1387-1393, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S1540-7489\(02\)80170-5](https://doi.org/10.1016/S1540-7489(02)80170-5).

[7] T. Turanyi, "Reduction of large reaction mechanisms," *New Journal of Chemistry (1987)*, Vol. 14, No. 11, pp. 795-803, 1990, doi: <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=19678046>.

[8] 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, doi: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.182>.

[9] 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, doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.11.013>.

[10] 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, doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.020>.

مکانیزم کلی مطابقت خوبی دارد و در محدوده وسیعی از دما و فشار کاربرد دارد.

۲- نتایج مکانیزم پیشنهادی در شبیه‌سازی شعله‌ی جریان مخالف نفوذی با دقت بسیار خوبی و با خطای کمتر از ۱ درصد بر نتایج به دست آمده با مکانیزم کلی مطابقت دارد.

۳- افزایش دمای اولیه، زمان تأخیر اشتعال را کاهش می‌دهد.  
۴- با نزدیک شدن به ناحیه‌ی شکل‌گیری شعله در مدل جریان مخالف نفوذی، دما افزایش یافته و تقریباً در میانه‌ی محور X به حداکثر می‌رسد.

۵- کسر مولی CO<sub>2</sub> به عنوان محصول عمده‌ی احتراق متان، رفته رفته با نزدیک شدن به ناحیه‌ی احتراق در مدل جریان مخالف نفوذی یعنی x=۱cm، افزایش یافته و به مقدار ماکزیمم خود یعنی حدود ۰/۰۷ می‌رسد.

## ۵- فهرست علائم و اختصارات

فهرست علائم و اختصارات مورد استفاده در روابط و معادلات پژوهش حاضر به شرح زیر است:

### علائم انگلیسی

C <sub>p</sub>	ظرفیت گرمایی ویژه فشار ثابت (J/kg.K)
c <sub>i</sub>	غلظت (g/mole)
h	انتالپی (J/Kg)
k <sub>r</sub>	پارامترهای سیستم
P	فشار (Pa)
T	دما (K)
t	زمان (s)
u	مولفه سرعت شعاعی (m/s)
v	مولفه سرعت محوری (m/s)
V	سرعت نفوذی (m/s)
W	وزن مولکولی (Kg/Kmol)
$\bar{W}$	وزن مولکولی متوسط (Kg/Kmol)
X <sub>i</sub>	کسر مولی (mole/mole)
Y	کسر جرمی (kg/kg)

### علائم یونانی

ρ	چگالی (kg/m <sup>3</sup> )
μ	لزجت دینامیکی (N.s/m <sup>2</sup> )
λ	ضریب انتقال حرارت هدایتی (W/m.K)
ω	نرخ تولید یا مصرف گونه (Kmol/s.m <sup>3</sup> )

### زیرنویس‌ها

i	گونه i
k	گونه k
r	واکنش r

## ۶- مراجع

[1] A. Asadi and M. Yadegari, "The Study of the Effect of Fuel Dilution in Methane/Air Counterflow

