ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΝΑΥΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δημιουργία μηχανισμών χημικής κινητικής μειωμένης τάξης με χρήση γενετικών αλγορίθμων

Γεώργιος Π. Κατσίκης

Εξεταστική επιτροπή:

Επιβλέπων: Λ. Καϊκτσής, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Μέλη: Ν. Κυρτάτος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Χ. Φραγκόπουλος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2013

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας τις σπουδές μου με την παρούσα διπλωματική εργασία στη Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων του Ε.Μ.Π., θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Λ. Καϊκτσή και τον Λέκτορα κ. Χρ. Παπαδόπουλο, για την ουσιαστική τους βοήθεια και καθοδήγηση. Επίσης, ευχαριστώ τον Επιστημονικό συνεργάτη του Ομοσπονδιακού Πολυτεχνείου της Ζυρίχης κ. Χ.Φρουζάκη, για την υποστήριξη και συνδρομή του σε θέματα Χημικής Κινητικής. Τέλος, ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής Καθηγητές κ.κ. Ν. Κυρτάτο και Χ. Φραγκόπουλο.

Σύνοψη

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η δημιουργία χημικών μηχανισμών μειωμένης τάξης, ενός βήματος ή δύο βημάτων, για την καύση με φλόγα προανάμιξης σε αέρα δύο σημαντικών πρότυπων καυσίμων, του υδρογόνου (H_2) και του μεθανίου (CH_4). Για τον σκοπό αυτόν, χρησιμοποιείται μονοδιάστατη προσομοίωση, σε συνδυασμό με αλγόριθμο βελτιστοποίησης βασισμένο σε γενετικούς αλγορίθμους. Συγκεκριμένα, γίνεται σύζευξη του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN με κώδικα βελτιστοποίησης. Εδώ, διαμορφώνεται ένα πολυκριτηριακό πρόβλημα βελτιστοποίησης, με αντικειμενικές συναρτήσεις την απόκλιση της στρωτής ταχύτητας φλόγας και του πάχους αυτής, σε σχέση με τις τιμές που προκύπτουν από την προσομοίωση μονοδιάστατης φλόγας προανάμιξης με χρήση λεπτομερούς χημείας. Οι μεταβλητές σχεδίασης του προβλήματος είναι οι παράμετροι της χημικής κινητικής, συγκεκριμένα οι παράμετροι της ειδικής σταθεράς (ή των ειδικών σταθερών) του απλοποιημένου μηχανισμού, καθώς και η τάξη του κάθε αντιδρώντος, στον νόμο δράσης των μαζών. Η αναπτυχθείσα μεθοδολογία εφαρμόζεται στις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Καύση υδρογόνου σε αέρα, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα $\Phi=0.6\div1.4$, με χημεία ενός βήματος.
- Καύση μεθανίου σε αέρα, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα $\Phi=0.6$, 1.0, με χημεία ενός βήματος, και δύο βημάτων.

Σε όλες τις περιπτώσεις, η διαδικασία βελτιστοποίησης συγκλίνει στο τελικό σύνολο των βέλτιστων λύσεων (μέτωπο Pareto). Στην περίπτωση της φλόγας υδρογόνου, η προκύπτουσα σύγκλιση είναι καλή για χαμηλές τιμές του Φ, με την απόκλιση από τον πλήρη μηχανισμό να αυξάνεται με αύξηση του Φ. Στην περίπτωση της φλόγας μεθανίου $\Phi=0.6$, η σύγκλιση είναι καλή, τόσο για μηχανισμό ενός βήματος, όσο και για μηχανισμό δύο βημάτων, με την ακρίβεια να είναι κατά τι υψηλότερη για τον μηχανισμό δύο βημάτων. Για στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου, η σύγκλιση είναι εξαιρετικά καλή καί για τους δύο μηχανισμούς μειωμένης τάξης που χρησιμοποιήθηκαν. Ως απόρροια της παρούσας εργασίας, προέκυψε ένα υπολογιστικό εργαλείο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία μηχανισμών χημικής κινητικής μειωμένης τάξης, με απώτερο στόχο τη χρήση αυτών σε εφαρμογές Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής.

Περιεχόμενα

Σύνοψη ii
Κεφάλαιο 1°: Εισαγωγή 1
1.1 Μοντελοποίηση και προσομοίωση της χημείας της καύσης 1
1.2 Βιβλιογραφική επισκόπηση 1
1.3 Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας 3
Κεφάλαιο 2°: Στρωτή φλόγα προανάμιξης - βασικές έννοιες 5
2.1 Χημική κινητική 5
2.2 Δομή στρωτής φλόγας προανάμιξης, ανάλυση Mallard – Le Chatellier 6
2.3 Στρωτή ταχύτητα φλόγας και πάχος φλόγας: εξάρτηση από τις συνθήκες του άκαυστου μίγματος 9
2.4 Απλοποιητικές παραδοχές για τη χημική κινητική 10
2.4.1 Παραδοχή της μόνιμης κατάστασης (steady-state assumption) 10
2.4.2 Παραδοχή της μερικής ισορροπίας (partial equilibrium assumption) 11
Κεφάλαιο 3°: Πολυκριτηριακή βελτιστοποίηση με χρήση γενετικών αλγορίθμων 13
3.1 Διατύπωση προβλήματος βελτιστοποίησης 13
3.2 Γενετικοί Αλγόριθμοι 13
Κεφάλαιο 4°: Υπολογιστικό πακέτο CHEMKIN - διατύπωση του προβλήματος βελτιστοποίησης 18
4.1 Γενική περιγραφή του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN 18
4.2 Δομή του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN 20
4.3 Διατύπωση του προβλήματος βελτιστοποίησης 20
4.3.1 Καύση υδρογόνου σε αέρα – μηχανισμός ενός βήματος 21
4.3.2 Καύση μεθανίου σε αέρα – μηχανισμός ενός βήματος 22
4.3.3 Καύση μεθανίου σε αέρα – μηχανισμός δύο βημάτων 22
4.4 Σύζευξη του πακέτου CHEMKIN με κώδικα βελτιστοποίησης. 23
Κεφάλαιο 5° : Αποτελέσματα 26
5.1 Καύση υδρογόνου σε αέρα 26
5.1.1 Προσομοίωση καύσης υδρογόνου σε αέρα με πλήρη χημεία 26
5.1.2 Προσομοίωση καύσης υδρογόνου σε αέρα με χημεία ενός βήματος 37
5.1.3 Σύγκριση αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων απλοποιημένου μηχανισμού και λεπτομερούς μηχανισμού 73
5.2 Καύση μεθανίου σε αέρα 75
5.2.1 Προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αέρα με λεπτομερή χημεία 75
5.2.2 Προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αέρα με χημεία ενός βήματος 89
5.2.3 Προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αέρα με χημεία δύο βημάτων 101
5.2.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων λεπτομερούς και απλοποιημένων μηχανισμών 113
Κεφάλαιο 6°: Συμπεράσματα - Προτάσεις 121
Πηγές 123

Κεφάλαιο 1^{ο}: Εισαγωγή

1.1 Μοντελοποίηση και προσομοίωση της χημείας της καύσης

Η διαδικασία εξέλιξης των κινητήριων θερμικών μηχανών μπορεί σήμερα να υποστηριχθεί από τη χρήση προσομοιώσεων Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής (Computational Fluid Dynamics – CFD). Οι διεργασίες της καύσης εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από τη χημεία [**19**], [**25**]. Για τον σκοπό αυτόν, είναι απαραίτητη η κατά το δυνατό ακριβέστερη μοντελοποίηση της χημείας της καύσης, με χρήση κατάλληλων μηχανισμών Χημικής Κινητικής. Για την καύση υδρογονανθράκων, η πλήρης περιγραφή της χημείας, έστω και ενός μονοσυστατικού καυσίμου, μπορεί να απαιτεί τη χρήση ενός μηχανισμού με αριθμό ενώσεων τάξης 10^3, και αριθμό στοιχειωδών αντιδράσεων τάξης 10^4 (*πλήρης μηχανισμός*). Υπολογιστικά, η χρήση ενός πλήρους μηχανισμού σε έναν κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής θα αντιστοιχούσε, ακόμα και σήμερα, σε απαγορευτικό υπολογιστικό κόστος. Έτσι, η δημιουργία μηχανισμών χημικής κινητικής μειωμένης τάξης (με μειωμένο αριθμό ενώσεων και χημικών αντιδράσεων) είναι επιβεβλημένη.

Η συνεισφορά μιας στοιχειώδους αντίδρασης στον ρυθμό παραγωγής/κατανάλωσης μιας ένωσης δίνεται από τον νόμο δράσης των μαζών, και εξαρτάται αποφασιστικά από την ειδική σταθερά της αντίδρασης. Η τελευταία παρίσταται από μια σχέση της μορφής (νόμος του Arrhenius):

$$k=aT^{n}\exp(-E_a/RT)$$

όπου k η ειδική σταθερά της αντίδρασης, T η απόλυτη θερμοκρασία και R η γενική σταθερά των αερίων. Επιπλέον, E_aείναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, και a, n κατάλληλοι συντελεστές. Συνεπώς, ένας μηχανισμός χημικής κινητικής εμπεριέχει τις τιμές των παραμέτρων E_a, a, n, για καθεμία από τις στοιχειώδεις αντιδράσεις.

Για μονοσυστατικά καύσιμα με πρακτικό ενδιαφέρον, η δομή πλήρων μηχανισμών που προτείνονται έχει συνήθως έναν ιεραρχικό χαρακτήρα, δηλ. αυτοί αποτελούνται από επιμέρους μηχανισμούς που περιγράφουν την κινητική *υποσυστημάτων* του συνολικού μίγματος, π.χ. αυτών που σχετίζονται με μόρια όπως τα H_2, O_2, CO, CO_2, κλπ, που είναι κοινά σε διεργασίες καύσης υδρογονανθράκων. Σε δεύτερο επίπεδο, μπορούν να προστεθούν υπο-μηχανισμοί για απλούς υδρογονάνθρακες όπως το CH_4, και για μεγαλύτερα μόρια υδρογονανθράκων.

Στην παρούσα εργασία, μελετάται η δημιουργία μηχανισμών μειωμένης τάξης για δύο σημαντικά πρότυπα καύσιμα, το υδρογόνο (H_2) και το μεθάνιο (CH_4), στο πλαίσιο εφαρμογών στρωτής φλόγας προανάμιξης.

1.2 Βιβλιογραφική επισκόπηση

Η βιβλιογραφία η σχετιζόμενη με τη χημεία της καύσης των υδρογονανθράκων είναι εκτενής. Πρόσφατες σημαντικές μελέτες σχετίζονται με την απλοποίηση των μηχανισμών χημικής κινητικής, κάνοντας και χρήση μεθόδων

βελτιστοποίησης. Στην παρούσα ενότητα, γίνεται αναφορά σε σημαντικές πρόσφατες σχετικές μελέτες.

Η εργασία των Heravi et al. [**11**], η οποία σχετίζεται άμεσα με το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρουσιάζει μια υπολογιστική μελέτη της στρωτής φλόγας προανάμιξης μεθανίου, με χρήση του λογισμικού CHEMKIN, το οποίο χρησιμοποιείται και στην παρούσα διπλωματική εργασία. Στην εργασία των Heravi et al. [**11**], υπολογίζεται η δομή της φλόγας, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα μεταξύ των τιμών 0,5 και 1,6, με χρήση τόσο του πλήρους μηχανισμού *GRI-Mech2.11* [**27**], όσο και ενός νέου, μειωμένης τάξης μηχανισμού. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τη μείωση του πάχους της φλόγας, με αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας του άκαυστου μίγματος. Επίσης, επιβεβαιώνουν τη μεγάλη έκταση της ζώνης της προθέρμανσης (περίπου 60% του συνολικού πάχους της φλόγας).

Στην εργασία των O' Conaire et al. [**3**], παρουσιάζεται ένας πλήρης μηχανισμός για το σύστημα H_2/O_2, και λαμβάνονται αποτελέσματα για στρωτή φλόγα προανάμιξης, σε καλή συμφωνία με πειραματικά δεδομένα, για ένα μεγάλο εύρος λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-οξυγόνου, και πίεσης και θερμοκρασίας του άκαυστου μίγματος. Παρόμοια προσέγγιση, αλλά για καύση H_2 σε αέρα, ακολουθείται στην εργασία των Marinov et al. [**15**], όπου, επιπλέον, γίνεται χρήση ενός μειωμένου μηχανισμού ενός βήματος.

Στην εργασία των Fernandez-Galisteo et al. [**8**], γίνεται χρήση ενός χημικού μηχανισμού με επτά στοιχειώδεις αντιδράσεις, για προαναμιγμένο μίγμα υδρογόνου-αέρα, με περίσσεια αέρα. Ο μηχανισμός απλοποιείται περαιτέρω για στοιχειομετρία κοντά στο κάτω όριο αναφλεξιμότητας, κάνοντας την παραδοχή της μόνιμης κατάστασης για τα ενδιάμεσα προϊόντα. Επιπλέον, γίνεται χρήση ενός μηχανισμού ενός βήματος, δηλαδή της συνολικής αντίδρασης: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. Τέλος, αναλύονται οι επιπτώσεις της παραδοχής της μόνιμης κατάστασης, και ερμηνεύεται η περιορισμένη επίδρασή της στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

Στην εργασία των Polifke et al. [**20**], παρουσιάζεται μια γενική διαδικασία καθορισμού των βέλτιστων παραμέτρων των ειδικών σταθερών, k, μηχανισμών μειωμένης τάξης, με χρήση γενετικών αλγορίθμων. Εκεί, γίνεται χρήση μονοδιάστατης προσομοίωσης στρωτής φλόγας προανάμιξης, με αντικειμενικές συναρτήσεις τη στρωτή ταχύτητα φλόγας και αντιπροσωπευτικές τελικές συγκεντρώσεις. Η μεθοδολογία εφαρμόζεται σε μηχανισμούς μειωμένης τάξης, δύο και τριών βημάτων. Τα αποτελέσματα προκύπτουν σε πολύ καλή συμφωνία με πλήρη μηχανισμό, για καύση μεθανίου σε οξυγόνο.

Η εργασία των Elliott et al. [**5**] συνδέεται επίσης άμεσα με το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Εκεί, επανεξετάζονται κριτικά τεχνικές για τη δημιουργία μηχανισμών μειωμένης τάξης, συγκεκριμένα για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων των ειδικών σταθερών των στοιχειωδών αντιδράσεων αυτών. Στην παραπάνω εργασία των Elliott et al. [**5**] γίνεται, επιπλέον, αναφορά στα υπολογιστικά πακέτα χημικής κινητικής που είναι χρησιμοποιούνται ευρέως. Τέλος, γίνεται βελτιστοποίηση των ειδικών σταθερών μηχανισμών μειωμένης τάξης, με χρήση γενετικών αλγορίθμων, για τρία καύσιμα, συγκεκριμένα υδρογόνο, μεθάνιο και κηροζίνη.

Χρήση μηχανισμών μειωμένης τάξης (δύο βημάτων) σε υπολογισμούς στρωτής φλόγας προανάμιξης γίνεται επίσης στις εργασίες των Fernandez-Galisteo et al. [**7**] και Mauss et al. [**16**], για καύση H_2 σε αέρα, σε μεγάλο εύρος της στοιχειομετρίας. Τα αποτελέσματα είναι σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά ενός πλήρους μηχανισμού.

Τέλος, αντιπροσωπευτικές εργασίες για τη χρήση γενετικών αλγορίθμων για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων των ειδικών σταθερών k σε μηχανισμούς αντιδράσεων μειωμένης τάξης είναι και αυτές των Elliott et al. [**6**], Hernández et al. [**12**], Khaniki and Mehdizadeh [**13**], και Montgomery C.J. et al. [**18**].

1.3 Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την προσομοίωση της καύσης σε αέρα με φλόγα προανάμιξης δύο πρότυπων καυσίμων, του υδρογόνου (H_2) και του μεθανίου (CH_4), και τη δημιουργία απλοποιημένων μηχανισμών χημικής κινητικής. Για τον σκοπό αυτόν, γίνεται χρήση αριθμητικής προσομοίωσης μονοδιάστατης φλόγας προανάμιξης, με χρήση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN [**21**], για ένα σημαντικό εύρος της στοιχειομετρίας. Συγκεκριμένα: (α) Γίνεται προσομοίωση της φλόγας προανάμιξης, με χρήση πλήρους μηχανισμού χημικής κινητικής. (β) Στο πλαίσιο σύζευξης του λογισμικού CHEMKIN με κώδικα βελτιστοποίησης βασισμένο σε γενετικούς αλγορίθμους, γίνεται προσομοίωση της φλόγας προανάμιξης, με χρήση μηχανισμού χημικής κινητικής μειωμένης τάξης (ενός βήματος ή δύο βημάτων), και προσδιορίζονται οι βέλτιστες παράμετροι της ειδικής σταθερής της αντίδρασης (ή των αντιδράσεων), καθώς και η ισοδύναμη τάξη (στον νόμο δράσης των μαζών) του κάθε αντιδρώντος. Εν προκειμένω, διαμορφώνεται ένα πολυκριτηριακό πρόβλημα βελτιστοποίησης, με αντικειμενικές (προς ελαχιστοποίηση) συναρτήσεις την απόκλιση των τιμών της ταχύτητας και του πάχους της στρωτής φλόγας προανάμιξης, σε σχέση με αυτές του πλήρους μηχανισμού. Σημειώνεται εδώ ότι η επιλογή των παραπάνω αντικειμενικών συναρτήσεων οφείλεται: (α) Στο γεγονός ότι η στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης είναι μια βασική ιδιότητα του άκαυστου μίγματος, και ο ακριβής υπολογισμός της είναι απαραίτητος για την ακρίβεια αριθμητικών υπολογισμών σε φαινόμενα διάδοσης φλόγας προανάμιξης. (β) Στο γεγονός ότι το πάχος της στρωτής φλόγας προανάμιξης επηρεάζει σημαντικά την ανάπτυξη ασταθειών κατά τη διάδοση στρωτής φλόγας προανάμιξης, και την τελική μετάβαση σε τυρβώδη φλόγα.

Τα παρόντα αποτελέσματα βελτιστοποίησης χαρακτηρίζονται από καλή σύγκλιση, συγκρινόμενα με αυτά των πλήρων μηχανισμών, καθώς και με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην προσομοίωση φαινομένων διάδοσης φλόγας προανάμιξης με χρήση Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής.

Η δομή της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ακόλουθη: Στο *Κεφάλαιο 2*, παρουσιάζονται βασικές έννοιες της Χημικής Κινητικής, και αναλύεται η δομή της στρωτής φλόγας προανάμιξης. Στο *Κεφάλαιο 3*, γίνεται αναφορά σε βασικές έννοιες της πολυκριτηριακής βελτιστοποίησης και των γενετικών αλγορίθμων. Στο *Κεφάλαιο 4*, γίνεται αναφορά στο υπολογιστικό πακέτο CHEMKIN, και διατυπώνεται το πρόβλημα βελτιστοποίησης. Στο *Κεφάλαιο 5*, παρουσιάζονται και αναλύονται τα υπολογιστικά αποτελέσματα που προέκυψαν. Τέλος, στο *Κεφάλαιο*

6, παρατίθενται τα κύρια συμπεράσματα που απορρέουν από την παρούσα διπλωματική εργασία, και γίνονται προτάσεις για μελλοντικά βήματα, με χρήση των παρόντων αποτελεσμάτων και του λογισμικού που αναπτύχθηκε.

Κεφάλαιο 2^{ο}: Στρωτή φλόγα προανάμιξης - βασικές έννοιες

2.1 Χημική κινητική

Χημική κινητική είναι ο κλάδος της χημείας που μελετά την ταχύτητα με την οποία εξελίσσονται τα χημικά φαινόμενα, τους παράγοντες που την επηρεάζουν και τους μηχανισμούς των χημικών αντιδράσεων. Η γνώση της ταχύτητας των χημικών φαινομένων έχει μεγάλο θεωρητικό και πρακτικό ενδιαφέρον, εξαρτάται δε από τον χημικό μηχανισμό, τις συνθήκες και τη στοιχειομετρία. Τα φαινόμενα της καύσης σχετίζονται με εξώθερμες αντιδράσεις ενός καυσίμου παρουσία καθαρού οξυγόνου ή αέρα. Οι εν λόγω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με υψηλή ταχύτητα, ώστε η εκλυόμενη θερμότητα είναι τεχνικά εκμεταλεύσιμη.

Η *ταχύτητα* μιας αντίδρασης είναι ανάλογη προς τη μεταβολή της συγκέντρωσης ενός από τα κύρια αντιδρώντα ή προϊόντα της αντίδρασης στη μονάδα του χρόνου (ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι:

1. Η φύση των αντιδρώντων.
2. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων: αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε αύξηση των αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ των μορίων των αντιδρώντων, και συνεπώς σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.
3. Η πίεση, με την προϋπόθεση ότι ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα είναι αέριο: αύξηση της πίεσης ισοδυναμεί με αύξηση της συγκέντρωσης, και οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.
4. Η επιφάνεια επαφής των αντιδρώντων (στερεά): αύξηση της επιφάνειας επαφής οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, γι' αυτό και τα στερεά αντιδρώντα είναι προτιμότερο να βρίσκονται σε κατάσταση λεπτού διαμερισμού (σκόνη).
5. Η θερμοκρασία: αύξηση της θερμοκρασίας έχει γενικά ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, ανεξάρτητα από το εάν αυτή είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη. Συχνά, αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 ^{o}C διπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης.
6. Η παρουσία ακτινοβολίας: αυξάνει την ταχύτητα κάποιων αντιδράσεων.
7. Η παρουσία καταλυτών: αυξάνει την ταχύτητα των αντιδράσεων.

Το σύνολο των στοιχειωδών αντιδράσεων που περιγράφουν μια χημική διεργασία συνιστά τον *πλήρη μηχανισμό* της αντίδρασης. Οι περισσότερο αργές στοιχειώδεις αντιδράσεις επιδρούν περισσότερο στην ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης.

Νόμος δράσης των μαζών ονομάζεται η μαθηματική σχέση που δίδει τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης σε συνάρτηση με τις στιγμιαίες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Έστω η αντίδραση:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Η *ταχύτητα* της παραπάνω αντίδρασης δίδεται από τη σχέση:

$$U = k[A]^a[B]^b \qquad \textbf{(2.1)}$$

όπου k η ειδική σταθερά της αντίδρασης, και [A], [B] οι συγκεντρώσεις των συστατικών A και B.

Η τιμή της ειδικής σταθεράς, k, εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων σωμάτων και από τη θερμοκρασία. Οι μονάδες μέτρησης της σταθεράς k δεν είναι ίδιες για όλες τις αντιδράσεις, καθώς εξαρτώνται από την *τάξη* της κάθε αντίδρασης (το άθροισμα των στοιχειομετρικών συντελεστών a και b της σχέσης (**2.1**)).

Η σχέση του Arrhenius για την ειδική σταθερά είναι ένας απλός, αλλά ακριβής τρόπος για να εκφραστεί τελικά η εξάρτηση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης από τη θερμοκρασία:

$$k = Ae^{-Ea/RT} \qquad (\mathbf{2.2})$$

οπου A είναι ο *προ-εκθετικός παράγοντας*, R η *γενική σταθερά των αερίων*, E_a η *ενέργεια ενεργοποίησης* της αντίδρασης, και T η *απόλυτη θερμοκρασία*. Οι μονάδες του προ-εκθετικού παράγοντα είναι ίδιες με εκείνες της ειδικής σταθεράς, k, και ποικίλουν ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης. Εάν A θεωρηθεί ότι είναι ο συνολικός αριθμός των συγκρούσεων των μορίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, $e^{-Ea/RT}$ είναι το ποσοστό των συγκρούσεων που οδηγούν σε αντίδραση, συνεπώς k θα είναι ο αριθμός των συγκρούσεων που οδηγούν σε αντίδραση.

Για να λάβει χώρα μια αντίδραση, πρέπει οι βασικές δομικές μονάδες (μόρια, άτομα, ιόντα) να συγκρουστούν κατάλληλα, ώστε να διασπαστούν οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων, και στη συνέχεια να γίνει ανακατανομή ατόμων και ηλεκτρονίων, ώστε να δημιουργηθούν νέοι δεσμοί. Οι συγκρούσεις αυτές είναι πάρα πολλές, αλλά, όπως προαναφέρθηκε, δεν οδηγούν όλες σε σχηματισμό προϊόντων. Μόνο ένα ποσοστό αυτών είναι ενεργές (αποτελεσματικές). Για να είναι οι συγκρούσεις ενεργές, πρέπει τα συγκρουόμενα σωματίδια να έχουν μια ελάχιστη κινητική ενέργεια, E_a (ενέργεια ενεργοποίησης), καθώς και κατάλληλο προσανατολισμό (που επηρεάζει την τιμή του προ-εκθετικού παράγοντα). Είναι σύνηθες η ενέργεια ενεργοποίησης να εκφράζεται σε kJ/mole.

Η μελέτη των χημικών αντιδράσεων γίνεται συνήθως σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, ενώ ο προεκθετικός παράγοντας έχει, εν γένει, κάποια εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Έτσι, χρησιμοποείται συνήθως για την ειδική σταθερά μιας αντίδρασης η ακόλουθη έκφραση:

$$k = AT^{n}e^{-Ea/RT} \qquad (\mathbf{2.3})$$

όπου n κατάλληλος εκθέτης, ο οποίος λαμβάνει την τιμή n=0 στην περίπτωση της αρχικής σχέσης Arrhenius.

2.2 Δομή στρωτής φλόγας προανάμιξης, ανάλυση Mallard – Le Chatellier

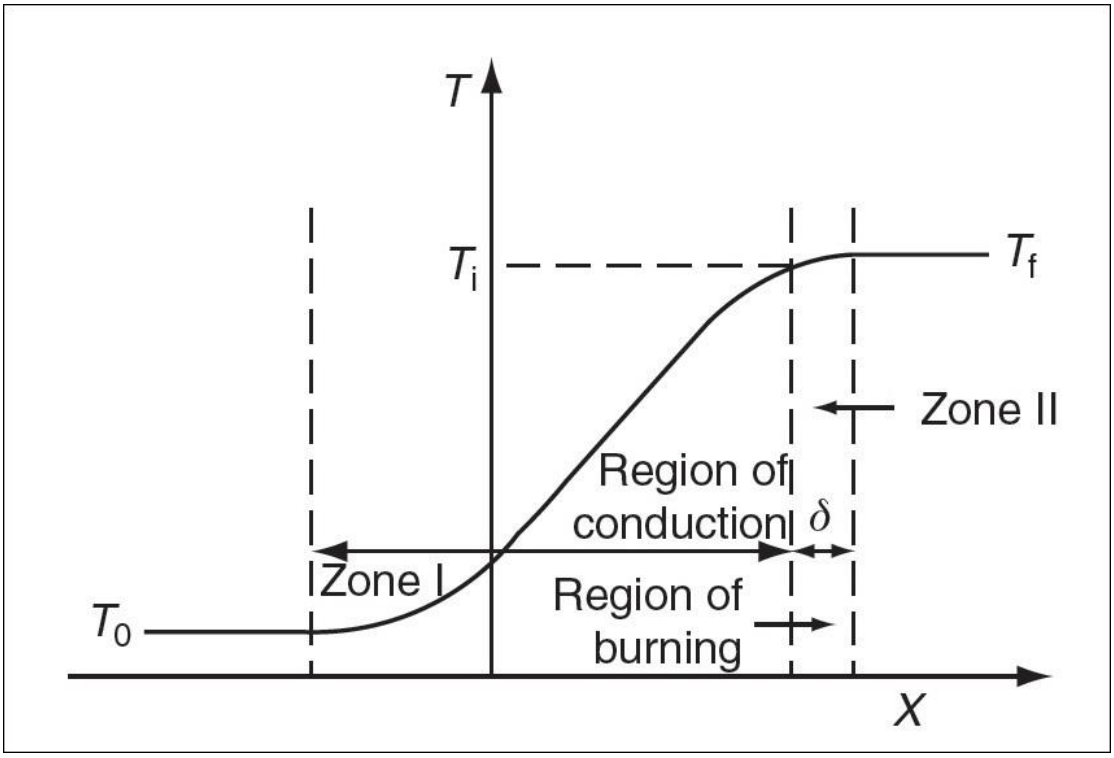
Στις φλόγες προανάμιξης, το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο είναι εκ των προτέρων πλήρως αναμιγμένα. Όταν η εκλυόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται μόνο για τη θέρμανση των προϊόντων της καύσης (δηλ. δεν υπάρχουν θερμικές απώλειες

προς το περιβάλλον), η φλόγα καλείται *αδιαβατική*. Η μονοδιάστατη ανάλυση φλόγας προανάμιξης χρησιμοποιεί τη βασική παραδοχή της αδιαβατικής φλόγας. Στις περισσότερες εφαρμογές, το οξειδωτικό μέσο είναι το οξυγόνο του αέρα. Η καύση μπορεί να λάβει χώρα όταν ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα είναι εντός των *ορίων αναφλεξιμότητας*. Για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ως όρια αναφλεξιμότητας ορίζονται δύο οριακές τιμές της στοιχειομετρίας εκτός των οποίων δεν είναι εφικτή η διατήρηση (διάδοση) της στρωτής φλόγας προανάμιξης. Η απαιτούμενη για την έναυση της φλόγας ενέργεια παρέχεται συνήθως από μια εξωτερική πηγή έναυσης. Η μελέτη της μονοδιάστατης στρωτής φλόγας προανάμιξης είναι η βάση για την κατανόηση των πολυπλοκότερων τυρβωδών φλογών προανάμιξης.

Η διάδοση μιας στρωτής (αδιαβατικής) φλόγας προανάμιξης χαρακτηρίζεται από την τιμή της *στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης*, S_L. Η στρωτή ταχύτητα φλόγας είναι η ταχύτητα διάδοσης της φλόγας διαμέσου ενός στάσιμου μίγματος. Σε πιο γενικευμένη θεώρηση, η στρωτή ταχύτητα φλόγας ορίζεται ως η σχετική ταχύτητα του άκαυστου μίγματος ως προς τη φλόγα.

Ένα μίγμα καυσίμου–αέρα εισέρχεται στη δομή της φλόγας με μια απόλυτη ταχύτητα, έστω U_g. Η σχετική, ως προς τη φλόγα ταχύτητα του άκαυστου μίγματος έχει ορισθεί ως στρωτή ταχύτητα φλόγας, S_L. Η τιμή του μεγέθους S_L χαρακτηρίζει το άκαυστο μίγμα, και δεν εξαρτάται από τη ροή. Η τιμή του S_L εξαρτάται από τη στοιχειομετρία του άκαυστου μίγματος, καθώς και από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας αυτού. Οι εν λόγω παράγοντες επηρεάζουν και τις συγκεντρώσεις των ρύπων στα προϊόντα της καύσης. Η στρωτή φλόγα προανάμιξης μπορεί να σταθεροποιηθεί (στάσιμη φλόγα) όταν η απόλυτη ταχύτητα του άκαυστου μίγματος, U_g, εξισωθεί προς την S_L. Σε μια τέτοια περίπτωση, αύξηση της ταχύτητας του άκαυστου μίγματος μπορεί να οδηγήσει στο φαινόμενο του blowoff, και μείωσή της στο φαινόμενο του flashback [***9***].

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η τυπική δομή μιας στρωτής φλόγας προανάμιξης, στο πλαίσιο της κατανομής της θερμοκρασίας [**9**]. Παρατηρείται ότι η φλόγα αποτελειται από δύο βασικές ζώνες, τη *ζώνη της προθέρμανσης* και τη *ζώνη της αντίδρασης*.



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση της κατανομής της θερμοκρασίας σε μονοδιάστατη στρωτή φλόγα προανάμιξης.

Σύμφωνα με την ανάλυση των Mallard και Le Chatellier [**9**], η διάδοση της στρωτής φλόγας προανάμιξης εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη μεταφορά θερμότητας από τη ζώνη της αντίδρασης προς τη ζώνη της προθέρμανσης. Εδώ, γίνεται η παραδοχή ότι τμήμα της εκλυόμενης στη ζώνη της αντίδρασης θερμικής ισχύος μεταφέρεται με αγωγιμότητα στη ζώνη της προθέρμανσης, θερμαίνοντας το άκαυστο μίγμα έως μια θερμοκρασία, την οποία καλούμε (αυθαίρετα) *θερμοκρασία έναυσης* (T_i). Θεωρώντας την κατανομή της θερμοκρασίας στη ζώνη της αντίδρασης γραμμική, η χωρική παράγωγος αυτής μπορεί να προσεγγιστεί από την έκφραση $\left[\left(T_f - T_i\right)/\delta\right]$, όπου T_f, T_i, η τελική θερμοκρασία (αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας) και η θερμοκρασία έναυσης, αντίστοιχα, και δ το πάχος της ζώνης της αντίδρασης (βλ. σχήμα **2.1**).

Η διατήρηση της ενέργειας (ισοζύγιο θερμικής ισχύος) στη ζώνη της προθέρμανσης δίδει:

$$\dot{m}\, c_p(T_i - T_0) = \lambda\left[\left(T_f - T_i\right)/\delta\right]A \qquad \textbf{(2.4)}$$

Όπου $\dot{m}$ [kg/s] η παροχή μάζας του άκαυστου μίγματος, c_p [J/kg·K] η ειδική θερμοχωρητικότητα αυτού, T_0 [K] η αρχική θερμοκρασία του, λ [W/m·K] ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας αυτού, και A [m^2] το εμβαδόν της διεπιφάνειας μεταξύ των δύο ζωνών της φλόγας.

Εξαιτίας του ορισμού του μεγέθους S_L, ισχύει:

$$\dot{m} = \rho u A = \rho S_L A \qquad \textbf{(2.5)}$$

Όπου ρ [kg/m^3] η πυκνότητα του άκαυστου μίγματος, και u≡S_L [m/s] η σχετική ταχύτητα αυτού ως προς τη φλόγα. Έτσι, η σχέση (**2.4**) παίρνει τη μορφή:

$$\rho S_L c_p(T_i - T_0) = \lambda\left[\left(T_f - T_i\right)/\delta\right] \qquad (\mathbf{2.6})$$

$$\Rightarrow S_L = \left\{\frac{\lambda(T_f - T_i)}{\rho c_p (T_i - T_0)}\frac{1}{\delta}\right\} \qquad (\mathbf{2.7})$$

Η συνολική παροχή μάζας $\dot{m}$ του άκαυστου μίγματος (ανά μονάδα επιφάνειας) είναι ίση με την αντίστοιχη που συμμετέχει στη συνολική αντίδραση, στη ζώνη της αντίδρασης. Συνεπώς:

$$\dot{m}/A = \rho\, u = \rho\, S_L = \dot{\omega}\delta \qquad (\mathbf{2.8})$$

όπου $\dot{\omega}$ είναι ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης [kg/m^3·s].

Έτσι, αντικαθιστώντας το δ στη σχέση (2.7), προκύπτει:

$$S_L = \left[\frac{\lambda}{\rho c_p}\frac{(T_f - T_i)}{(T_i - T_0)}\frac{\dot{\omega}}{\rho}\right]^{1/2} \sim \left(\alpha\frac{\dot{\omega}}{\rho}\right)^{1/2} \qquad (\mathbf{2.9})$$

Όπου $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας του άκαυστου μίγματος.

Επιπλέον, αποδεικνύεται ότι από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει επίσης:

$$\delta \sim \alpha / S_L \qquad (\mathbf{2.10})$$

Εάν η κατανομή της θερμοκρασίας είναι γνωστή, το πάχος της φλόγας μπορεί να προσεγγιστεί ως:

$$\delta_F \approx (T_f - T_0)/(dT/dx)_{max} \qquad (\mathbf{2.11})$$

Μετά τη ζώνη της αντίδρασης, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ανασυνδυασμού ελευθέρων ριζών (radical recombination). Η σχετική ζώνη μπορεί να θεωρηθεί και ως μια τρίτη ζώνη της φλόγας. Οι εν λόγω αντιδράσεις είναι εξώθερμες, όμως, εξαιτίας της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης των ελευθέρων ριζών, η κατανομή της θερμοκρασίας μένει πρακτικά ανεπηρέαστη.

2.3 Στρωτή ταχύτητα φλόγας και πάχος φλόγας: εξάρτηση από τις συνθήκες του άκαυστου μίγματος

Με βάση πειραματικά δεδομένα, η στρωτή ταχύτητα φλόγας είναι αύξουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας του άκαυστου μίγματος. Η τάση αυτή πρέπει να αποδοθεί στην αντίστοιχη αύξηση του συντελεστή θερμικής διαχυτότητας του αέριου μίγματος, στη μείωση της πυκνότητας αυτού, και, κυρίως, στη σημαντική αύξηση του ρυθμού της συνολικής αντίδρασης (βλ. σχέση **2.9**). Αντίστοιχα, το πάχος της φλόγας μειώνεται με τη θερμοκρασία του άκαυστου μίγματος, κυρίως λόγω της μείωσης του πάχους της ζώνης της αντίδρασης εξαιτίας της αύξησης του ρυθμού της συνολικής αντίδρασης.

Η εξάρτηση της στρωτής ταχύτητας φλόγας από την πίεση μπορεί να βρεθεί λαμβάνοντας υπόψη την επιμέρους εξάρτηση των παραγόντων που επιδρούν στην τιμή του S_L (σχέση **2.9**). Επειδή, στα αέρια, α~1/p, ρ~1/p, εάν n είναι η τάξη της συνολικής αντίδρασης, προκύπτει:

$$S_L \sim p^{(n-2)/2} \qquad \textbf{(2.12)}$$

Από τη σχέση (**2.12**) προκύπτει ότι για n=2 η τιμή του S_L είναι ανεξάρτητη της πίεσης. Για n>2, η τιμή του S_L είναι αύξουσα συνάρτηση της πίεσης. Εξάλλου, από τη σχέση (**2.10**) προκύπτει, λόγω της εξάρτησης α~1/p, ότι το πάχος της φλόγας είναι φθίνουσα συνάρτηση της πίεσης.

Τέλος, η εξάρτηση των μεγεθών της στρωτής φλόγας προανάμιξης από τη στοιχειομετρία του άκαυστου μίγματος μπορεί να εκτιμηθεί με βάση την αντίστοιχη εξάρτηση της αδιαβατικής θερμοκρασίας της φλόγας: Για τιμές του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα εγγύς της μονάδας (στοιχειομετρικό μίγμα) αναμένονται μέγιστες τιμές της αδιαβατικής θερμοκρασίας, και συνεπώς μέγιστες τιμές του S_L. Αντίστοιχα, η τιμή του πάχους της φλόγας αναμένεται να είναι ελάχιστη για στοιχειομετρικό μίγμα (σχέση **2.10**).

2.4 Απλοποιητικές παραδοχές για τη χημική κινητική

Η χημεία της καύσης παρουσιάζει στις περισσότερες εφαρμογές κάποια κοινά χαρακτηριστικά. Στο πλαίσιο της απλοποίησης της χημείας, τα κοινά χαρακτηριστικά που ενδιαφέρουν είναι: (α) η παρουσία των ελευθέρων ριζών, οι οποίες είναι εξαιρετικά ενεργές και συνεπώς βραχύβιες, και (β) η ενδεχόμενη παρουσία ενός υποσυνόλου ενώσεων, των οποίων η χημεία είναι γρηγορότερη σε σύγκριση με αυτή του συνολικού συστήματος, με αποτέλεσμα το αντίστοιχο υποσύστημα να φτάνει σε ισορροπία ταχύτερα σε σχέση με το συνολικό. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά παρέχουν τη δυνατότητα απλοποίησης του συνολικού χημικού μηχανισμού, στο πλαίσιο των παραδοχών της μόνιμης κατάστασης και της μερικής ισορροπίας, οι οποίες αναλύονται ακολούθως.

2.4.1 Παραδοχή της μόνιμης κατάστασης (steady-state assumption)

Η παραδοχή της μόνιμης κατάστασης θεωρεί ότι κάποιες από τις ενώσεις που συμμετέχουν σε έναν μηχανισμό είναι πολύ ενεργές, και κατά συνέπεια αυτές καταναλώνονται πρακτικά άμεσα με τη δημιουργία τους. Έτσι, για τις ενώσεις αυτές θεωρείται ότι δεν υφίσταται χρονική μεταβολή της συγκέντρωσής τους, δηλαδή γίνεται η παραδοχή ότι αυτές βρίσκονται σε μόνιμη κατάσταση καθόλη τη διάρκεια της εξέλιξης της χημείας. Στο πλαίσιο της παραδοχής της μόνιμης κατάστασης, είναι δυνατό να απλοποιηθεί σημαντικά ένας μηχανισμός, ειδικά στην περίπτωση μικρού συνολικού αριθμού στοιχειωδών αντιδράσεων. Αυτό είναι σαφές στο ακόλουθο παράδειγμα, στο οποίο θεωρείται αλυσίδα δύο στοιχειωδών αντιδράσεων:

$$S_1 \xrightarrow{k_{12}} S_2 \xrightarrow{k_{23}} S_3$$

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της κάθε ένωσης δίδεται από τις σχέσεις:

$$\frac{d[S1]}{dt} = -k_{12}\,[S_1]$$

$$\frac{d[S2]}{dt} = k_{12}\,[S_1] - k_{23}\,[S_2]$$

$$\frac{d[S3]}{dt} = k_{23}\,[S_2]$$

Στο πλαίσιο της παραδοχής της μόνιμης κατάστασης (steady state assumption) θεωρείται ότι η ένωση S_2 είναι εξαιρετικά ενεργή ($k_{23} >> k_{12}$), και κατά συνέπεια καταναλώνεται άμεσα με την παραγωγή της, δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσής της είναι περίπου μηδενικός (μόνιμη κατάσταση):

$$\frac{d[S2]}{dt} = k_{12}\,[S_1] - k_{23}[S_2] \approx 0$$

Έτσι, στην περίπτωση του παρόντος προβλήματος, προκύπτει για τον ρυθμό παραγωγής του προϊόντος:

$$\frac{d[S3]}{dt} = k_{12}\,[S_1]$$

2.4.2 Παραδοχή της μερικής ισορροπίας (partial equilibrium assumption)

Η παραδοχή της μερικής ισορροπίας ενός υποσυστήματος θα περιγραφεί στο πλαίσιο του συστήματος υδρογόνου-οξυγόνου, το οποίο υπεισέρχεται καί στην καύση υδρογονανθράκων. Από πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα της βιβλιογραφίας [**24**] προκύπτει ότι σε υψηλές θερμοκρασίες οι αντίστοιχες ειδικές σταθερές των στοιχειωδών αντιδράσεων είναι πολύ υψηλές, ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ότι το υποσύστημα υδρογόνου-οξυγόνου έχει περιέλθει σε ισορροπία:

$$H + O_2 \leftrightarrow OH + O \quad (k_1,k_2)$$
$$O + H_2 \leftrightarrow OH + H \quad (k_3,k_4)$$
$$OH + H_2 \leftrightarrow H_2O + H \quad (k_5,k_6)$$

Από την παραδοχή της μερικής ισορροπίας για τις παραπάνω στοιχειώδεις αντιδράσεις, προκύπτει:

$$k_1\,[H]\,[O_2] = k_2\,[OH]\,[O]$$
$$k_3\,[O]\,[H_2] = k_4\,[OH]\,[H]$$
$$k_5\,[OH]\,[H_2] = k_6\,[H_2O]\,[H]$$

Λύνοντας τις παραπάνω τρεις εξισώσεις ως προς τα ενδιάμεσα προϊόντα (ελεύθερες ρίζες), προκύπτουν οι ακόλουθες εκφράσεις:

$$[H] = \left(\frac{k_1 k_3 {k_5}^2 [O_2][H_2]^3}{k_2 k_4 {k_6}^2 [H_2O]^2}\right)^{1/2}$$

$$[O] = \left(\frac{k_1 k_5 [O_2][H_2]}{k_2 k_6 [H_2O]}\right)$$

$$[OH] = \left(\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}\ [O_2][H_2]\right)^{1/2}$$

Μια εφαρμογή των τελευταίων εκφράσεων, οι οποίες προέκυψαν με χρήση της παραδοχής της μερικής ισορροπίας, είναι οκαθορισμός των συγκεντρώσεων των ελευθέρων ριζών H, O, OH σε μια πραγματική πειραματική διάταξη με παρουσία φλόγας. Επειδή οι εν λόγω συγκεντρώσεις των ελευθέρων ριζών είναι δύσκολο να μετρηθούν πειραματικά, μπορεί αυτές να προσεγγιστούν από μετρήσεις συγκεντρώσεων των H_2, O_2 και H_2O, και χρήση των παραπάνω σχέσεων.

Κεφάλαιο 3ο: Πολυκριτηριακή βελτιστοποίηση με χρήση γενετικών αλγορίθμων

3.1 Διατύπωση προβλήματος βελτιστοποίησης

Σε ένα γενικό πρόβλημα βελτιστοποίησης, αναζητείται ένα διάνυσμα *μεταβλητών σχεδίασης* $\vec{x}$ το οποίο ικανοποιεί *k περιορισμούς*, οι οποίοι περιέχονται σε ένα διάνυσμα $\vec{g}$, έτσι ώστε να βελτιστοποιείται (ελαχιστοποιείται στα προβλήματα ελαχιστοποίησης) ένα διάνυσμα $\vec{F}$ με *M αντικειμενικές συναρτήσεις*. Τα παραπάνω διατυπώνονται ως εξής:

$$\left\{\begin{array}{l} \min \vec{F}(\vec{x}) = \left(f_1(\vec{x}), f_2(\vec{x}), ..., f_M(\vec{x})\right)^T \\ \vec{x} \in X = \left\{\vec{x} \in \Re^N\right\} \\ \vec{g}(\vec{x}) \le 0, \left(g_1(\vec{x}), g_2(\vec{x}), ..., g_k(\vec{x})\right) \end{array}\right\}$$

όπου οι αντικειμενικές συναρτήσεις $\vec{F}\left(\vec{x}\right)$ αλλά και οι συναρτήσεις των περιορισμών $\vec{g}\left(\vec{x}\right)$ είναι συναρτήσεις του διανύσματος των μεταβλητών σχεδίασης:

$$\left\{\begin{array}{l} f_i(\vec{x}) = f_i\left(x_1, x_2, ..., x_N\right), i = 1, ..., M \\ g_j(\vec{x}) = g_j\left(x_1, x_2, ..., x_N\right), j = 1, ..., k \end{array}\right\}$$

Για $M = 1$, αναφερόμαστε σε προβλήματα ενός στόχου, ενώ για $M \ge 2$ αναφερόμαστε σε προβλήματα πολλαπλών στόχων (πολυκριτηριακή βελτιστοποίηση – Multi-objective Optimization).