- of Propulsion and Power*, Vol. 40, No. 2, pp. 303-319, 2024, doi: <https://doi.org/10.2514/1.B39283>.
- [20] H. Zhao, D. Zhao, and S. Becker, "Thermal performances investigation on an ammonia-fuelled heat-recirculating micro-combustor with reduced chemical mechanism," *Applied Thermal Engineering*, Vol. 236, p. 121685, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.121685>.
- [21] J. Liberatori, R. Malpica Galassi, M. Valorani, and P. P. Ciottoli, "CSP-driven optimization of a 16-species skeletal mechanism for methane ignition at high pressure," in *AIAA SciTech 2023 Forum*, 2023, p. 1101, doi: <https://doi.org/10.2514/6.2023-1101>.
- [22] N. Sako, J. Hayashi, T. Sako, H. Kawanabe, and M. Katsuki, "Nitrogen-origin-determination in NOX formation under ammonia/methane/air co-combustion using a nitrogen-tagged reaction model," *Combustion and Flame*, Vol. 259, p. 113210, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.113210>.
- [23] H. Zhao, D. Zhao, D. Sun, and B. Semlitsch, "Electrical power, energy efficiency, NO and CO emissions investigations of an ammonia/methane-fueled micro-thermal photovoltaic system with a reduced chemical reaction mechanism," *Energy*, Vol. 305, p. 132248, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.132248>.
- [24] M. Pierro, A. Laich, J. J. Urso, C. Kinney, S. Vasu, and M. A. Albright, "Ignition delay times of methane fuels at thrust chamber conditions in an ultra-high-pressure shock tube," in *AIAA SCITECH 2022 Forum*, 2022, p. 1254, doi: <https://doi.org/10.2514/6.2022-1254>.
- [25] R. Stephen, "Turns. An introduction to combustion: concepts and applications," *Mechanical Engineering Series. McGraw Hill*, p. 51, 2000, doi: [OCLC: 660161844](https://doi.org/10.2514/6.2022-1254).
- [26] A. E. Lutz, R. J. Kee, J. F. Grcar, and F. M. Rupley, "OPPDIF: A Fortran program for computing opposed-flow diffusion flames," *Sandia National Lab. (SNL-CA), Livermore, CA (United States)*, 1997, doi: <https://doi.org/10.2172/568983>.
- [27] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, and J. Warnatz, *Combustion*. Springer, 2006, doi: [10.1007/978-3-540-45363-5](https://doi.org/10.1007/978-3-540-45363-5).
- [28] H. Wang, X. You, A. V. Joshi, S. G. Davis, A. Laskin, F. Egolfopoulos, and C. K. Law, "USC Mech Version II. High-temperature combustion reaction model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> compounds," URL: [http://ignis.usc.edu/USC\\_Mech\\_II.htm](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm), 2007, doi:
- [11] E. Petersen, D. Davidson, and R. Hanson, "Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> mixtures at high pressures and intermediate temperatures," *Combustion and Flame*, Vol. 117, No. 1-2, pp. 272-290, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(98\)00111-4](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(98)00111-4).
- [12] V. P. Zhukov, V. A. Sechenov, and A. Y. Starikovskii, "Spontaneous ignition of methane-air mixtures in a wide range of pressures," *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Vol. 39, pp. 487-495, 2003, doi: [10.1023/A:1026186231905](https://doi.org/10.1023/A:1026186231905).
- [13] V. Mohammadi, S. R. Khoshbakhti, A. A. Karegar, and K. Bahlouli, "An Automatic Mechanism Reduction Process in Order to Model the Combustion in AN HCCI Engine Fueled with Natural Gas and N-Heptane," 2013, [In Persian], doi: <https://sid.ir/paper/138580/en>.
- [14] 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], doi: [10.22034/jfnc.2022.335026.1319](https://doi.org/10.22034/jfnc.2022.335026.1319).
- [15] L. Xu, Y. Chang, M. Treacy, Y. Zhou, M. Jia, and X.-S. Bai, "A skeletal chemical kinetic mechanism for ammonia/n-heptane combustion," *Fuel*, Vol. 331, p. 125830, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125830>.
- [16] Y. Wang, H. S. Han, and C. H. Sohn, "A Comparative Study of Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion of Methane/Hydrogen/Air Mixtures," *International Journal of Aeronautical and Space Sciences*, Vol. 25, No. 2, pp. 519-539, 2024, doi: [10.1007/s42405-023-00671-8](https://doi.org/10.1007/s42405-023-00671-8).
- [17] Z. Jozefik *et al.*, "Modeling of high-speed, methane-air, turbulent combustion, Part I: One-dimensional turbulence modeling with comparison to DNS," *Combustion and Flame*, Vol. 263, p. 113379, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2024.113379>.
- [18] R. Xu *et al.*, "Modeling of high-speed, methane-air, turbulent combustion, Part II: Reduced methane oxidation chemistry," *Combustion and Flame*, Vol. 263, p. 113380, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2024.113380>.
- [19] J. Liberatori, R. Malpica Galassi, D. Bianchi, F. Nasuti, M. Valorani, and P. Paolo Ciottoli, "Family of Skeletal Reaction Mechanisms for Methane-Oxygen Combustion in Rocket Propulsion," *Journal*

n-alkanes," *Combustion and flame*, Vol. 162, No. 5, pp. 1679-1691, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.11.030>.

[https://ignis.usc.edu:80/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC\\_Mech%20II.htm](https://ignis.usc.edu:80/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm).

[31] C.-W. Zhou et al., "An experimental and chemical kinetic modeling study of 1, 3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements," *Combustion and Flame*, Vol. 197, pp. 423-438, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.08.006>.

[29] V. P. Zhukov, "Kinetic model of alkane oxidation at high pressure from methane to n-heptane," *Combustion Theory and Modelling*, Vol. 13, No. 3, pp. 427-442, 2009, doi: <https://doi.org/10.1080/13647830902767302>.

[30] E. Ranzi, C. Cavallotti, A. Cuoci, A. Frassoldati, M. Pelucchi, and T. Faravelli, "New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of