Η μέθοδος βελτιστοποίησης είναι το εργαλείο που ανιχνεύει τον χώρο των υποψηφίων λύσεων και οδηγεί, κατά το δυνατόν αποτελεσματικότερα, στον εντοπισμό της βέλτιστης λύσης (ή των βέλτιστων λύσεων).

3.2 Γενετικοί Αλγόριθμοι

Οι *γενετικοί αλγόριθμοι* (Genetic Algorithms – GA's) είναι αλγόριθμοι αναζήτησης (search algorithms) που βασίζονται στους μηχανισμούς της φυσικής επιλογής και της γενετικής (θεωρία της εξέλιξης). Ένας γενετικός αλγόριθμος συνδυάζει την επιβίωση του δυνατότερου/καλύτερου ανάμεσα σε έναν πληθυσμό πιθανών λύσεων, με μια δομημένη, αλλά ταυτόχρονα και τυχαία, ανταλλαγή πληροφοριών. Οι γενετικοί αλγόριθμοι παρέχουν εύρωστη/αυτοδύναμη αναζήτηση σε περίπλοκα προβλήματα βελτιστοποίησης, τα οποία είναι πολύ δύσκολο να λυθούν με τις συμβατικές τεχνικές βελτιστοποίησης. Η βασική ιδέα των γενετικών αλγορίθμων εισήχθη περί τα τέλη της δεκαετίας του 1960 από τον J. Holland [**22**]. Έκτοτε, οι

γενετικοί αλγόριθμοι έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως εργαλείο σε εφαρμογές βελτιστοποίησης, τεχνητής νοημοσύνης, εκπαίδευσης νευρωνικών δικτύων, κ.α. [**10**], [**17**], [**23**].

Η γενετική αναπαράσταση είναι ένας τρόπος περιγραφής δυνατών λύσεων στο πλαίσιο της χρήσης ενός εξελικτικού αλγορίθμου. Μια πιθανή λύση συνίσταται από έναν αριθμό μεταβλητών σχεδίασης, με συγκεκριμένες τιμές. Καθεμία από τις συγκεκριμένες τιμές των μεταβλητών σχεδίασης συνιστά ένα *γονίδιο*, ενώ το σύνολο ενός συνδυασμού αυτών συνιστά ένα *χρωμόσωμα* ή *άτομο* (*individual*). Το σύνολο των ατόμων μιας γενιάς συνιστά τον *πληθυσμό* αυτής. Συνήθως, οι τιμές των μεταβλητών σχεδίασης των ατόμων της αρχικής (πρώτης) γενιάς καθορίζονται με ψευδο-τυχαίο τρόπο.

Η καταλληλότητα ενός ατόμου αξιολογείται, στο πλαίσιο του αλγορίθμου, με βάση την αντικειμενική συνάρτηση (ή τις αντικειμενικές συναρτήσεις). Τα χρωμοσώματα που αξιολογούνται από τον αλγόριθμο ως καταλληλότερα προκρίνονται ώστε να συνδυαστούν με άλλα (*διασταύρωση*), παράγοντας μια νέα γενιά (ή τμήμα αυτής). Ανάλογα με την αξιολόγησή τους, τα κατ΄ αρχάς επιλεγέντα χρωμοσώματα έχουν διαφορετική πιθανότητα να επιλεγούν τελικά, στο πλαίσιο μιας τεχνικής ρουλέτας. Στο πλαίσιο της παραγωγής απογόνων, είναι δυνατό κάποια χρωμοσώματα να τροποποιηθούν, χρησιμοποιώντας τον τελεστή της *μετάλλαξης*. Τέλος, στην επόμενη γενιά είναι δυνατό να διατηρηθούν αυτούσια καλά άτομα της προηγούμενης (*ελιτισμός*) ή νέα, τυχαία δημιουργούμενα, άτομα. Τελικά, ο αλγόριθμός συγκλίνει στη βέλτιστη λύση (μονοκριτηριακή βελτιστοποίηση) ή στις βέλτιστες λύσεις (πολυκριτηριακή βελτιστοποίηση).

Συνοψίζοντας, ο βασικός μηχανισμός λειτουργίας ενός γενετικού αλγορίθμου αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα:

1) Δημιουργία ενός πρώτου πληθυσμού ατόμων (αρχικοποίηση).

2) Υπολογισμός της αντικειμενικής συνάρτησης (ή των αντικειμενικών συναρτήσεων), για όλα τα άτομα του πληθυσμού.

3) Έλεγχος αναφορικά με την εκπλήρωση των κριτηρίων τερματισμού του αλγορίθμου. Εάν αυτά δεν εκπληρούνται, συνέχιση της διαδικασίας.

4) Αξιολόγηση της καταλληλότητας κάθε ατόμου του πληθυσμού, υπολογίζοντας τη *συνάρτηση καταλληλότητας* (fitness function), η οποία εξαρτάται από την αντίστοιχη τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης (ή των αντικειμενικών συναρτήσεων).

5) Επιλογή ατόμων υψηλής ποιότητας, με βάση τη συνάρτηση καταλληλότητας.

6) Δημιουργία νέων ατόμων με χρήση κατάλληλων τελεστών, συγκεκριμένα: διασταύρωση μεταξύ των επιλεγέντων ατόμων, μετάλλαξη, ελιτισμός, τυχαία δημιουργία.

7) Επιστροφή στο βήμα (2).

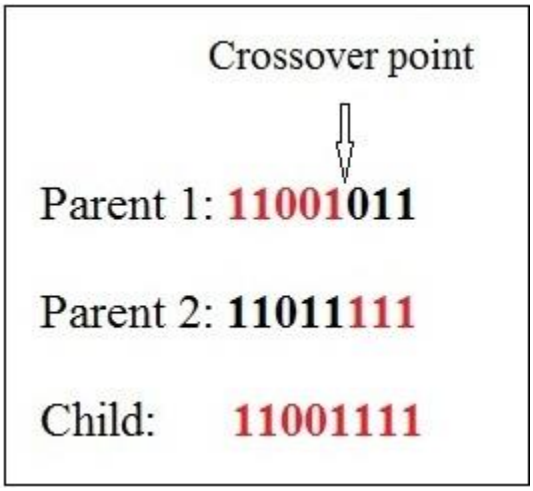
Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της σύγκλισης και την ποιότητα της τελικής λύσης είναι οι ακόλουθοι:

1. *Αναπαραστατικός μηχανισμός*: ο τρόπος κωδικοποίησης των λύσεων του προβλήματος σε χρωμοσώματα. Εδώ, χρησιμοποιούνται συμβολοσειρές, συνήθως στο δυαδικό σύστημα.

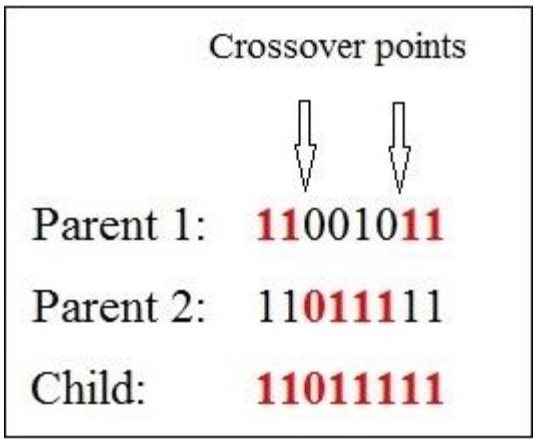
2. *Μηχανισμός αξιολόγησης*: ο συγκεκριμένος τρόπος υπολογισμού της συνάρτησης καταλληλότητας.

3. Οι ρυθμίσεις των παραμέτρων ελέγχου: μέγεθος πληθυσμού, ποσοστά διασταύρωσης και μετάλλαξης, βαθμός της χρήσης ελιτισμού, αριθμός γενιών (κριτήριο τερματισμού).

Αναφορικά με τη διαδικασία της διασταύρωσης, σημειώνεται ότι αυτή εξαρτάται από τον αριθμό των σημείων στα οποία θα διατμηθεί η αναπαράσταση ενός χρωμοσώματος. Στα σχήματα **3.1** και **3.2** παρουσιάζονται παραδείγματα διασταύρωσης για διάτμηση σε ένα και δύο σημεία, αντίστοιχα.

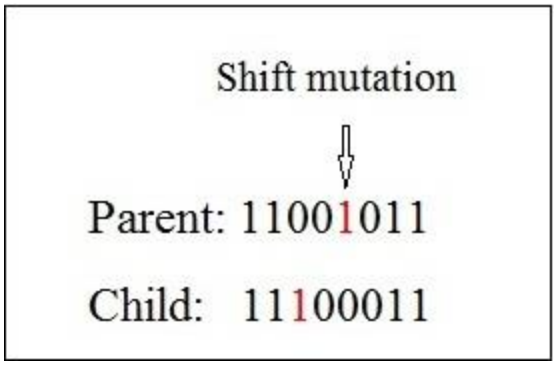


Σχήμα 3.1. Παράδειγμα διασταύρωσης για διάτμηση του χρωμοσώματος σε ένα σημείο (one-point crossover).



Σχήμα 3.2. Παράδειγμα διασταύρωσης για διάτμηση του χρωμοσώματος σε δύο σημεία (two-point crossover).

Αναφορικά με τη διαδικασία της μετάλλαξης, σημειώνεται ότι είναι μια μέθοδος ριζικής και τυχαίας αλλαγής ενός χρωμοσώματος. Η μετάλλαξη μπορεί να συνίσταται σε μετακίνηση ενός σημείου (bit) της αναπαράστασης του χρωμοσώματος σε άλλη θέση (shift mutation), σε αλλαγή των τιμών σημείων της συμβολοσειράς, καθώς και σε συνδυασμό των δύο. Ως αποτέλεσμα της μετάλλαξης, μπορεί να εμφανιστούν νέα (δυνητικά χρήσιμα) γονίδια ή να επανεμφανιστούν άλλα που εξαλείφθηκαν κατά την εξελικτική διαδικασία. Στο σχήμα **3.3** παρουσιάζεται παράδειγμα μετάλλαξης με μετακίνηση ενός σημείου της συμβολοσειράς.



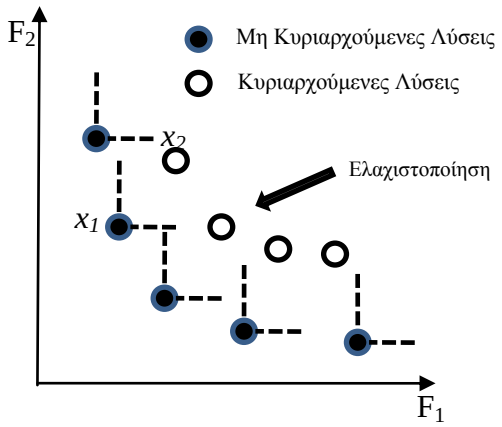
Σχήμα 3.3. Παράδειγμα μετάλλαξης με μετακίνηση ενός σημείου της συμβολοσειράς (shift mutation).

Ως κριτήριο τερματισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί: (α) ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων (γενιών), (β) η τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης της βέλτιστης λύσης (των βέλτιστων λύσεων για πολυκριτηριακά προβλήματα) ή η διαφορά των αντικειμενικών συναρτήσεων ανάμεσα στις βέλτιστες λύσεις δύο διαδοχικών γενιών, και (γ) ο συνδυασμός των δύο κριτηρίων (α) και (β).

Οι γενετικοί αλγόριθμοι χαρακτηρίζονται από υψηλή ικανότητα αναζήτησης της περιοχής του βέλτιστου στο πεδίο ορισμού της αντικειμενικής συνάρτησης, η τελική τους σύγκλιση στο βέλτιστο είναι όμως λιγότερο ταχεία, σε σύγκριση με τις αιτιοκρατικές μεθόδους. Για τον λόγο αυτόν, χρησιμοποιούνται αλγόριθμοι που

συνδυάζουν τη χρήση γενετικών αλγορίθμων με τη χρήση αιτιοκρατικών αλγορίθμων στην περιοχή του βέλτιστου.

Σε ένα πολυκριτηριακό πρόβλημα βελτιστοποίησης, η επίλυση στοχεύει στην εύρεση του συνόλου των *μη κυριαρχούμενων* λύσεων. Μια λύση χαρακτηρίζεται ως μη κυριαρχούμενη όταν δεν υφίστανται άλλες, χαρακτηριζόμενες από καλύτερες τιμές για όλες τις αντικειμενικές συναρτήσεις. Για παράδειγμα, για ένα πρόβλημα ελαχιστοποίησης με δύο αντικειμενικές συναρτήσεις, μια λύση είναι μη κυριαρχούμενη όταν δεν υπάρχουν άλλες χαρακτηριζόμενες από χαμηλότερες τιμές καί για τις δύο αντικειμενικές συναρτήσεις. Σε ένα πολυκριτηριακό πρόβλημα βελτιστοποίησης, το σύνολο των μη κυριαρχούμενων λύσεων καλείται *μέτωπο Pareto*. Στο σχήμα **3.4** παρίσταται σχηματικά το μέτωπο Pareto ενός προβλήματος ελαχιστοποίησης με δύο αντικειμενικές συναρτήσεις.



Σχήμα 3.4. Σχηματική απεικόνιση μετώπου Pareto για πρόβλημα ελαχιστοποίησης με δύο αντικειμενικές συναρτήσεις.

Κεφάλαιο 4^{ο}: Υπολογιστικό πακέτο CHEMKIN - διατύπωση του προβλήματος βελτιστοποίησης

4.1 Γενική περιγραφή του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN

Το υπολογιστικό πακέτο *CHEMKIN* [**21**] έχει αναπτυχθεί για εφαρμογές χημικής κινητικής και προσομοίωσης μονοδιάστατης φλόγας. Για το τελευταίο, γίνεται επίλυση των εξισώσεων διατήρησης για μονοδιάστατη ροή με παρουσία χημικών αντιδράσεων, με χρήση πεπερασμένων διαφορών. Έτσι, η επίλυση δίδει την κατανομή της ταχύτητας, της θερμοκρασίας και των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων που συμμετέχουν στο φαινόμενο.

Στο πλαίσιο του πακέτου CHEMKIN, μπορεί να υπολογιστεί η δομή σταθεροποιημένης στρωτής φλόγας προανάμιξης (burner stabilized flame) για γνωστή ειδική παροχή μάζας. Εν προκειμένω, υπάρχει η δυνατότητα είτε να δοθεί ως δεδομένο εισόδου η κατανομή της θερμοκρασίας (π.χ. με βάση πειραματικές μετρήσεις) είτε αυτή να υπολογιστεί από την εξίσωση διατήρησης της ενέργειας. Στην πράξη, επειδή υπάρχουν πάντα απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον, αυτές επηρεάζουν την κατανομή της θερμοκρασίας, και κατά συνέπεια τη χημεία και συνεπώς την κατανομή των συγκεντρώσεων εντός της φλόγας. Έτσι, πειραματικά δεδομένα κατανομής θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερα χρήσιμα.

Επιπλέον, στο πλαίσιο του πακέτου CHEMKIN, υπάρχει και η δυνατότητα προσομοίωσης ελεύθερα διαδιδόμενης αδιαβατικής στρωτής φλόγας προανάμιξης, για δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και στοιχειομετρίας του άκαυστου μίγματος. Εδώ, γίνεται επίλυση καί της εξίσωσης διατήρησης της ενέργειας. Από την επίλυση προκύπτει η χωρική κατανομή των ταχυτήτων (κατά συνέπεια και η στρωτή ταχύτητα φλόγας: σχετική ταχύτητα του άκαυστου ως προς τη φλόγα), καθώς και η κατανομή της θερμοκρασίας και των συγκεντρώσεων. Η παρούσα Διπλωματική Εργασία πραγματεύεται την περίπτωση της ελεύθερα διαδιδόμενης στρωτής φλόγας προανάμιξης.

Η μεταβολή της πίεσης κατά τη διάδοση μιας στρωτής μονοδιάστατης φλόγας προανάμιξης είναι αμελητέα. Έτσι, η διεργασία της καύσης μπορεί να θεωρηθεί ισοβαρής. Οι εξισώσεις διατήρησης στην περίπτωση ισοβαρούς, μόνιμης, αδιαβατικής, μονοδιάστατης στρωτής φλόγας προανάμιξης είναι:

Εξίσωση συνέχειας:

$$\dot{m} = \rho u A = const \qquad (\mathbf{4.1})$$

Εξίσωση διατήρησης της ενέργειας:

$$C_p \dot{m} \frac{dT}{dx} + A \sum_{n=1}^{N} \dot{\omega}_n \; h_n W_n = \frac{d}{dx}\left(\lambda A \frac{dT}{dx}\right), \quad n = 1, \dots N \qquad (\mathbf{4.2})$$

Εξίσωση διατήρησης της μάζας για τη χημική ένωση n:

$$\dot{m}\frac{dY_n}{dx} + \frac{d}{dx}(\rho A Y_n V_n) = A\,\dot{\omega}_n W_n, \quad n = 1, \dots N \qquad (\mathbf{4.3})$$

Καταστατική εξίσωση:

$$\rho = \frac{p\overline{W}}{RT} \qquad (\mathbf{4.4})$$

Σχέση Arrhenius:

$$k = AT^n e^{-Ea/RT} \qquad (\mathbf{4.5})$$

Όπου:

x [m] η χωρική συντεταγμένη.

$\dot{m}$ [kg/s] η παροχή μάζας (σταθερή στην περίπτωση της μόνιμης ροής).

T [K] η θερμοκρασία.

Y_n το κλάσμα μάζας της ένωσης n.

p [Pa] η πίεση.

u [m/s] η ταχύτητα του μίγματος.

ρ [kg/m^3] η πυκνότητα του μίγματος.

W_n το μοριακό βάρος της ένωσης n.

$\overline{W}$ το μέσο μοριακό βάρος του μίγματος.

R η γενική σταθερά των αερίων.

λ [W/m·K] ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του μίγματος.

c_p [J/kg·K] η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του μίγματος.

c_{pn} [J/kg·K] η ειδική θερμοχωρητικότητα της ένωσης n.

$\dot{\omega}_n$ [moles/m^3·s] ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της ένωσης n.

h_n [J/kg] η ειδική ενθαλπία της ένωσης n.

V_n [m/s] η ταχύτητα διάχυσης της ένωσης n.

A [m^2] το εμβαδόν της θεωρούμενης διατομής.

4.2 Δομή του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN

Το υπολογιστικό πακέτο CHEMKIN είναι σπονδυλωτά δομημένο και χρησιμοποιεί επιμέρους βιβλιοθήκες με βάση τις οποίες υπολογίζονται οι θερμοφυσικές ιδιότητες των ενώσεων που συμμετέχουν στον χημικό μηχανισμό (συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, ιξώδες, συντελεστής μεταφοράς μάζας). Στο πλαίσιο του χημικού μηχανισμού, το πακέτο CHEMKIN κάνει χρήση του προγράμματος *GAS-PHASE KINETICS* (*chem*), ενώ στο πλαίσιο του υπολογισμού των θερμοφυσικών ιδιοτήτων χρησιμοποιείται το πρόγραμμα *TRANSPORT* (*tran*). Τέλος, η επίλυση των εξισώσεων διατήρησης της μονοδιάστατης ροής γίνεται στο πλαίσιο του προγράμματος PREMIX.

Συνολικά, η χρήση του πακέτου CHEMKIN περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

1. Ο χημικός μηχανισμός δίδεται ως αρχείο εισόδου (αρχείο *chem.inp*). Ακολούθως, το εκτελέσιμο *chem* δημιουργεί δεδομένα (αρχεία *chem.asc* και *chem.out*) απαραίτητα για τα επόμενα βήματα.

2. Το εκτελέσιμο *tran* χρησιμοποιεί τα δεδομένα θερμοφυσικών ιδιοτήτων της βάσης δεδομένων του αρχείου *tran.dat*, και δημιουργεί πολυωνυμικές προσεγγίσεις της θερμοκρασίας για τις θερμοφυσικές ιδιότητες που θα απαιτηθούν (με βάση τις ενώσεις του χημικού μηχανισμού). Τα σχετικά αποτελέσματα (πολυωνυμικοί συντελεστές) αποθηκεύονται στο αρχείο *tran.asc*.

3. Τα δεδομένα του άκαυστου μίγματος (θερμοκρασία, πίεση και στοιχειομετρία) δίδονται στο αρχείο εισόδου *premix.inp*. Η επίλυση των εξισώσεων διατήρησης γίνεται από το εκτελέσιμο *premix*, λαμβάνοντας υπόψη και τα αρχεία *chem.out* και *tran.asc*. Τα αποτελέσματα αποθηκεύονται στο αρχείο *premix.out*.

4.3 Διατύπωση του προβλήματος βελτιστοποίησης

Στην παρούσα Εργασία, επιχειρείται η δημιουργία απλοποιημένων μηχανισμών ενός βήματος και δύο βημάτων, για εφαρμογές στρωτής φλόγας προανάμιξης. Εδώ, εξετάζονται φλόγες υδρογόνου και μεθανίου σε αέρα. Για τον σκοπό αυτόν, διαμορφώνονται προβλήματα βελτιστοποίησης, με μεταβλητές σχεδίασης τις παραμέτρους της ειδικής σταθεράς της αντίδρασης, καθώς και την τάξη του κάθε αντιδρώντος. Οι προς ελαχιστοποίηση αντικειμενικές συναρτήσεις είναι οι απόλυτες τιμές της διαφοράς, σε σχέση με τις τιμές του πλήρους μηχανισμού: (α) της στρωτής ταχύτητας φλόγας, και (β) του πάχους της φλόγας. Η μεθοδολογία εφαρμόζεται στην καύση υδρογόνου σε αέρα για τιμές του Φ μεταξύ 0.6 και 1.4 (μηχανισμός ενός βήματος), καθώς και στην καύση μεθανίου σε αέρα για τιμές του Φ ίσες με 0.6 και 1.0 (μηχανισμοί ενός και δύο βημάτων). Ακολούθως, παρουσιάζεται αναλυτικά η μαθηματική διατύπωση του κάθε προβλήματος.

4.3.1 Καύση υδρογόνου σε αέρα – μηχανισμός ενός βήματος

Μεταβλητές σχεδίασης και χώρος αναζήτησης λύσεων

Η συνολική αντίδραση για την καύση υδρογόνου σε αέρα είναι:

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$$

Στο πλαίσιο του προβλήματος βελτιστοποίησης για μηχανισμό ενός βήματος, οι μεταβλητές σχεδίασης είναι (μονάδες του λογισμικού CHEMKIN):

1. Η σταθερά του προεκθετικού παράγοντα, A (mole-cm-s-K)
2. Η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a (cal/mole)
3. Ο εκθέτης της θερμοκρασίας στον προεκθετικό παράγοντα, n
4. Η τάξη (εκθέτης της συγκέντρωσης) του H_2
5. Η τάξη (εκθέτης της συγκέντρωσης) του O_2

Ο καθορισμός του χώρου αναζήτησης λύσεων για κάθε μεταβλητή σχεδίασης καθορίστηκε με βάση αριθμητικά πειράματα και προγενέστερη εμπειρία (Χ. Φρουζάκης, προσωπική επικοινωνία). Στο παρόν πρόβλημα, το πεδίο ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης ορίστηκε ως εξής (ονόματα μεταβλητών του αρχείου εισόδου *chem.inp*):

	Μεταβλητές Σχεδίασης (Design Variables)	**Πεδίο ορισμού**	
		Min	Max
1	**A** (mole-cm-s-K) :	0.2e16	5.0e16
2	$\mathbf{E_a}$ (cal/mole)	20,000	45,000
3	**n**	-1	1
4	H_2 order**, a**	1.2	3.0
5	O_2 order, **b**	0.01	0.40

Αντικειμενικές Συναρτήσεις

Στόχος της βελτιστοποίησης είναι η κατά το δυνατό προσέγγιση των τιμών της στρωτής ταχύτητας φλόγας και του πάχους αυτής, όπως αυτές προκύπτουν από την προσομοίωση με χρήση του πλήρους μηχανισμού. Εάν οι αντίστοιχες τιμές πλήρους μηχανισμού είναι ${S_L}^{TARGET}$ και ${\delta_F}^{TARGET}$, τότε το διάνυσμα των δύο αντικειμενικών συναρτήσεων (προς ελαχιστοποίηση) ορίζεται ως:

$$\vec{F} = \left(\left| \frac{S_L - {S_L}^{TARGET}}{{S_L}^{TARGET}} \right|, \left| \frac{\delta_F - {\delta_F}^{TARGET}}{{\delta_F}^{TARGET}} \right| \right)^T$$

όπου S_L, δ_F οι τιμές που προκύπτουν για έναν συνδυασμό των μεταβλητών σχεδίασης, και χρήση του απλοποιημένου μηχανισμού. Σημειώνεται ότι στο παρόν πρόβλημα δεν τίθενται περιορισμοί.

Χρησιμοποιώντας τους ίδιους συμβολισμούς που χρησιμοποιήσαμε στο Κεφάλαιο 3, το παρόν πρόβλημα βελτιστοποίησης λαμβάνει την ακόλουθη μαθηματική μορφή:

$$\left\{ \begin{array}{c} min\vec{F}(\vec{x}) = \left(\left| \frac{S_L - S_L{}^{TARGET}}{S_L{}^{TARGET}} \right|, \left| \frac{\delta_F - \delta_F{}^{TARGET}}{\delta_F{}^{TARGET}} \right| \right)^T \\ \vec{x} = (A, E_a, n, a, b) \end{array} \right\}$$

4.3.2 Καύση μεθανίου σε αέρα – μηχανισμός ενός βήματος

<u>Μεταβλητές σχεδίασης και χώρος αναζήτησης λύσεων</u>

Η συνολική αντίδραση για την καύση μεθανίου σε αέρα είναι:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Σε αντιστοιχία με την περίπτωση της καύσης υδρογόνου σε αέρα, οι μεταβλητές σχεδίασης είναι:

1. Η σταθερά του προεκθετικού παράγοντα, A (mole-cm-s-K)
2. Η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a (cal/mole)
3. Ο εκθέτης της θερμοκρασίας στον προεκθετικό παράγοντα, n
4. Η τάξη (εκθέτης της συγκέντρωσης) του CH_4
5. Η τάξη (εκθέτης της συγκέντρωσης) του O_2

Το πεδίο ορισμού καθεμίας εκ των πέντε (5) μεταβλητών σχεδίασης ταυτίζεται με το αντίστοιχο του προβλήματος της καύσης υδρογόνου σε αέρα με χρήση μηχανισμού ενός βήματος (βλ. Ενότητα 4.3.1). Τέλος, η μαθηματική διατύπωση του προβλήματος βελτιστοποίησης είναι επίσης αντίστοιχη με αυτή της Ενότητας 4.3.1.

4.3.3 Καύση μεθανίου σε αέρα – μηχανισμός δύο βημάτων

<u>Μεταβλητές σχεδίασης και χώρος αναζήτησης λύσεων</u>

Για την καύση μεθανίου σε αέρα, έχει προταθεί ο ακόλουθος μηχανισμός δύο βημάτων (βλ. Polifke et al. [**20**], Bibrzycki and Poinsot [**1**]):

$$2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2O \qquad (1)$$
$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \qquad (2)$$

Για καθεμία από τις δύο στοιχειώδεις αντιδράσεις, αναζητούνται οι βέλτιστες τιμές των πέντε (5) μεταβλητών σχεδίασης (βλ. Ενότητα 4.3.1). Το πεδίο ορισμού καθεμίας εκ των δέκα (10) συνολικά μεταβλητών σχεδίασης διατηρείται όπως στην Ενότητα 4.3.1. Επίσης, η μαθηματική διατύπωση του προβλήματος βελτιστοποίησης είναι αντίστοιχη με αυτή της Ενότητας 4.3.1.

4.4 Σύζευξη του πακέτου CHEMKIN με κώδικα βελτιστοποίησης.

Στο πλαίσιο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, χρησιμοποιήθηκε η βιβλιοθήκη γενετικών αλγορίθμων *ParadisEO* [**2**], η οποία κάνει χρήση του αλγορίθμου NSGA-II (Non–dominated Sorting Genetic Algorithm) [**4**]. Εδώ, δημιουργήθηκε ένα συνολικό πακέτο (*OBJECTIVE*), με σύζευξη του πακέτου CHEMKIN με τον γενετικό αλγόριθμο. Ο κώδικας σύζευξης *OBJECTIVE* αναπτύχθηκε σε γλώσσα προγραμματισμού C++. Στο πλαίσιο του δημιουργηθέντος πακέτου, υπάρχει η δυνατότητα βελτιστοποίησης για χημικό μηχανισμό μειωμένης τάξης ενός ή δύο βημάτων, με δυνατότητα επέκτασης σε περισσότερα βήματα.

Το εκτελέσιμο αρχείο που τελικά δημιουργείται ονομάζεται *OPTIM*. Πριν εκτελεστεί το πρόγραμμα OPTIM, πρέπει να δημιουργηθούν τα αρχεία *options* και *chemInpBasic*, καθώς και ο φάκελος *basic*. Ο φάκελος αρχείων *basic* περιέχει όλα τα αρχεία που είναι απαραίτητα για την εκτέλεση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN. Στο αρχείο *options*, ένα παράδειγμα του οποίου παρουσιάζεται στη συνέχεια, περιέχονται:

1. Η διαδρομή (path) για τον φάκελο *basic*.
2. Ο αριθμός των μεταβλητών σχεδίασης.
3. Το πεδίο ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης.
4. Ο αριθμός των αντικειμενικών συναρτήσεων.
5. Η τιμή της στρωτής ταχύτητας φλόγας, S_L^{TARGET}, και αυτή του πάχους της φλόγας, δ_F^{TARGET}, όπως αυτές υπολογίστηκαν για την περίπτωση του πλήρους μηχανισμού.

<u>Παράδειγμα του αρχείου *options* για καύση μεθανίου σε αέρα με φ=0.6, και μηχανισμό ενός βήματος:</u>

C:\\DIPLWMATIKI\\CH4\\1step\\0.6\\basic----------*(Διάδρομή φακέλου 'basic')*
5----------*(Ο αριθμός των μεταβλητών σχεδίασης)*
1 ***0.2e16 5.0e16*** **0** ---------*(Πεδίο ορισμού προ-εκθετικού συντελεστή A (mole-cm-s-K))*
2 ***2000 045000*** **0** ----------*(Πεδίο ορισμού ενέργειας ενεργοποίησης E_a (cal/mole))*
3 ***-1.0 1.0*** **0** ----------*(Πεδίο ορισμού εκθέτη της θερμοκρασίας n)*
4 ***1.2 3.0*** **0** ----------*(Πεδίο ορισμού της τάξης του CH_4)*
5 ***0.01 0.4*** **0** ----------*(Πεδίο ορισμού της τάξης του O_2)*
2 ----------*(Αριθμός* αντικειμενικών συναρτήσεων*)*
11.7560940.093987278 ----------*(Αρχικές τιμές S_L(cm/s)και δ_F(cm))*
100----------*(Τέλος του αρχείου)*

Παράδειγμα του αρχείου *chemInpBasic* για καύση μεθανίου σε αέρα με Φ=0.6, και μηχανισμό ενός βήματος:

ELEMENTS *H O C N* END
SPECIES *CH4 CH3 CH2 CH CH2O HCO CO2 CO H2 H O2 O OH HO2 H2O2 H2O N2* END
REACTIONS CAL/MOLE
CH4+2O2=CO2+2H2O--*(Συντελεστές Arrhenius – δεν συμπληρώνονται)*
FORD/CH4 - *(Τιμή τάξης CH_4 – δεν συμπληρώνεται)*
FORD/O2 - *(Τιμή τάξης O_2 – δεν συμπληρώνεται)*
END

Τα βήματα λειτουργίας του κώδικα σύζευξης *OBJECTIVE* είναι τα ακόλουθα:

1. Γίνεται προσπέλαση του αρχείου *options* για τη λήψη των βασικών επιλογών του προβλήματος.
2. Επιλέγονται τυχαίες αρχικές τιμές των μεταβλητών σχεδίασης του προβλήματος, εντός του πεδίου ορισμού αυτών.
3. Γίνεται προσπέλαση του αρχείου *chemInpBasic*, το οποίο περιέχει τον χημικό μηχανισμό μειωμένης τάξης. Ειδικότερα, το αρχείο περιέχει τα χημικά στοιχεία και τις ενώσεις που συμμετέχουν στον μηχανισμό. Σημειώνεται ότι το αρχείο δεν περιέχει τις τιμές παραμέτρων της εξίσωσης Arrhenius και τις τάξεις των αντιδρώντων, δηλαδή τις μεταβλητές σχεδίασης του προβλήματος. Το αρχείο *chemInpBasic* αντιγράφεται στο αρχείο *chem.inp*, και τοποθετούνται στο τελευταίο οι ορισθείσες τιμές των μεταβλητών σχεδίασης.
4. Καλούνται και εκτελούνται διαδοχικά τα προγράμματα *chem, tran* και *premix*.
5. Γίνεται προσπέλαση του αρχείου *premix.out*, το οποίο περιέχει τα αποτελέσματα, συγκεκριμενοποιούνται οι τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας, S_L, και του πάχους της φλόγας, δ_F, και τοποθετούνται στο αρχείο *results*.
6. Υπολογίζονται οι αντικειμενικές συναρτήσεις (με βάση την απόκλιση των τιμών S_L και δ_F από τις τιμές του πλήρους μηχανισμού).
7. Αξιολογείται η παρούσα λύση (χρωμόσωμα), και καθορίζεται για αυτήν η τιμή της συνάρτησης καταλληλότητας (fitness value).
8. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία για όλα τα χρωμοσώματα του πληθυσμού.
9. Τοποθετούνται στον φάκελο *results* τα αρχεία *iterResults01* (περιέχει τις τιμές των μεταβλητών σχεδίασης κάθε χρωμοσώματος του πληθυσμού) και *ObjCalculations01* (περιέχει τις αντίστοιχες τιμές των αντικειμενικών συναρτήσεων). Επίσης, τοποθετούνται στο αρχείο *ParetoFront* οι τιμές των αντικειμενικών συναρτήσεων του μετώπου Pareto της παρούσας γενιάς.
10. Ελέγχεται η εκπλήρωση των κριτηρίων τερματισμού της διαδικασίας. Εάν αυτά δεν εκπληρούνται, συνεχίζεται η διαδικασία.
11. Σε συνέχιση της διαδικασίας, επιλέγονται άτομα υψηλούς ποιότητας, με βάση την αξιολόγηση στο βήμα (7).

12. Δημιουργούνται νέα άτομα, με χρήση κατάλληλων τελεστών, συγκεκριμένα: διασταύρωση μεταξύ των επιλεγέντων ατόμων, μετάλλαξη, ελιτισμός, τυχαία δημιουργία.
13. Επιστροφή στο βήμα (3).

Κεφάλαιο 5^{ο} : Αποτελέσματα

Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται υπολογιστικά αποτελέσματα στρωτής φλόγας προανάμιξης (α) για καύση υδρογόνου σε αέρα, και (β) μεθανίου σε αέρα. Καί στις δύο περιπτώσεις, εξετάζεται ένα σημαντικό εύρος λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα προκύπτουν με χρήση του πακέτου CHEMKIN, για πλήρη χημεία, καθώς και για χημεία μειωμένης τάξης. Για την τελευταία περίπτωση, έχει γίνει σύζευξη του πακέτου CHEMKIN με λογισμικό βελτιστοποίησης, με στόχο τον βέλτιστο καθορισμό των παραμέτρων της χημικής κινητικής των μηχανισμών μειωμένης τάξης. Τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα συγκρίνονται με αντίστοιχα, πειραματικά και υπολογιστικά, της βιβλιογραφίας.

5.1 Καύση υδρογόνου σε αέρα

5.1.1 Προσομοίωση καύσης υδρογόνου σε αέρα με πλήρη χημεία

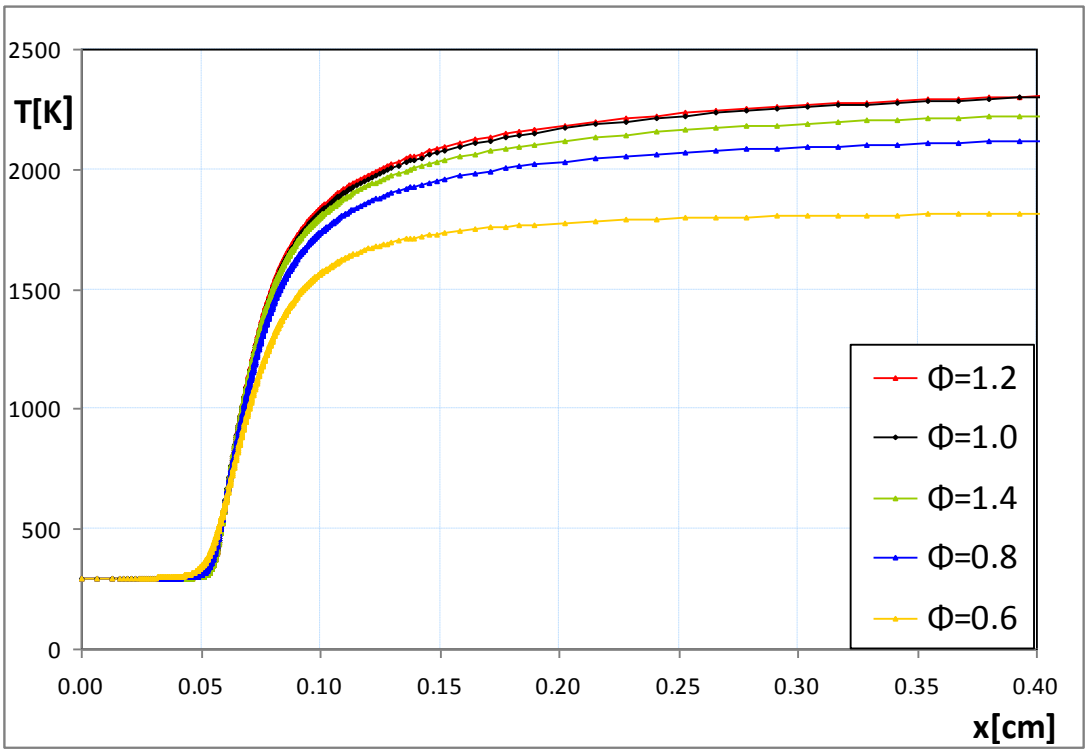
Στην παρούσα εργασία. χρησιμοποιείται ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής του Princeton για την καύση υδρογόνου σε αέρα [**26**]. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει 8 ενώσεις (H_2, O_2, H, O, OH, HO_2, H_2O_2 και H_2O) και 19 στοιχειώδεις χημικές αντιδράσεις. Στον πίνακα **5.1**, παρουσιάζεται ο λεπτομερής χημικός μηχανισμός του Princeton, συμπεριλαμβανομένων των τιμών των παραμέτρων των ειδικών σταθερών των στοιχειωδών αντιδράσεων.

	Αντίδραση	**Προ-εκθετικός παράγοντας A (mole-cm-s-K)**	**Εκθέτης θερμοκρασίας n**	**Ενέργεια ενεργοποίησης E_a (cal/mole)**
1.	H+O2=O+OH	3.547E+15	-0.406	1.6599E+4
2.	O+H2=H+OH	0.508E+05	2.670	0.629E+04
3.	H2+OH=H2O+H	0.216E+09	1.51	0.343E+04
4.	O+H2O=OH+OH	2.97e+06	2.02	1.34e+4
5.	H2+M=H+H+M	4.577E+19	-1.40	1.0438E+05
	H2/2.5/ H2O/12/			
6.	O+O+M=O2+M	6.165E+15	-0.50	0.000E+00
	H2/2.5/ H2O/12/			
7.	O+H+M=OH+M	4.714E+18	-1.00	0.000E+00
	H2/2.5/ H2O/12/			
8.	H+OH+M=H2O+M	3.800E+22	-2.00	0.000E+00
	H2/2.5/ H2O/12/			

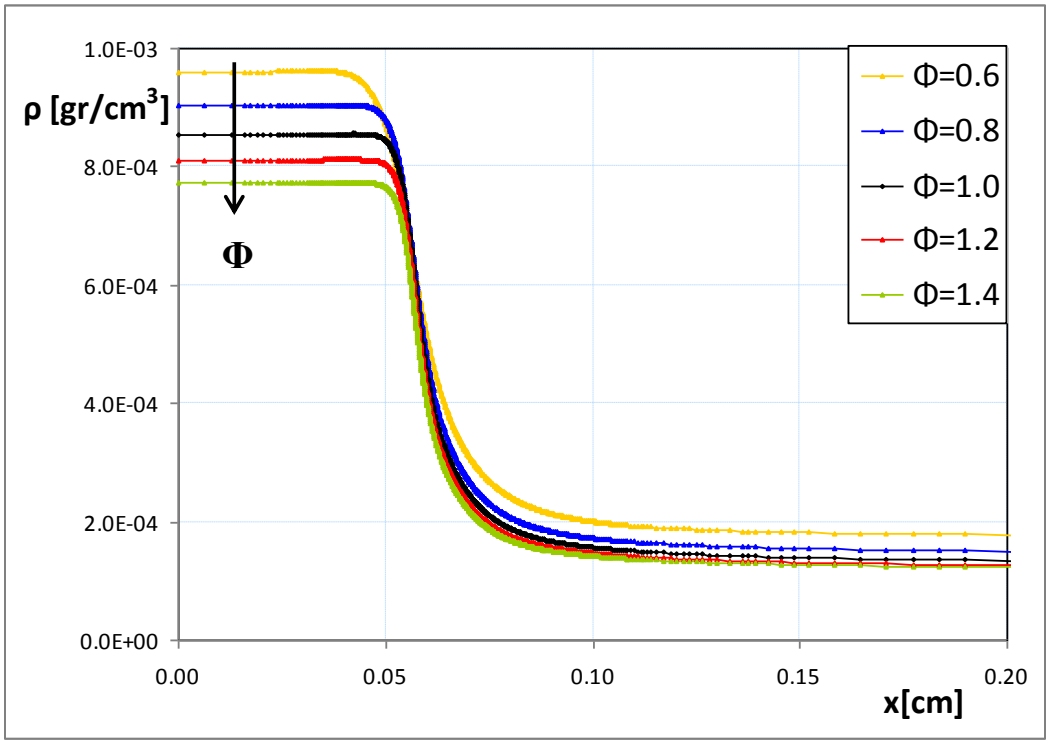
9.	H+O2(+M)=HO2(+M)	1.475E+12	0.60	0.00E+00
	LOW/6.366E+20 -1.72 5.248E+02/ TROE/0.8 1E-30 1E+30/ H2/2.0/ H2O/11./ O2/0.78/			
10.	HO2+H=H2+O2	1.66E+13	0.00	0.823E+03
11.	HO2+H=OH+OH	7.079E+13	0.00	2.95E+02
12.	HO2+O=O2+OH	0.325E+14	0.00	0.00E+00
13.	HO2+OH=H2O+O2	2.890E+13	0.00	-4.970E+02
14.	HO2+HO2=H2O2+O2	4.200e+14	0.00	1.1982e+04
	HO2+HO2=H2O2+O2	1.300e+11	0.00	-1.6293e+3
15.	H2O2(+M)=OH+OH(+M)	2.951e+14	0.00	4.843E+04
	LOW/1.202E+17 0.00 4.55E+04/ TROE/0.5 1E-30 1E+30/ H2/2.5/ H2O/12/			
16.	H2O2+H=H2O+OH	0.241E+14	0.00	0.397E+04
17.	H2O2+H=HO2+H2	0.482E+14	0.00	0.795E+04
18.	H2O2+O=OH+HO2	9.550E+06	2.00	3.970E+03
19.	H2O2+OH=HO2+H2O	1.000E+12	0.00	0.000
	H2O2+OH=HO2+H2O	5.800E+14	0.00	9.557E+03

Πίνακας 5.1: Λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής για την καύση υδρογόνου σε αέρα [**26**].

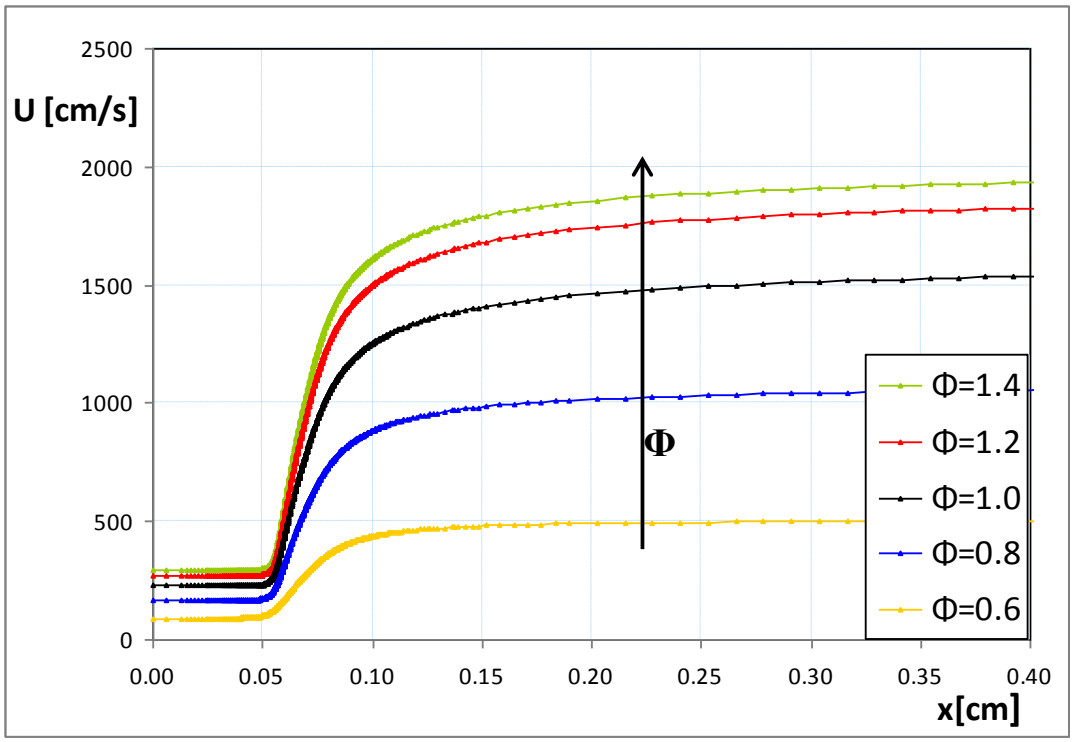
Στα διαγράμματα **5.1** έως **5.12** παρουσιάζονται οι χωρικές κατανομές της θερμοκρασίας, της πυκνότητας, της ταχύτητας και του κλάσματος μάζας όλων των ενώσεων που συμμετέχουν στον μηχανισμό, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση στρωτής, αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης υδρογόνου σε αέρα, με χρήση λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής [**26**], για τιμές του Φ ίσες με 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 και 1.4.



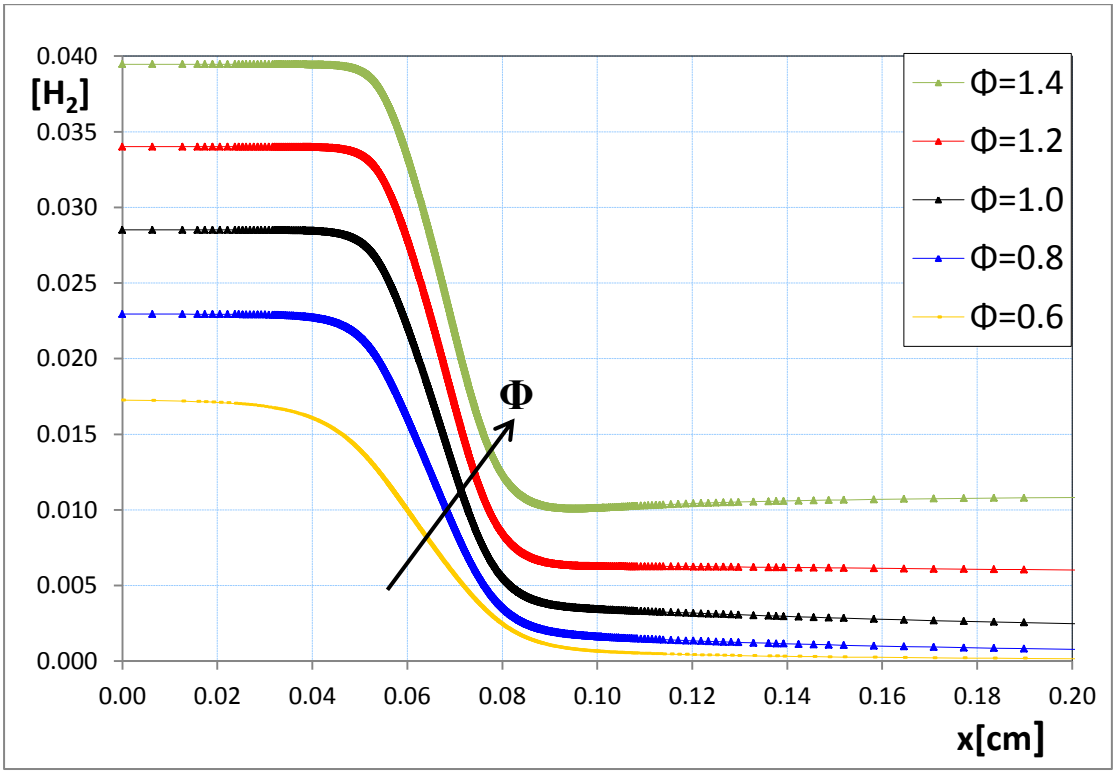
Διάγραμμα 5.1: Χωρική κατανομή της θερμοκρασίας, **T**, φλόγας προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ,από 0.6 έως 1.4, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



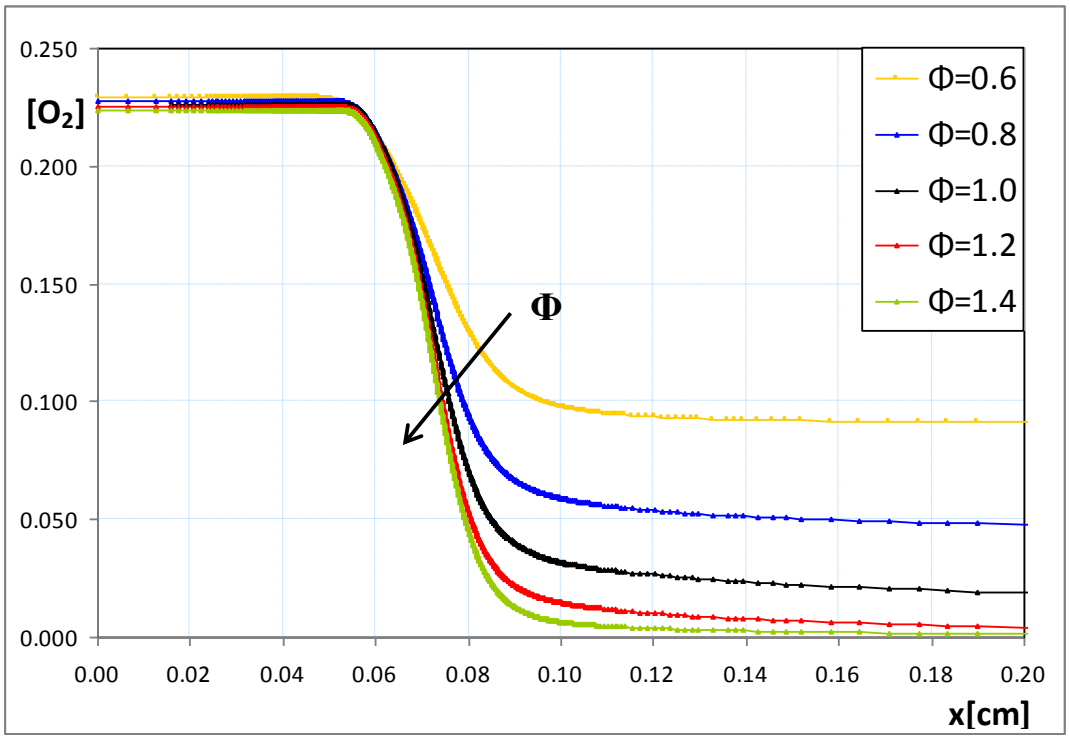
Διάγραμμα 5.2: Χωρική κατανομή της πυκνότητας, **ρ**, σε φλόγα προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ, από 0.6 έως 1.4, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



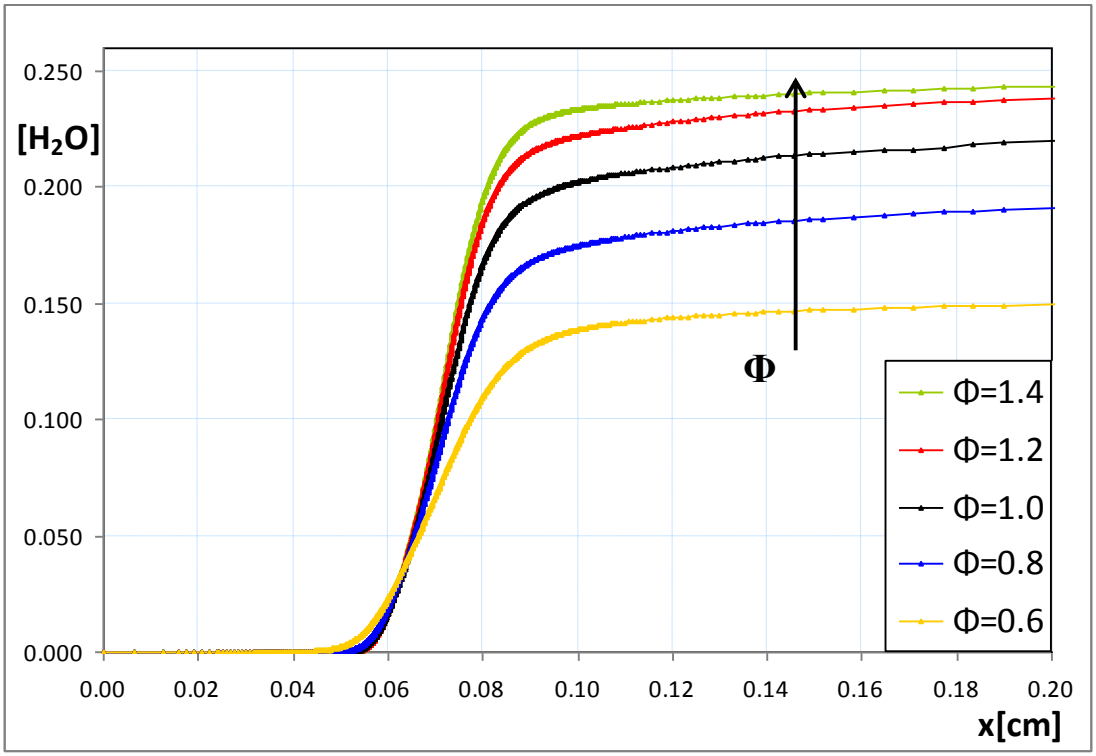
Διάγραμμα 5.3: Χωρική κατανομή της ταχύτητας, **U**,σε φλόγα προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ, από 0.6 έως 1.4, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



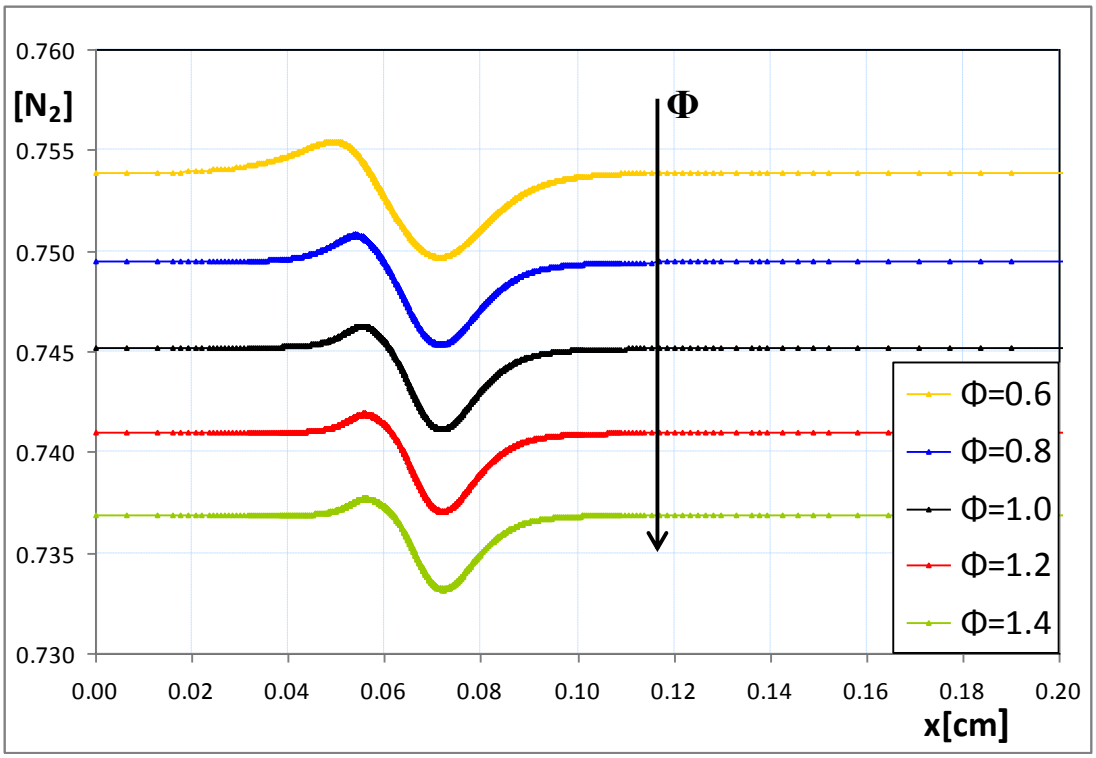
Διάγραμμα 5.4: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{H_2}$, φλόγας προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ, από 0.6 έως 1.4, με χρήση λεπτομερούς χημείας.



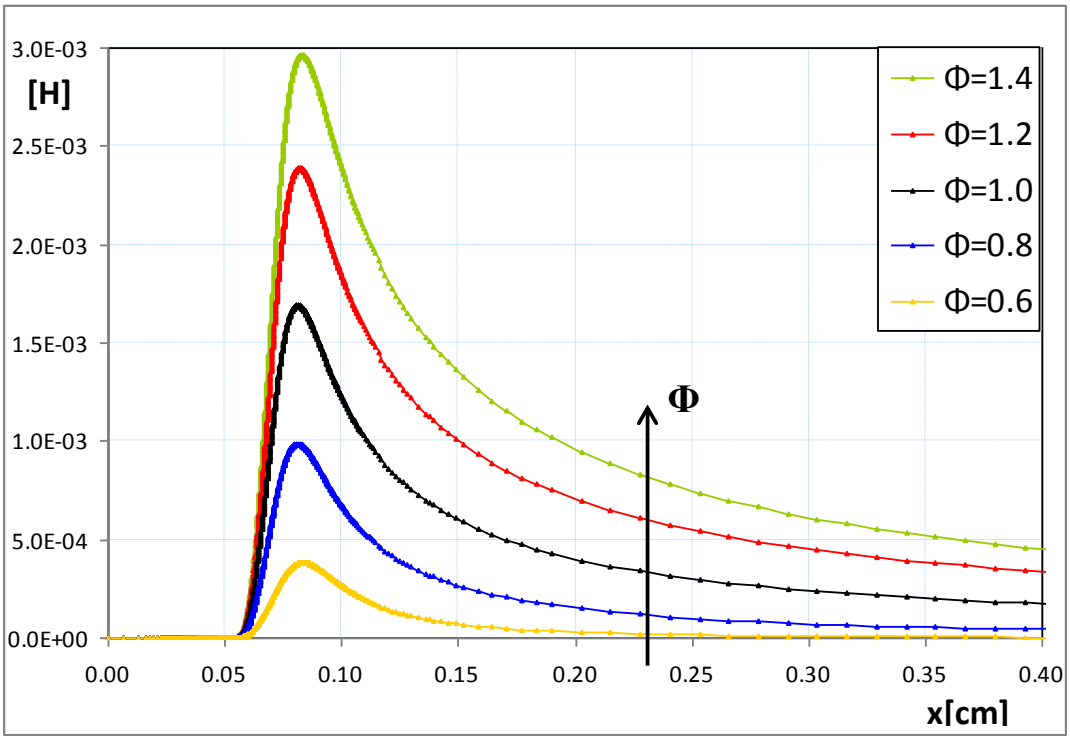
Διάγραμμα 5.5: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{O_2}$, σε φλόγα προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ από 0.6 έως 1.4, με χρήση λεπτομερους χημείας.



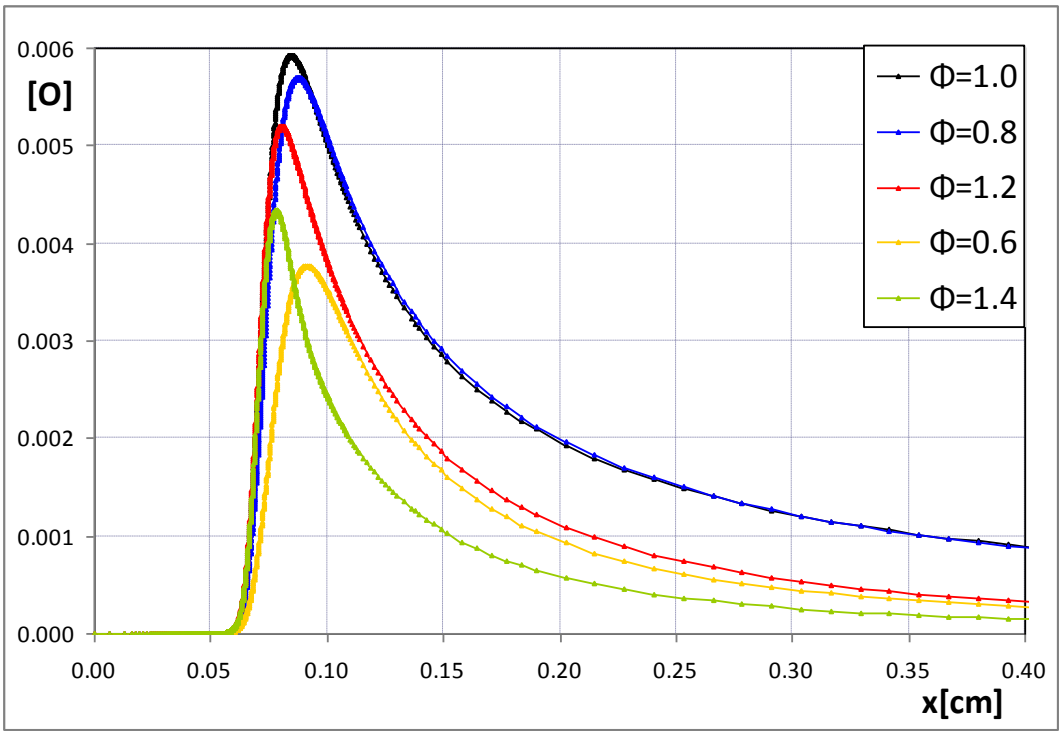
Διάγραμμα 5.6: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{H_2O}$, σε φλόγα προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ από 0.6 έως 1.4, με χρήση λεπτομερούς χημείας.



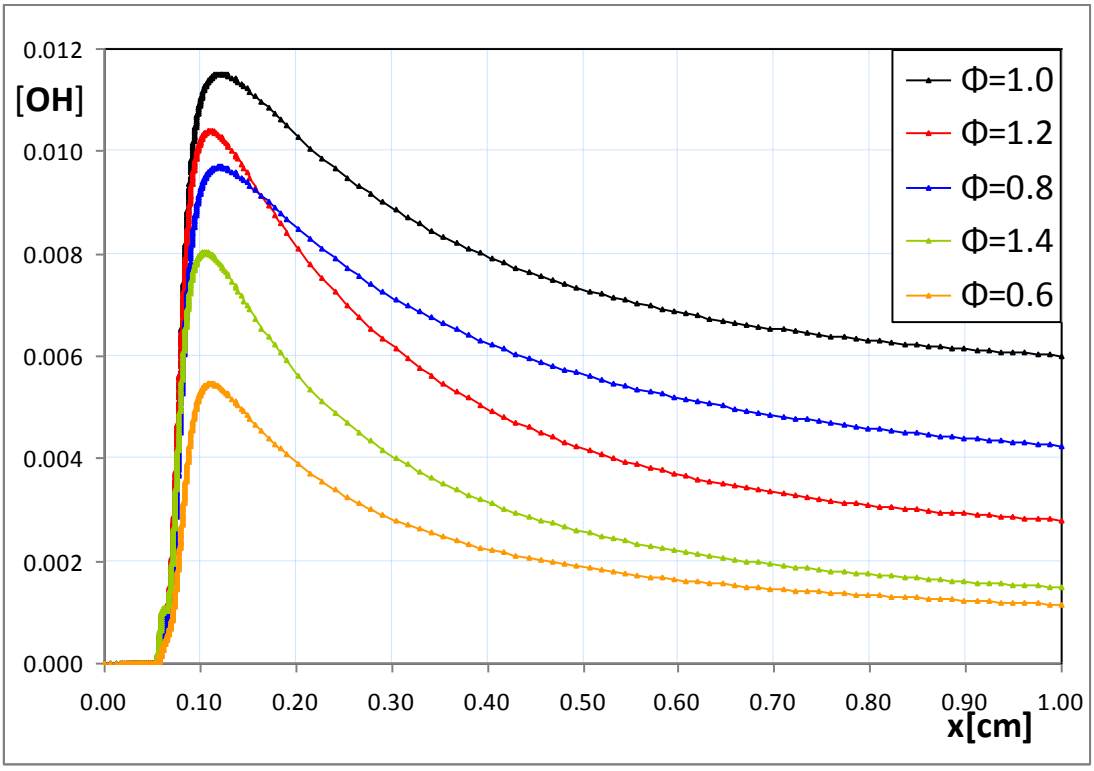
Διάγραμμα 5.7: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας N_2, φλόγας προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ από 0.6 έως 1.4, με χρήση λεπτομερούς χημείας.



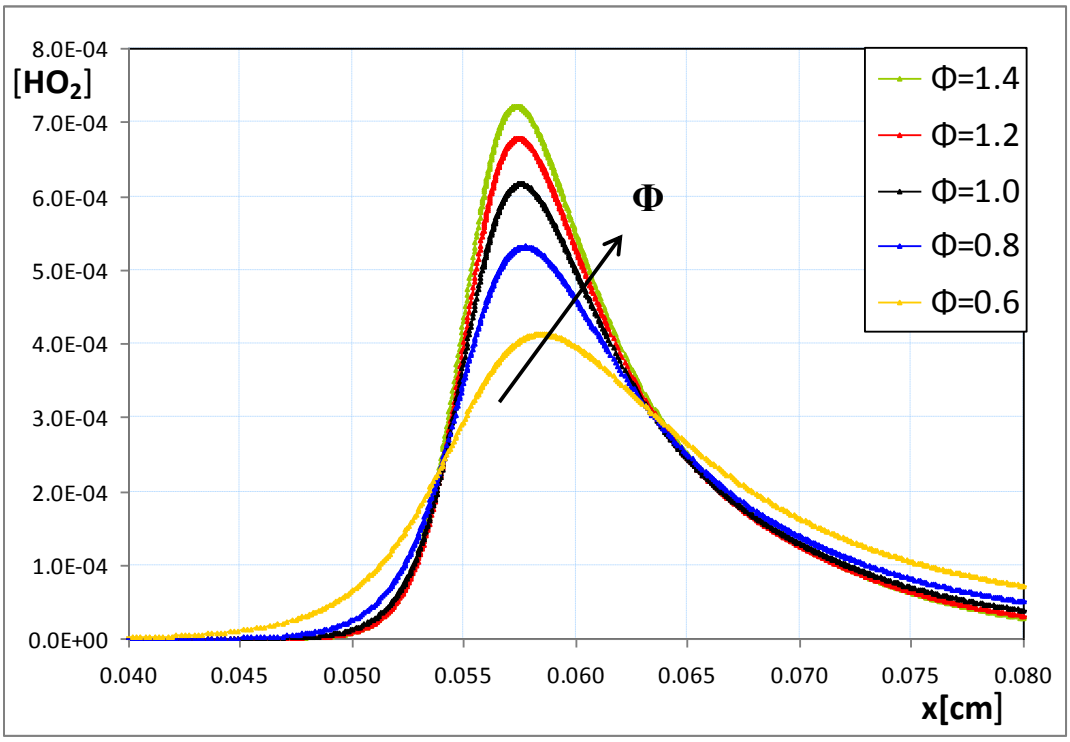
Διάγραμμα 5.8: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας της ελεύθερης ρίζας ατομικού υδρογόνου, **H**, σε φλόγα προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ, από 0.6 έως 1.4, με χρήση λεπτομερούς χημείας



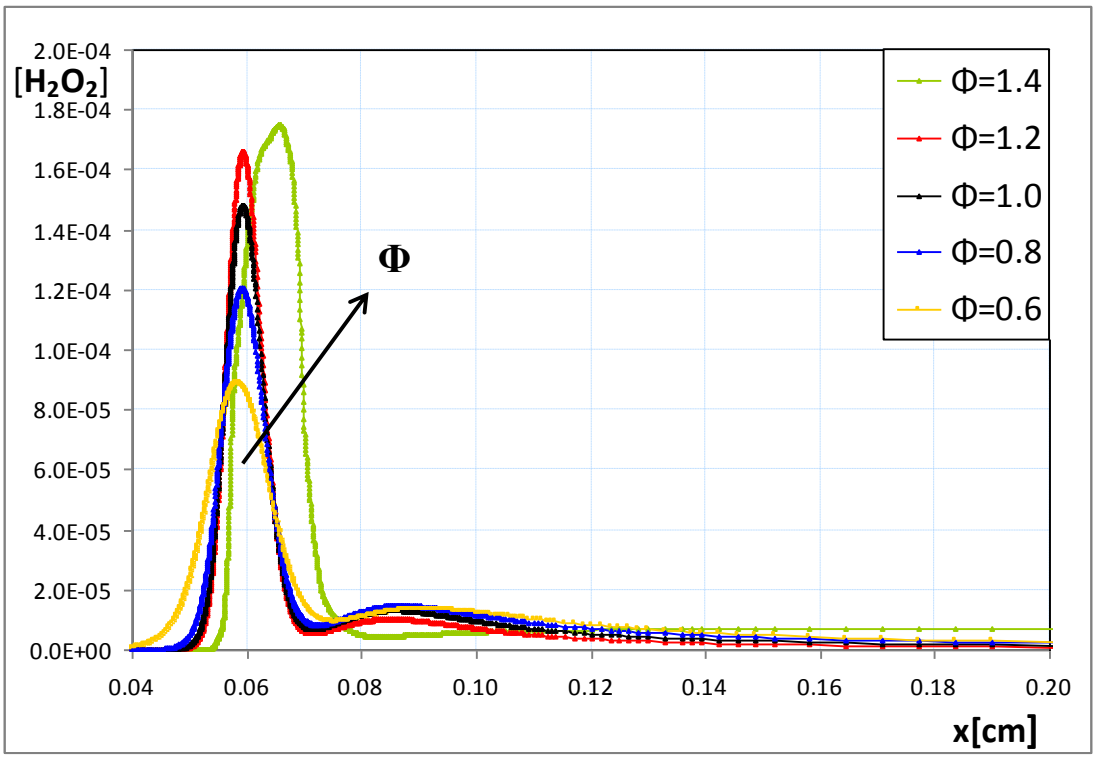
Διάγραμμα 5.9: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας της ελεύθερης ρίζας ατομικού οξυγόνου, **O**, σε φλόγα προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ, από 0.6 έως 1.4, με χρήση λεπτομερούς χημείας.



Διάγραμμα 5.10: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας της ελεύθερης ρίζας **OH**, σε φλόγα προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ, από 0.6 έως 1.4, με χρήση λεπτομερούς χημείας.



Διάγραμμα 5.11: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας της ελεύθερης ρίζας $\mathbf{HO_2}$, σε φλόγα προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ, από 0.6 έως 1.4, με χρήση λεπτομερούς χημείας.

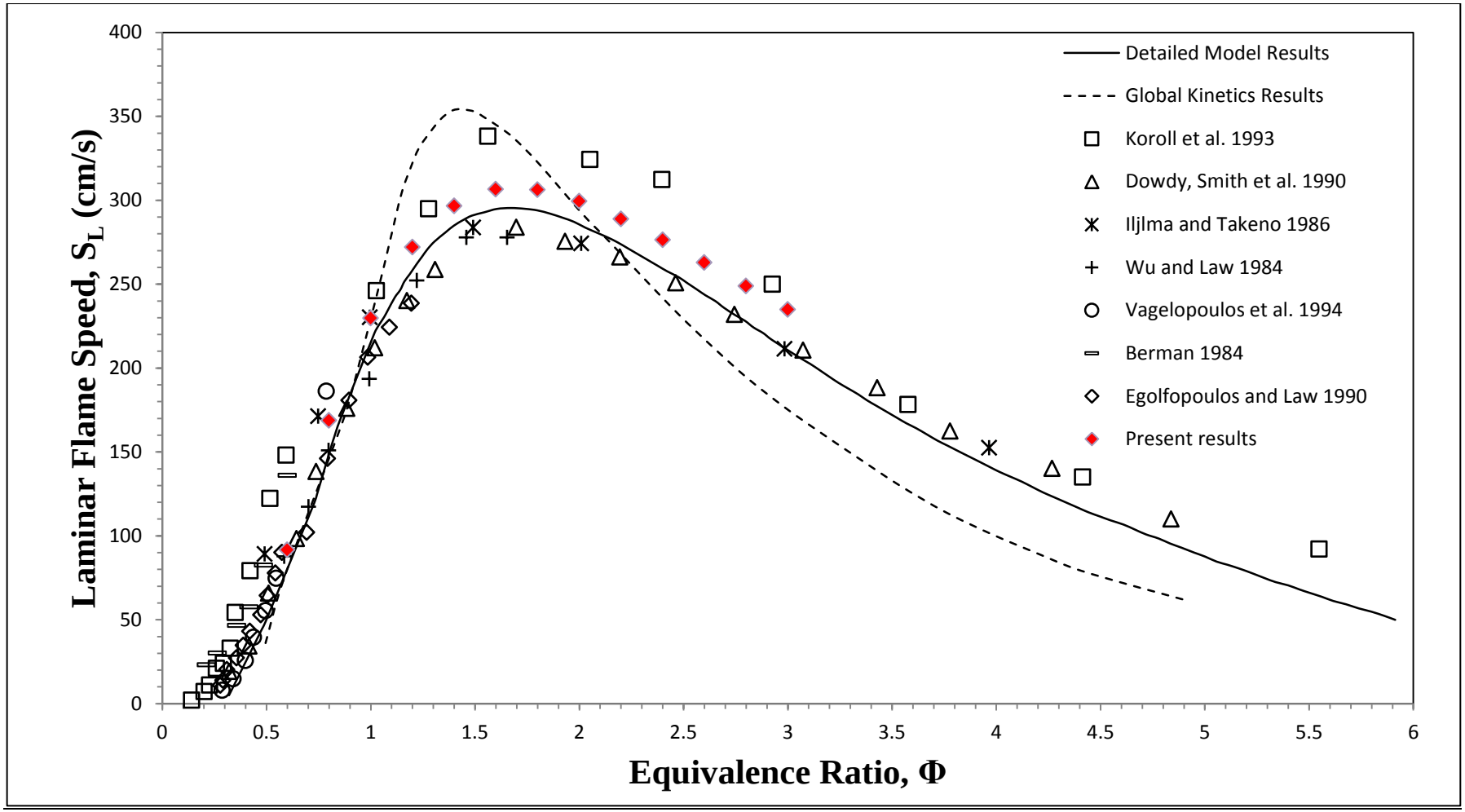


Διάγραμμα 5.12: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας της ελεύθερης ρίζας $\mathbf{H_2O_2}$, σε φλόγα προανάμιξης H_2/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ, από 0.6 έως 1.4, με χρήση λεπτομερούς χημείας.

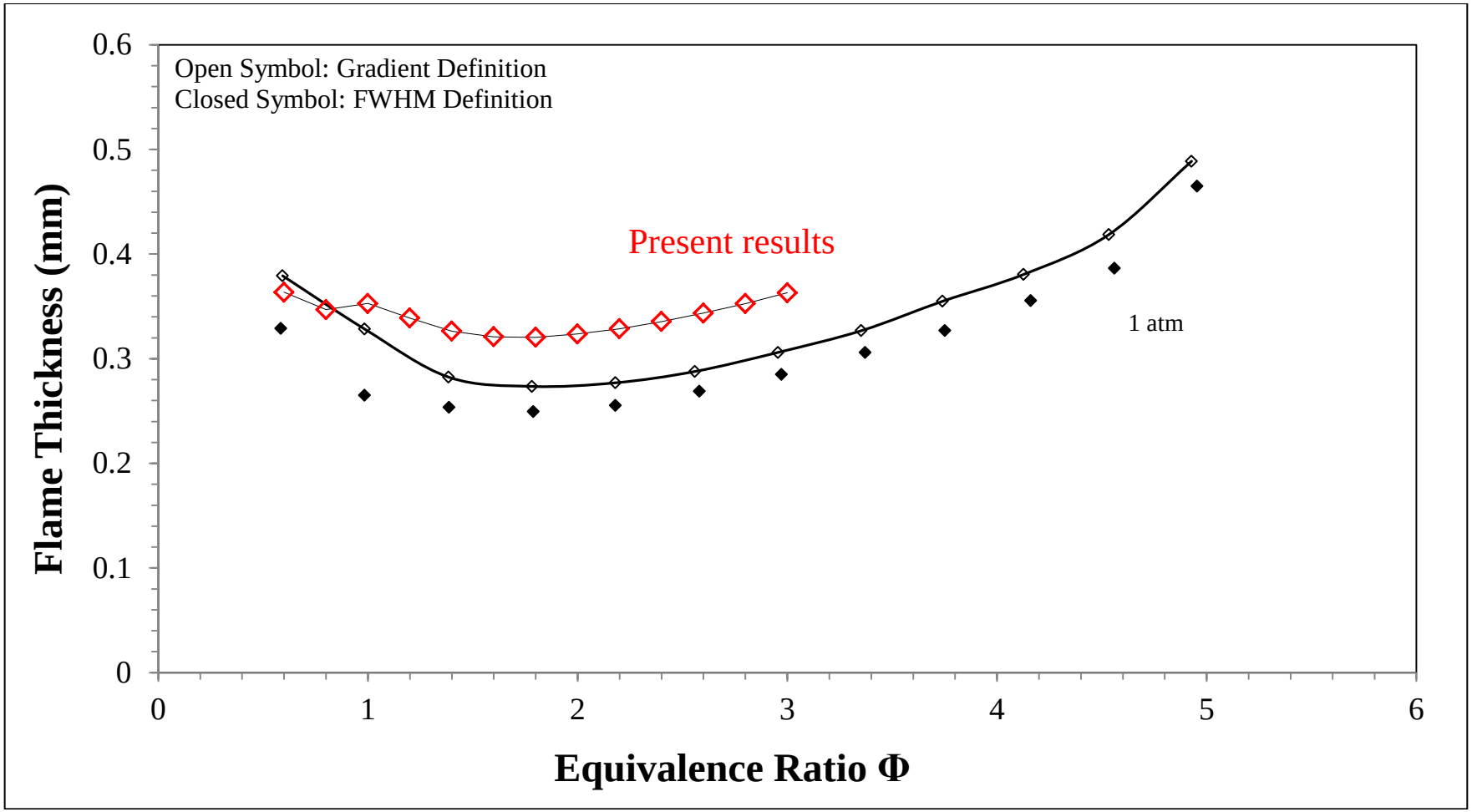
Το διάγραμμα **5.13** παρουσιάζει πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, για τη στρωτή ταχύτητα αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης υδρογόνου σε αέρα, συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, για ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία αντιδρώντων T=298 K [**15**]. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζονται τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα για τη στρωτή ταχύτητα αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης H_2/Air, με χρήση λεπτομερούς μηχανισμού [**26**]. Η σύγκλιση των παρόντων αποτελεσμάτων με αυτά της βιβλιογραφίας είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική.

Στο διάγραμμα **5.14** παρουσιάζονται αντίστοιχα υπολογιστικά αποτελέσματα για το πάχος της φλόγας, σε ατμοσφαιρική πίεση [**14**]. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζονται τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα για το πάχος της στρωτής ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης H_2/Air, με χρήση λεπτομερούς μηχανισμού [**26**]. Η σύγκριση με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική.

Από τα διαγράμματα **5.13** και **5.14** προκύπτει ότι η ταχύτητα της φλόγας μεγιστοποιείται για Φ≈1.5, ενώ το πάχος της φλόγας λαμβάνει ελάχιστες τιμές για τιμές του Φ μεταξύ 1.5 και 2.0.



Διάγραμμα 5.13: Στρωτή ταχύτητα,S_L [cm/s], ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης H_2/Air, συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, με βάση αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [**15**], και παρόντα αποτελέσματα με λεπτομερή χημεία (χρήση του πακέτου CHEMKIN).



Διάγραμμα 5.14: Πάχος, δ_F[mm], ατμοσφαιρικής στρωτής φλόγας προανάμιξης H_2/Air, συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, με βάση αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [**14**], και παρόντα αποτελέσματα με λεπτομερή χημεία (χρήση του πακέτου CHEMKIN).

5.1.2 Προσομοίωση καύσης υδρογόνου σε αέρα με χημεία ενός βήματος

Στο πλαίσιο της προσομοίωσης με χρήση χημείας ενός βήματος, οι παράμετροι της χημικής κινητικής θα πρέπει να έχουν τέτοιες τιμές, ώστε η διαφορά των τιμών S_L και δ_F, σε σχέση με αυτές του λεπτομερούς μηχανισμού, να είναι κατά δυνατό μικρές. Έτσι, διαμορφώνεται ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης με μεταβλητές σχεδίασης τις παραμέτρους της χημικής κινητικής (**A, n, E_a, a, b**) και αντικειμενικές συναρτήσεις τα μεγέθη: $\left|\frac{S_L - S_L^{TARGET}}{S_L^{TARGET}}\right|, \left|\frac{\delta_F - \delta_F^{TARGET}}{\delta_F^{TARGET}}\right|$. Ο καθορισμός του χώρου αναζήτησης λύσεων για κάθε μεταβλητή σχεδίασης καθορίστηκε με βάση αριθμητικά πειράματα και προγενέστερη εμπειρία (Χ. Φρουζάκης, προσωπική επικοινωνία). Στο παρόν πρόβλημα, το πεδίο ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης ορίστηκε αρχικά σύμφωνα με τον πίνακα **5.2**.

Μεταβλητές Σχεδίασης (Design Variables)		**Πεδίο ορισμού**	
		Min	Max
1	**A** (mole-cm-s-K) :	0.2e16	5.0e16
2	**E_a** (cal/mole)	20,000	45,000
3	**n**	-1	1
4	**a**	1.2	3.0
5	**b**	0.01	0.40

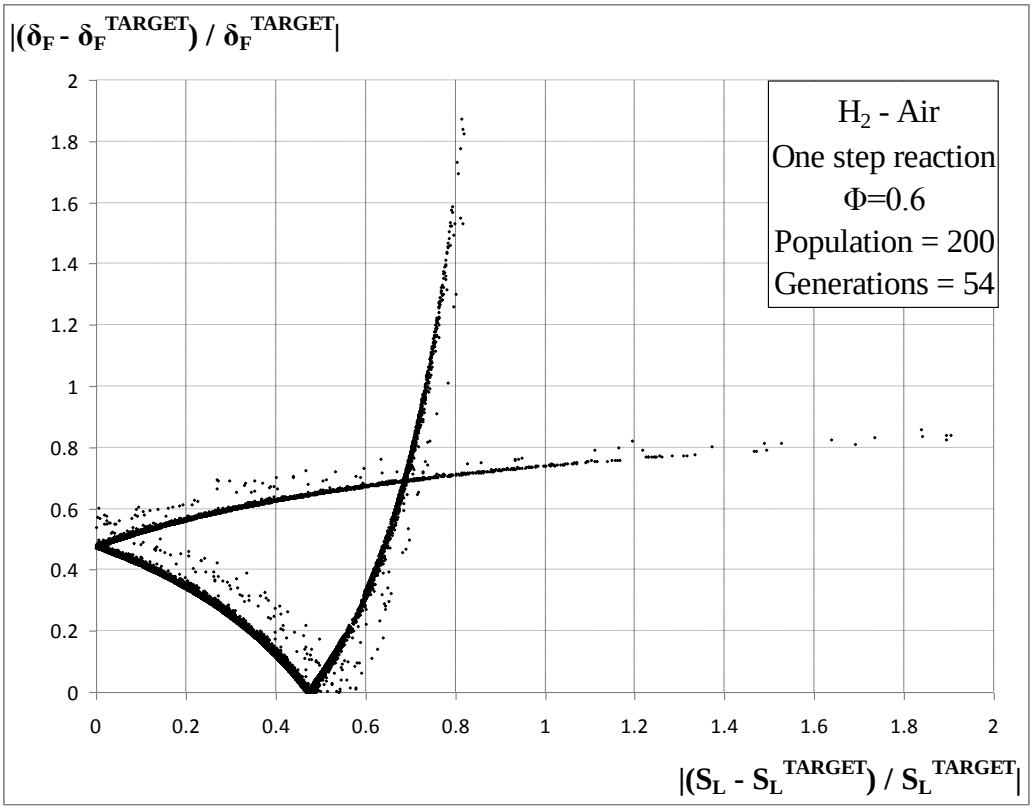
Πίνακας 5.2: Αρχικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης για το πρόβλημα βελτιστοποίησης ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης H_2/Air, με χρήση χημείας ενός βήματος.

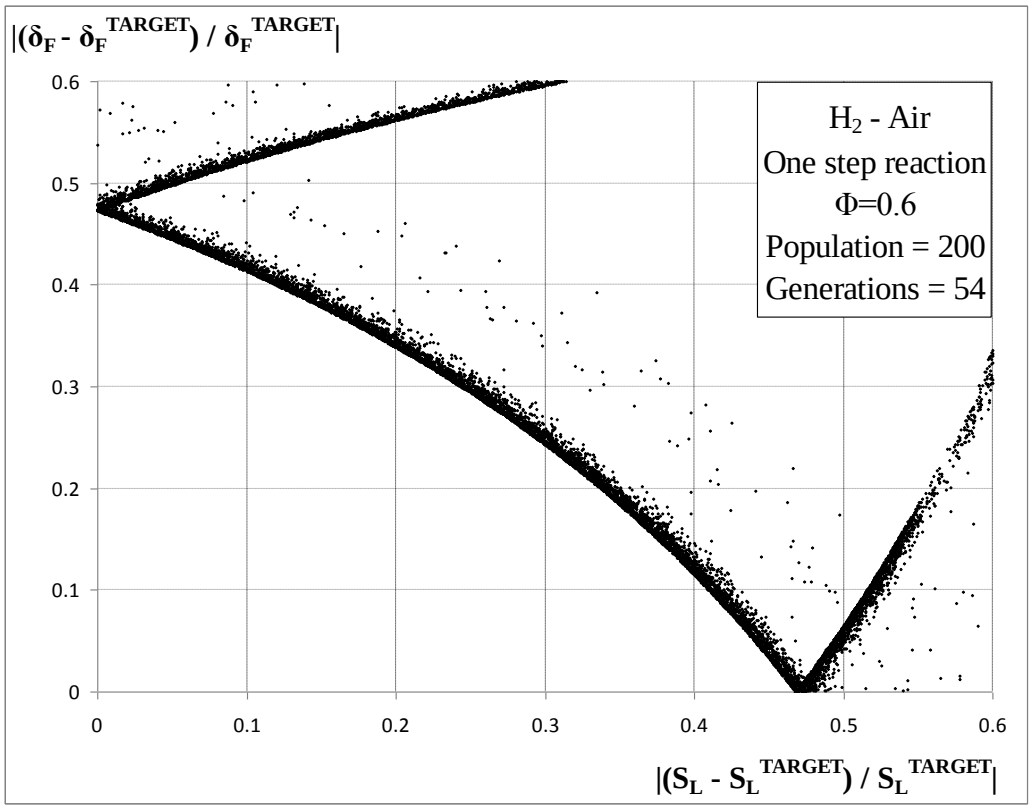
<u>Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου - αέρα Φ=0.6</u>

Οι τιμές της στρωτής ταχύτητας αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης υδρογόνου και του πάχους αυτής, όπως υπολογίζονται με χρήση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN, για τον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, σε αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 1 atm και 298K αντίστοιχα, είναι:

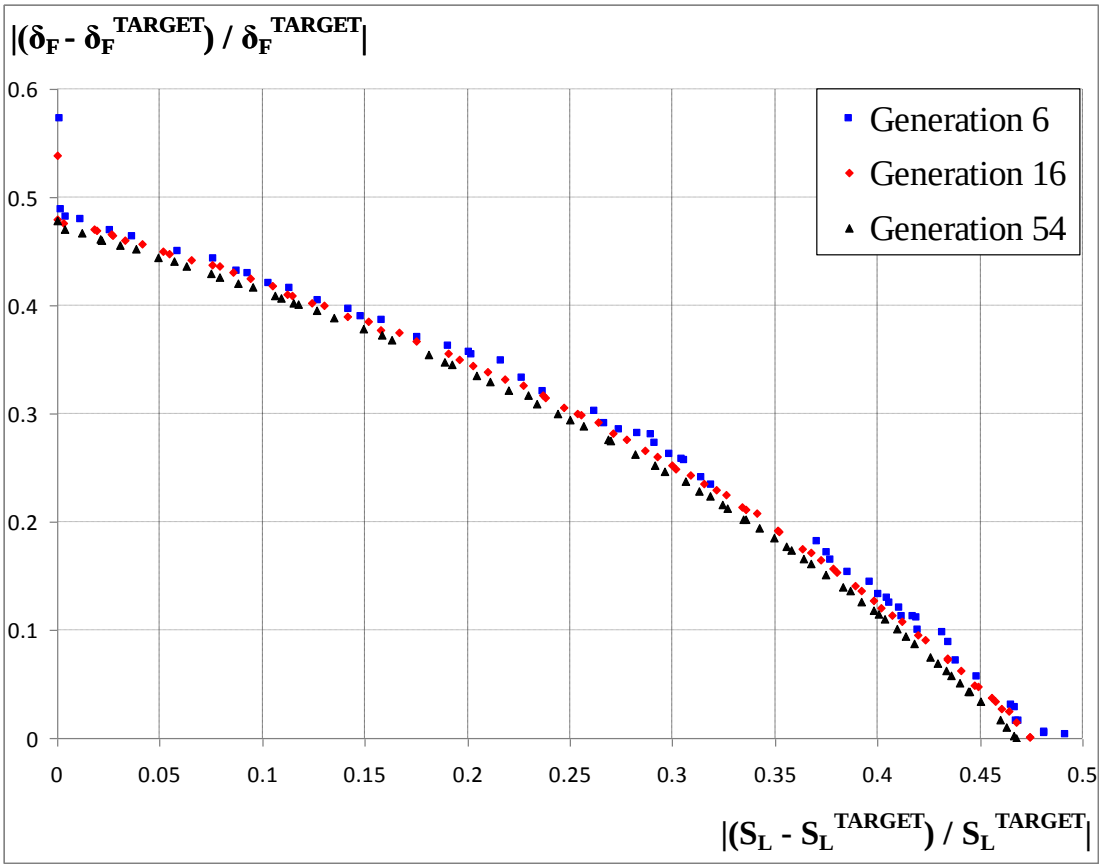
- Στρωτή ταχύτητα φλόγας: S_L= 91.58 cm/s
- Πάχος φλόγας: δ_F = 0.0363 cm

Στα διαγράμματα **5.15** και **5.16** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προβλήματος βελτιστοποίησης, για Φ=0.6 και χημεία ενός βήματος (αντικειμενικές συναρτήσεις και μέτωπα Pareto). Παρατηρήθηκε ότι, για γενιές αποτελούμενες από 200 άτομα, το μέτωπο Pareto παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο μετά από 54 γενιές.





Διάγραμμα 5.15: Τιμές των αντικειμενικών συναρτήσεων για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ = 0.6. Τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης έχουν τεθεί σύμφωνα με τον πίνακα **5.2**.



Διάγραμμα 5.16: Μέτωπα Pareto για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6. Τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης έχουν τεθεί σύμφωνα με τον πίνακα **5.2**.

Για τις λύσεις που συνιστούν το τελικό μέτωπο Pareto, ελέγχθηκε το εύρος μεταβολής των μεταβλητών σχεδίασης. Στα διαγράμματα **5.17** έως **5.21** παρουσιάζεται η μεταβολή των πέντε μεταβλητών σχεδίασης του προβλήματος βελτιστοποίησης κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto (συγκεκριμένα, συναρτήσει της μίας αντικειμενικής συνάρτησης, αυτής που σχετίζεται με την απόκλιση των τιμών του S_Lαπό τις αντίστοιχες που προκύπτουν με χρήση του λεπτομερούς μηχανισμού). Με βάση τη μορφή του μετώπου Pareto, αύξηση των τιμών της μίας αντικειμενικής συνάρτησης αντιστοιχεί σε μείωση των τιμών της άλλης.

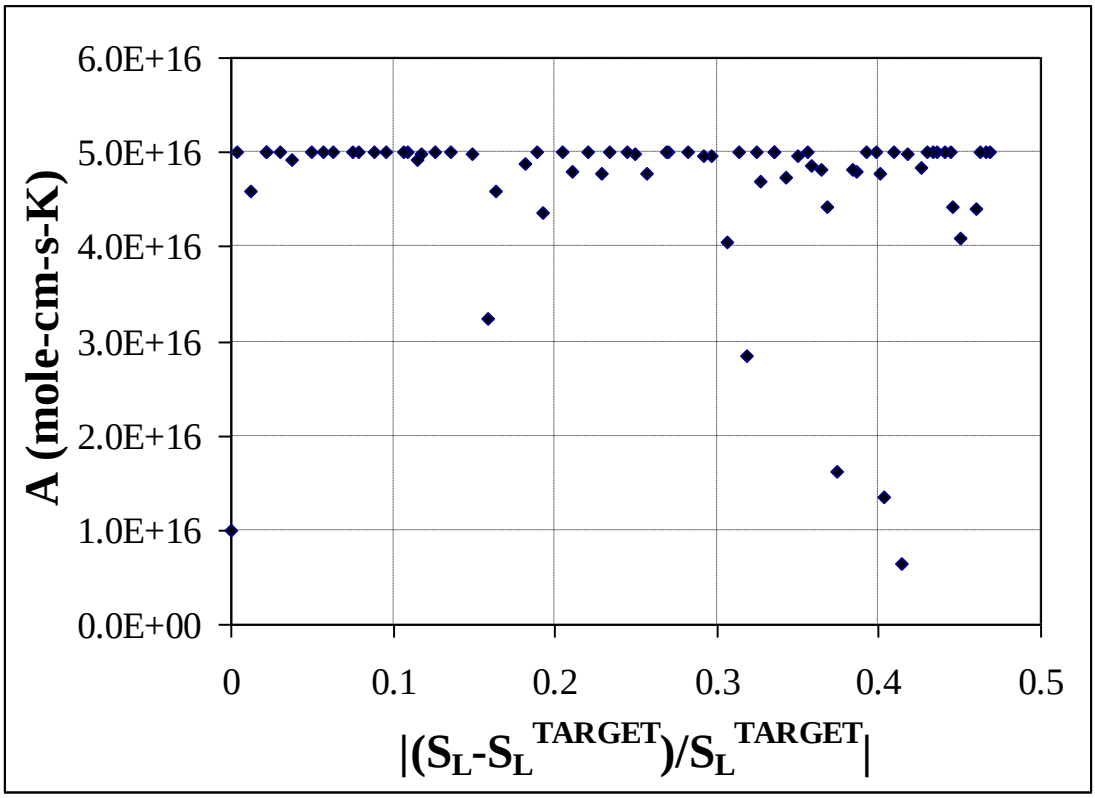
Από τα διαγράμματα **5.17** έως **5.21** προκύπτει ότι, για τέσσερις από τις πέντε μεταβλητές σχεδίασης, οι τιμές ενός συντριπτικά μεγάλου ποσοστού των βέλτιστων λύσεων συμπίπτουν με ένα από τα δύο όρια του πεδίου ορισμού, όπως αυτά τέθηκαν στον πίνακα **5.2**. Συγκεκριμένα, προέκυψαν:

- **A**, τιμές στο άνω όριο
- $\mathbf{E_a}$, τιμές στο κάτω όριο
- **n**, τιμές στο άνω όριο
- **b**, τιμές στο κάτω όριο

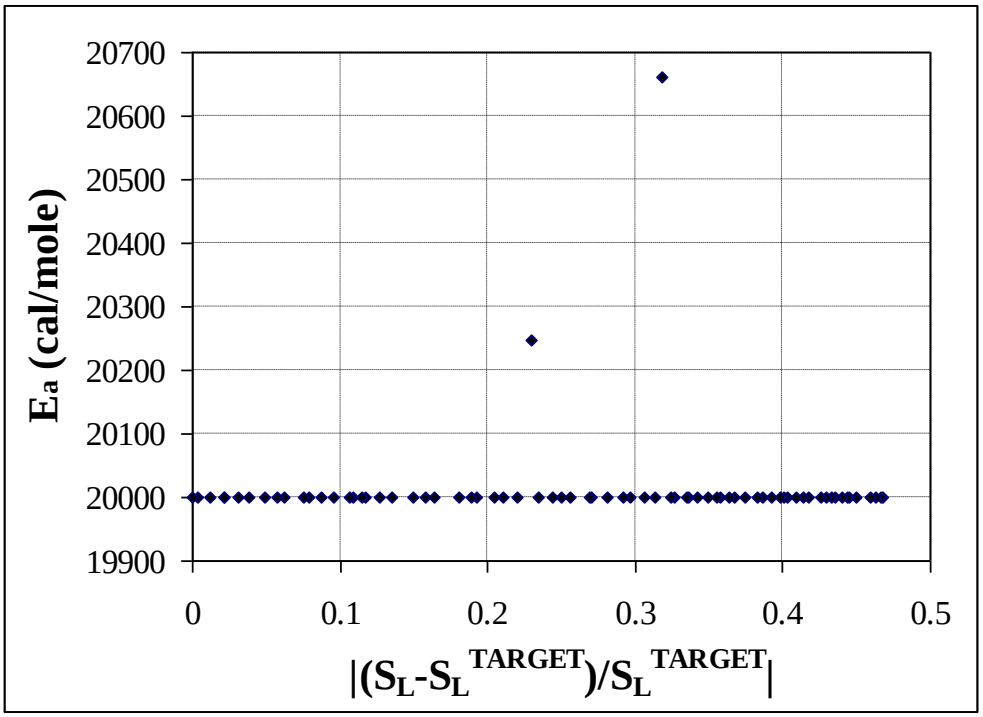
Από τα παραπάνω αποτελέσματα, είναι σαφές ότι τα όρια του πίνακα **5.2** χρήζουν αναπροσαρμογής. Από δοκιμές που έγιναν, προέκυψε ότι, για αναπροσαρμογή των ορίων των τριών από τις παραπάνω μεταβλητές σχεδίασης, οι τιμές της μεταβλητής **b** μπορούν να κυμανθούν στα ίδια (αρχικά) όρια. Τελικά, επιλέχθηκαν τα όρια του πίνακα **5.3**, και επαναλήφθηκαν οι υπολογισμοί της διαδικασίας βελτιστοποίησης.

Μεταβλητές Σχεδίασης (Design Variables)		**Αρχικά όρια**		**Τελικάόρια**	
		Min	Max	Min	Max
1	**A** (mole-cm-s-K) :	0.2e16	5.0e16	**4.0e16**	**8.0e16**
2	**E_a** (cal/mole)	20,000	45,000	**5,000**	**25,000**
3	**n**	-1	1	**0.0**	**3.0**
4	**a**	1.2	3.0	1.2	3.0
5	**b**	0.01	0.40	0.01	0.40

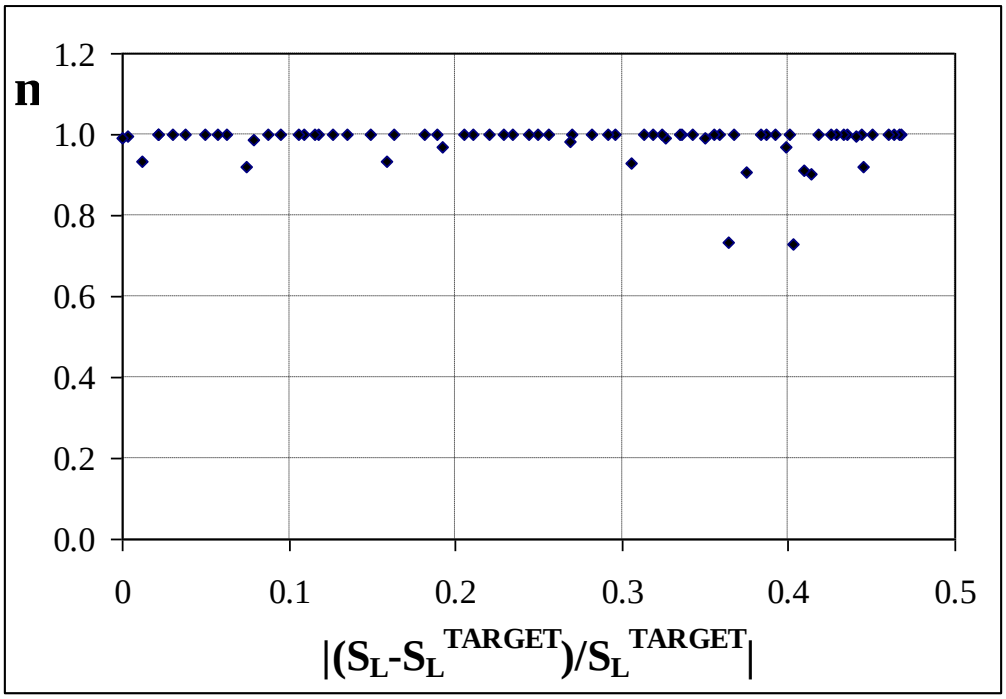
Πίνακας 5.3: Αρχικά και τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης για το πρόβλημα βελτιστοποίησης ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης H_2/Air, με χρήση χημείας ενός βήματος.



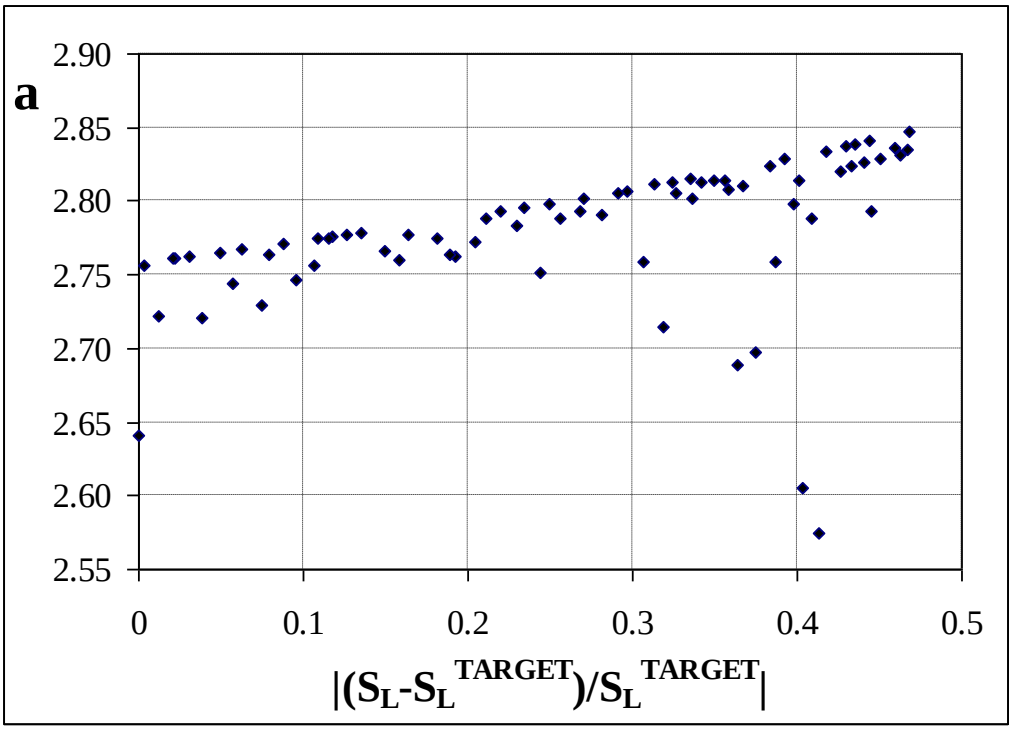
Διάγραμμα 5.17: Μεταβολή του προ-εκθετικού παράγοντα, **A**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6. Τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης έχουν τεθεί σύμφωνα με τον πίνακα **5.2**.



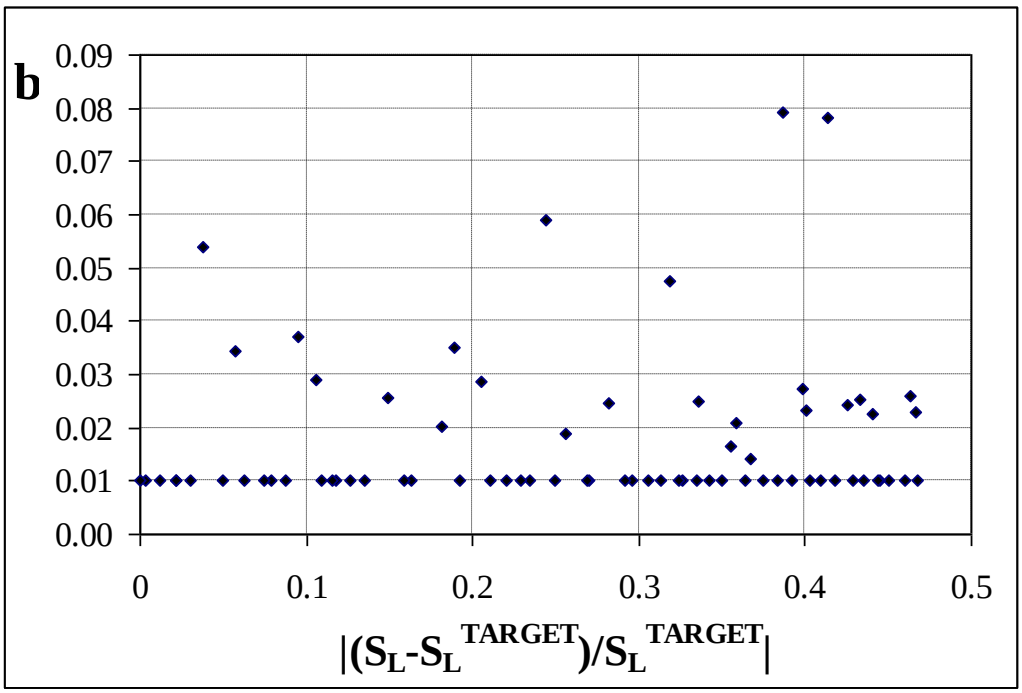
Διάγραμμα 5.18: Μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης, $\mathbf{E_a}$, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6. Τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης έχουν τεθεί σύμφωνα με τον πίνακα **5.2**.



Διάγραμμα 5.19: Μεταβολή του εκθέτη της θερμοκρασίας, **n**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6. Τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης έχουν τεθεί σύμφωνα με τον πίνακα **5.2**.



Διάγραμμα 5.20: Μεταβολή της τάξης του H_2, **a**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6. Τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης έχουν τεθεί σύμφωνα με τον πίνακα **5.2**.



Διάγραμμα 5.21: Μεταβολή της τάξης του O_2, **b**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6. Τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης έχουν τεθεί σύμφωνα με τον πίνακα **5.2**.

Στα διαγράμματα **5.22** και **5.23** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προβλήματος βελτιστοποίησης, για Φ=0.6 και χημεία ενός βήματος με χρήση τόσο των αρχικών όσο και των νέων ορίων των μεταβλητών σχεδίασης. Για τα νέα όρια, παρατηρήθηκε ότι: (α) για γενιές αποτελούμενες από 200 άτομα, το μέτωπο Pareto παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο μετά από 59 γενιές, και (β) το σφάλμα σε μία από τις αντικειμενικές συναρτήσεις είναι το πολύ τάξης 35% (για μηδενικά επίπεδα σφάλματος στη δεύτερη αντικειμενική συνάρτηση). Σημειώνεται, τέλος, ότι, για τα νέα όρια, προέκυψαν ακριβέστερες λύσεις, χαρακτηριζόμενες από μείωση των τιμών των αντικειμενικών συναρτήσεων τάξης 50%, σε σχέση με τις βέλτιστες λύσεις για τα αρχικά όρια.

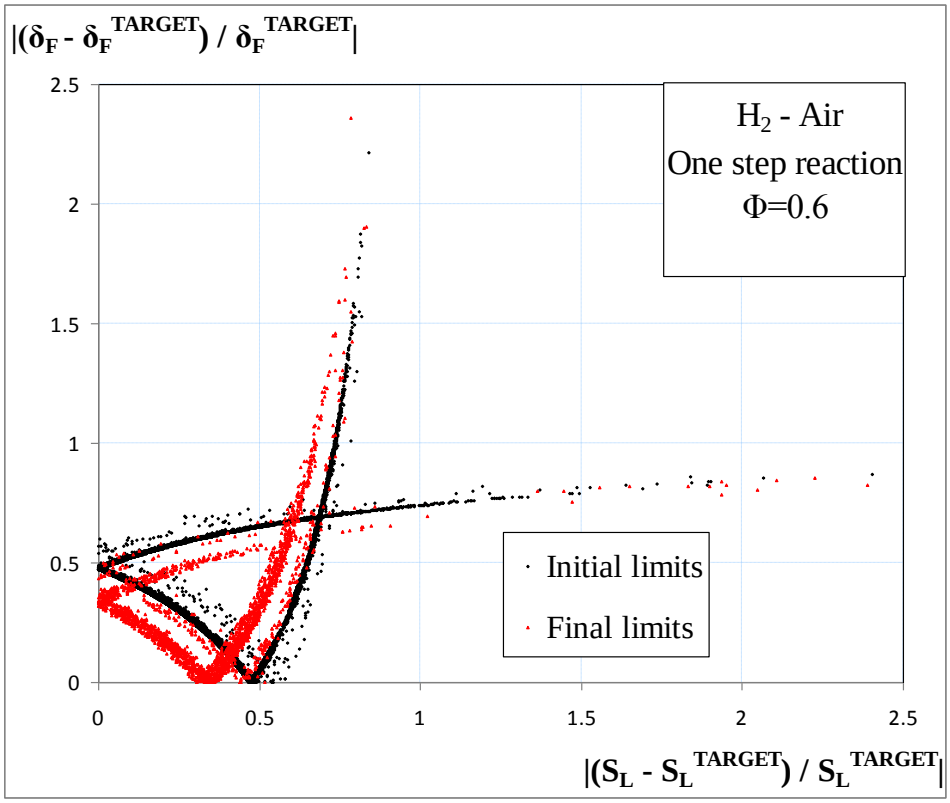
Στα διαγράμματα **5.24** έως **5.28** παρουσιάζεται η μεταβολή των πέντε μεταβλητών σχεδίασης του προβλήματος βελτιστοποίησης κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης. Παρατηρείται ότι οι μεταβλητές λαμβάνουν τιμές σε μεγάλο τμήμα του επιτρεπόμενου εύρους τους, χωρίς τάση να προσεγγίζουν τα τεθέντα όρια. Έτσι, οι τιμές των νέων μεταβλητών σχεδίασης κρίνονται επαρκείς, και δεν μεταβάλλονται περαιτέρω για Φ=0.6.

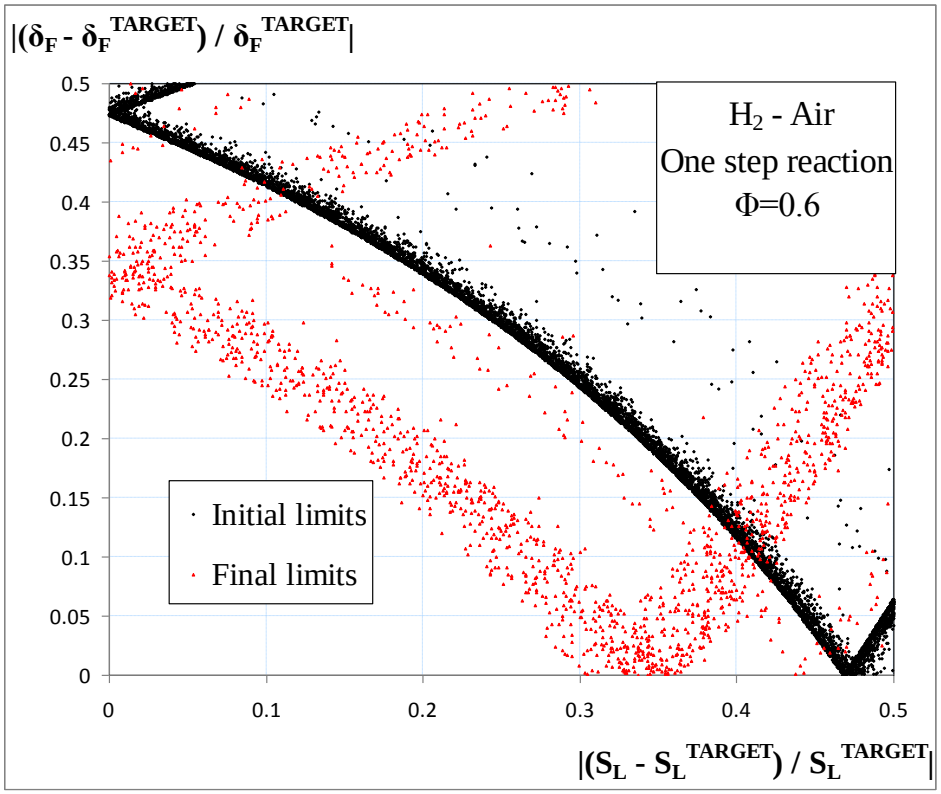
Στους πίνακες **5.4** και **5.5** παρουσιάζονται οι τιμές των μεταβλητών σχεδίασης, των αντικειμενικών συναρτήσεων, καθώς και των αντίστοιχων τιμών S_L, δ_F φλόγας προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό ενός βήματος για Φ=0.6, για αντιπροσωπευτικές βέλτιστες λύσεις του μετώπου Pareto:

- Ελάχιστη τιμή του σφάλματος στην τιμή S_L (αριστερά του διαγράμματος **5.23**)
- Ελάχιστη τιμή του σφάλματος στην τιμή δ_F (δεξιά του διαγράμματος **5.23**)
- Ενδιάμεσες τιμές για το σφάλμα στα μεγέθη S_L, δ_F (μέσον του διαγράμματος **5.23)**

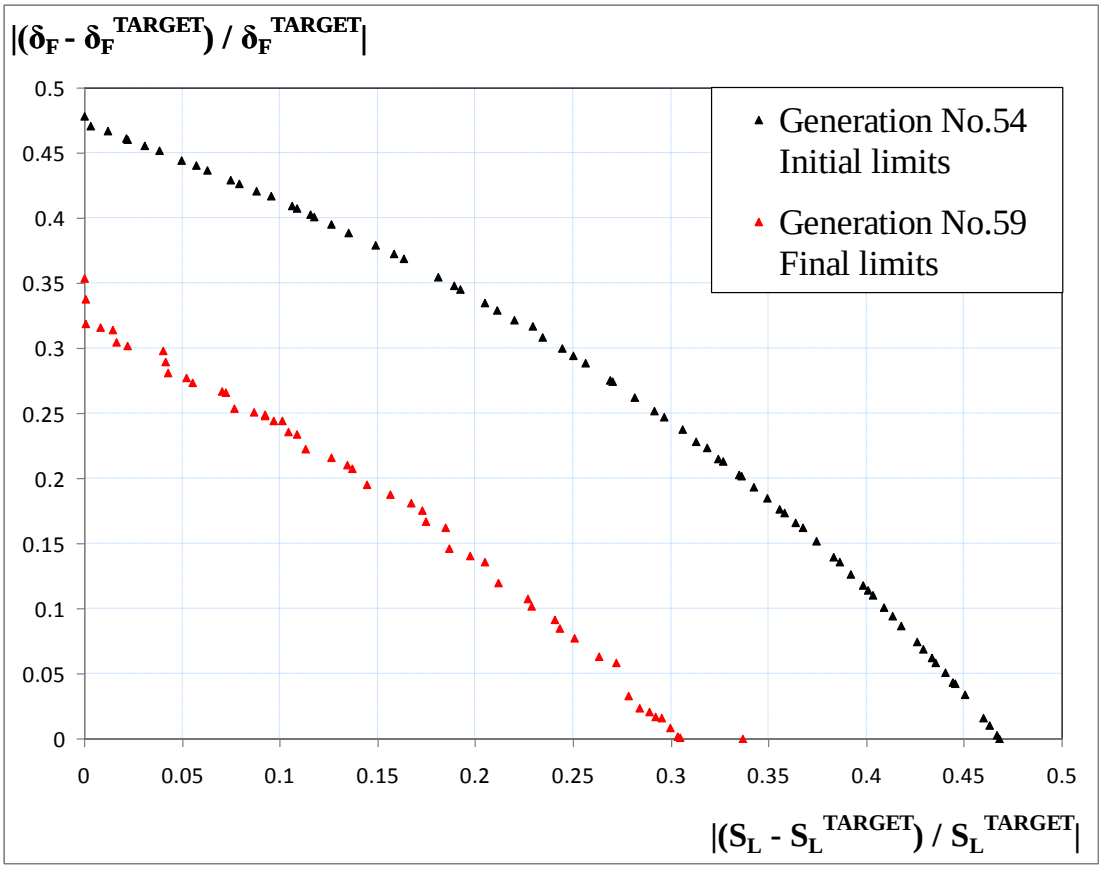
Στα διαγράμματα **5.29** έως **5.35** παρουσιάζονται οι χωρικές κατανομές της θερμοκρασίας, της πυκνότητας, της ταχύτητας και του κλάσματος μάζας όλων των ενώσεων που συμμετέχουν στον μηχανισμό, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση στρωτής αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης υδρογόνου σε αέρα, για λόγο ισοδυναμίας Φ=0.6, με χρήση λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής [**26**], και για τις τρεις προαναφερθείσες αντιπροσωπευτικές λύσεις του μετώπου Pareto (βλ. πίνακα **5.4)**. Στα διαγράμματα, η χωρική συντεταγμένη έχει διαμορφωθεί έτσι ώστε το μέγιστο της παραγώγου της θερμοκρασίας, $(dT/dx)_{max}$, να αντιστοιχεί, σε όλες τις περιπτώσεις στην ίδια θέση **x**. Διαπιστώνεται ότι η χρήση χημείας ενός βήματος επιδρά, σε κάποιον βαθμό, στη δομή της φλόγας. Επιπλέον, οι καμπύλες που αντιστοιχούν στη λύση στο μέσον του μετώπου Pareto είναι μεταξύ των δύο καμπυλών που αντιστοιχούν στην ελαχιστοποίηση του σφάλματος για την τιμή S_L και την τιμή δ_F.

Η διαδικασία ελέγχου των ορίων των μεταβλητών σχεδίασης που εξηγήθηκε στην παρούσα υπο-ενότητα ακολουθήθηκε σε όλα τα προβλήματα βελτιστοποίησης που υπολογίστηκαν στη συνέχεια. Εφεξής, θα γίνεται παρουσίαση αποτελεσμάτων για τα τελικά μόνο όρια των μεταβλητών σχεδίασης.

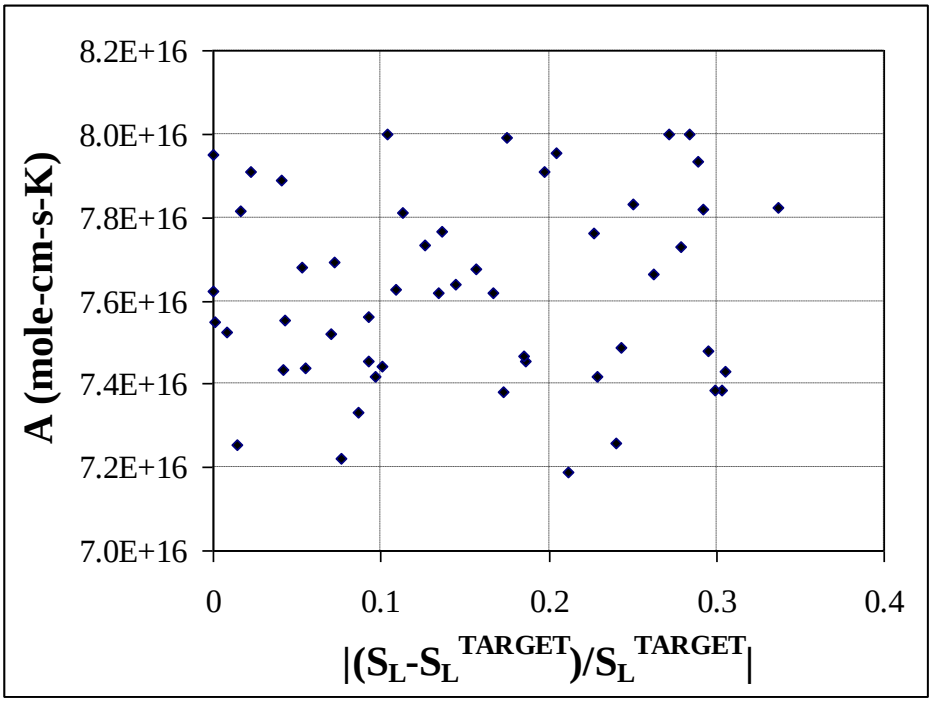




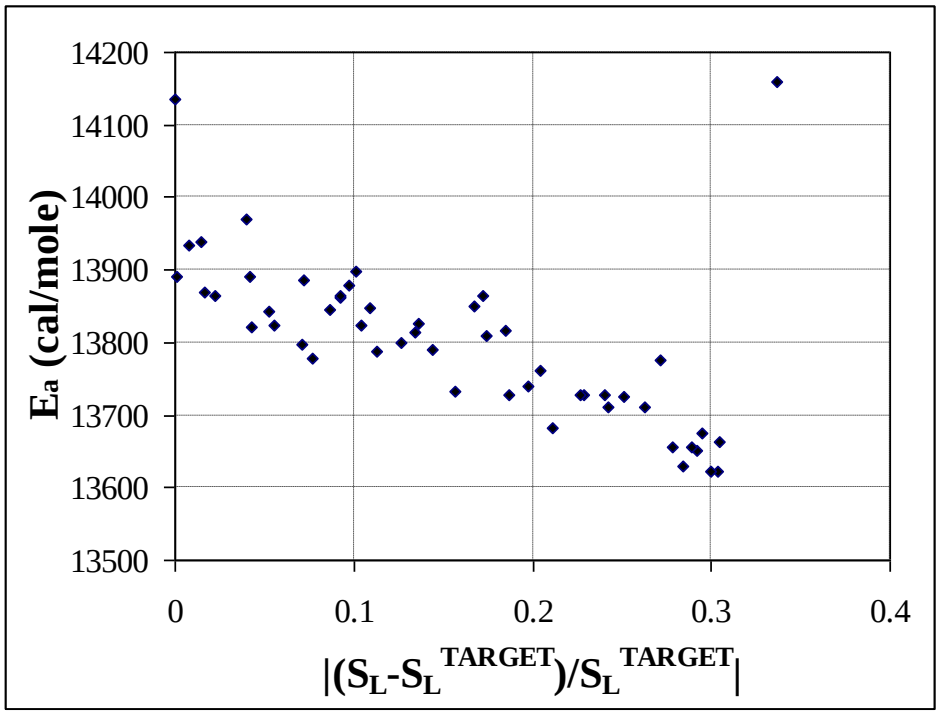
Διάγραμμα 5.22: Τιμές των αντικειμενικών συναρτήσεων για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, με χρήση του αρχικού και του νέου πεδίου ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης (βλ. πίνακα **5.3**).



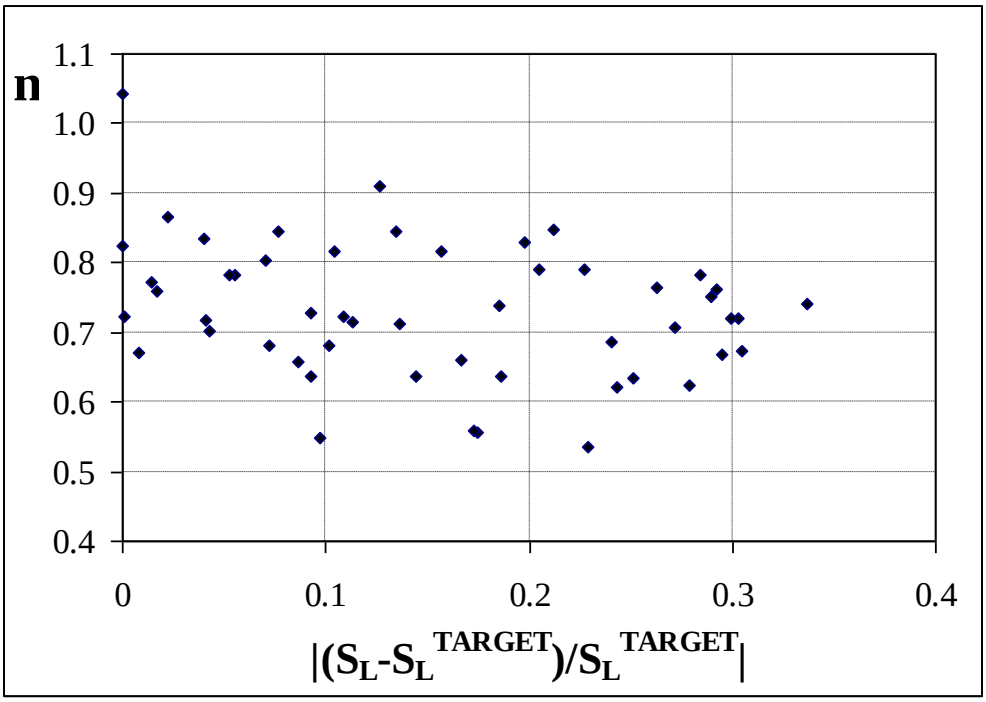
Διάγραμμα 5.23: Τελικό μέτωπο Pareto για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, με χρήση του αρχικού και του νέου πεδίου ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης (βλ. πίνακα **5.3**).



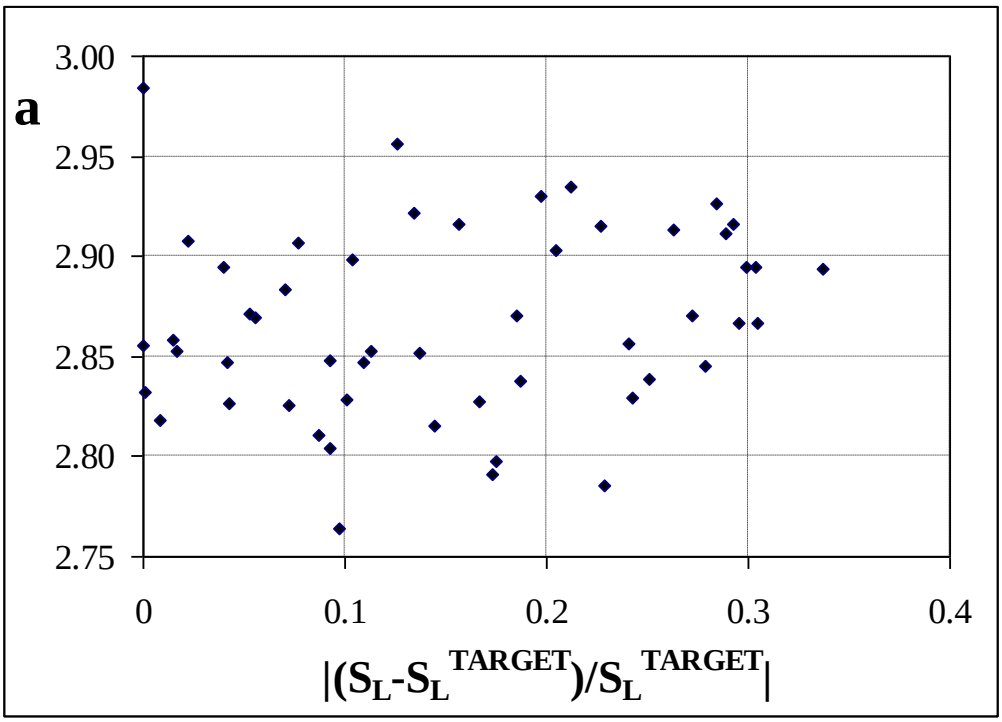
Διάγραμμα 5.24: Μεταβολή του προ-εκθετικού παράγοντα, **A**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.3**).



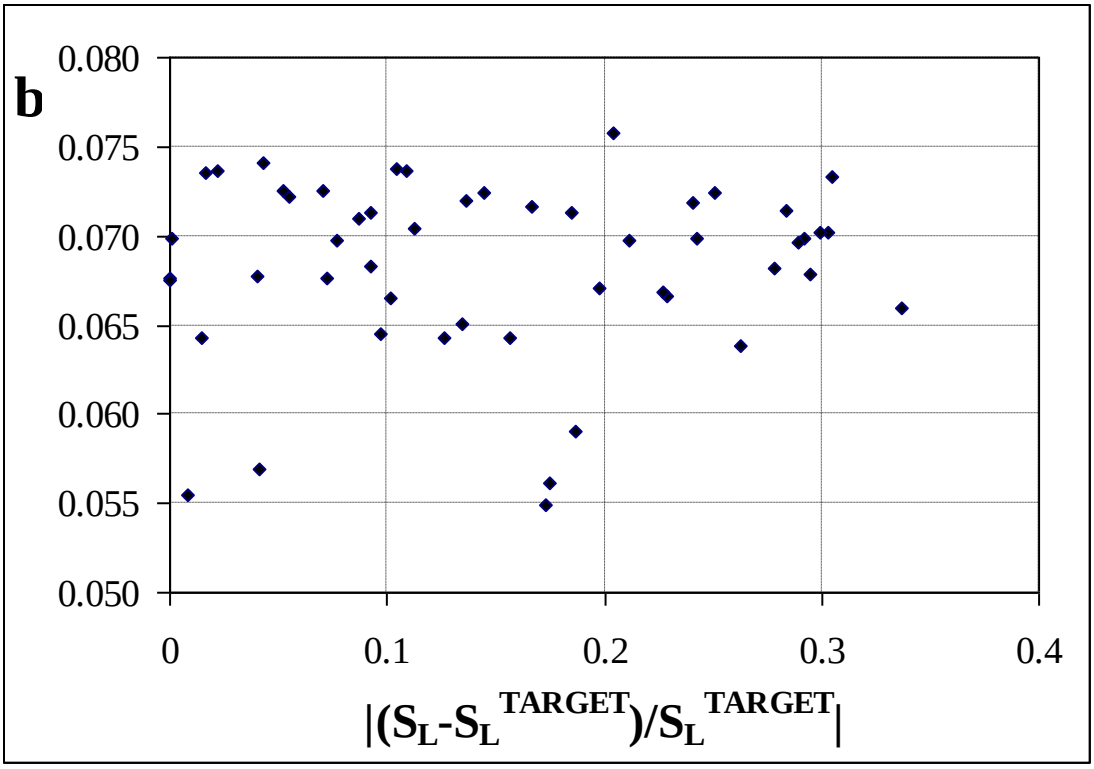
Διάγραμμα 5.25: Μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης, $\mathbf{E_a}$, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.3**).



Διάγραμμα 5.26: Μεταβολή του εκθέτη της θερμοκρασίας, **n**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.3**).



Διάγραμμα 5.27: Μεταβολή της τάξης του H_2, **a**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.3**).



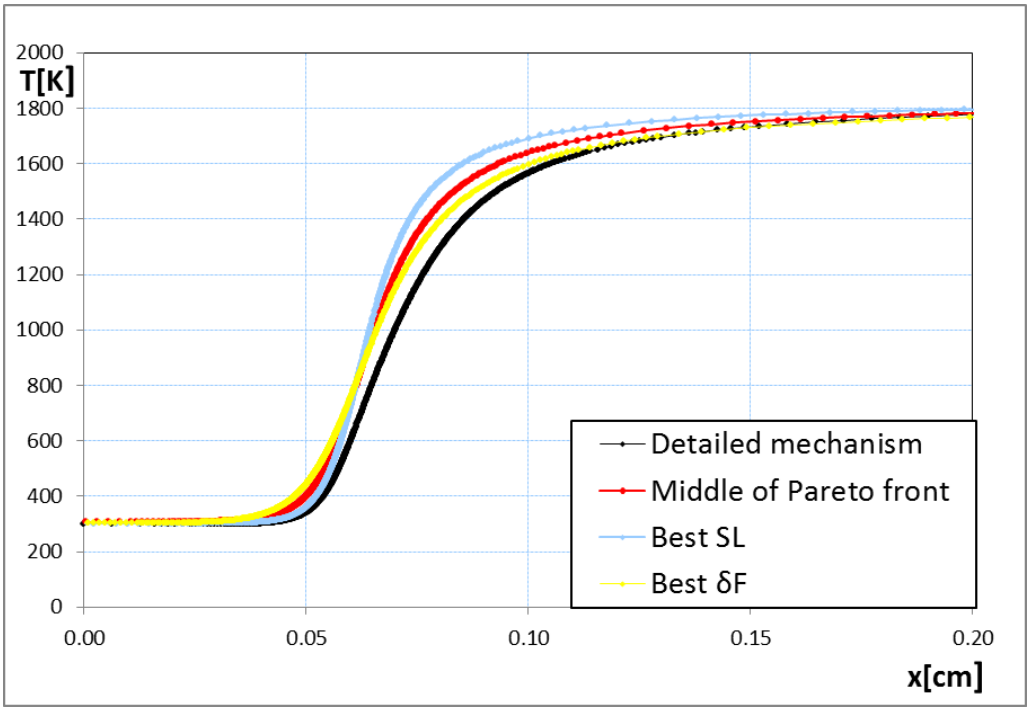
Διάγραμμα 5.28: Μεταβολή της τάξης του O_2, **b**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.3**).

Φ	Pareto solution	Pre-exponential factor A (mole-cm-s-K)	Activation energy E_a (cal/mole)	Temperature order, n	H_2 order, a	O_2 order, b	Αντικειμένική Συνάρτηση 1 $\left\lvert \frac{S_L - S_L^{TARGET}}{S_L^{TARGET}} \right\rvert$	Αντικειμενική Συνάρτηση 2 $\left\lvert \frac{\delta_F - \delta_F^{TARGET}}{\delta_F^{TARGET}} \right\rvert$
0.6	Best S_L	7.62E+16	14510.0	0.823719	2.85534	0.0675016	0.00013	0.35418
	Best δ_F	7.82E+16	14159.9	0.741672	2.89364	0.0659857	0.33683	0.00032
	Middle of Pareto front	7.38E+16	13863.9	0.558045	2.79096	0.0549274	0.172701	0.17557

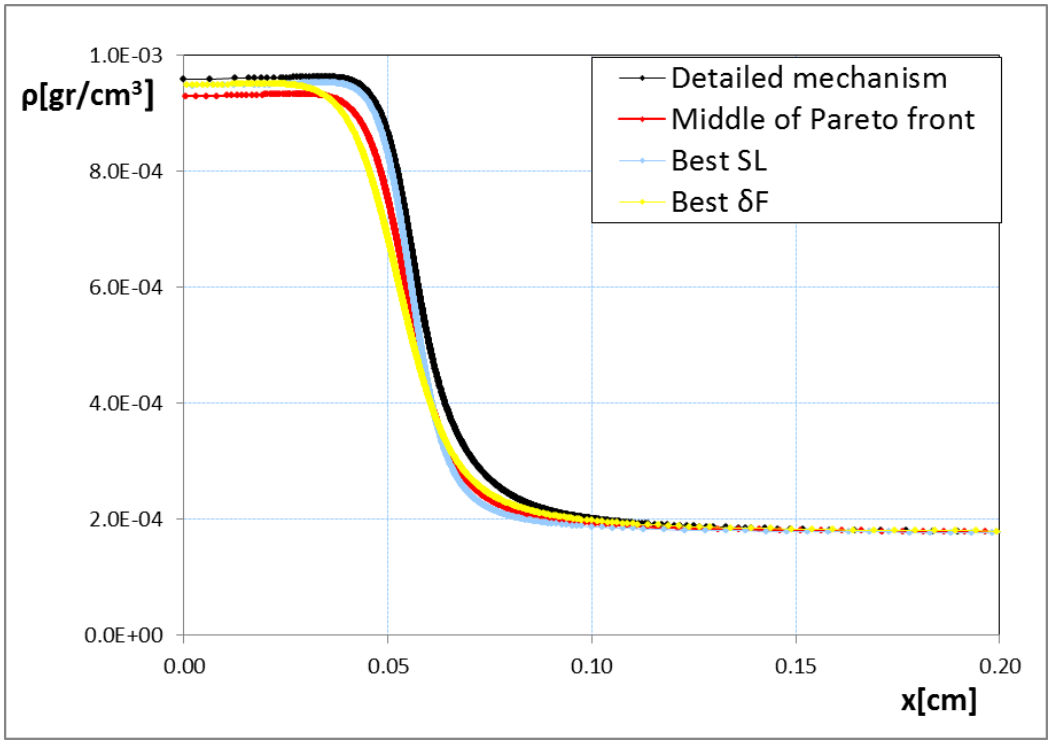
Πίνακας 5.4: Τιμές των μεταβλητών σχεδίασης και των αντικειμενικών συναρτήσεων, για αντιπροσωπευτικές βέλτιστες λύσεις φλόγας προανάμιξης H_2 σε αέρα με μηχανισμό ενός βήματος, για Φ=0.6.

Φ	Detailed mechanism		Pareto solution	S_L (cm/s)	δ_F (cm)
	S_L(cm/s)	δ_F(cm)			
0.6	91.58	0.0363	Best S_L	91.58	0.0234
			Best δ_F	60.72	0.0363
			Middle of Pareto front	75.76	0.0299

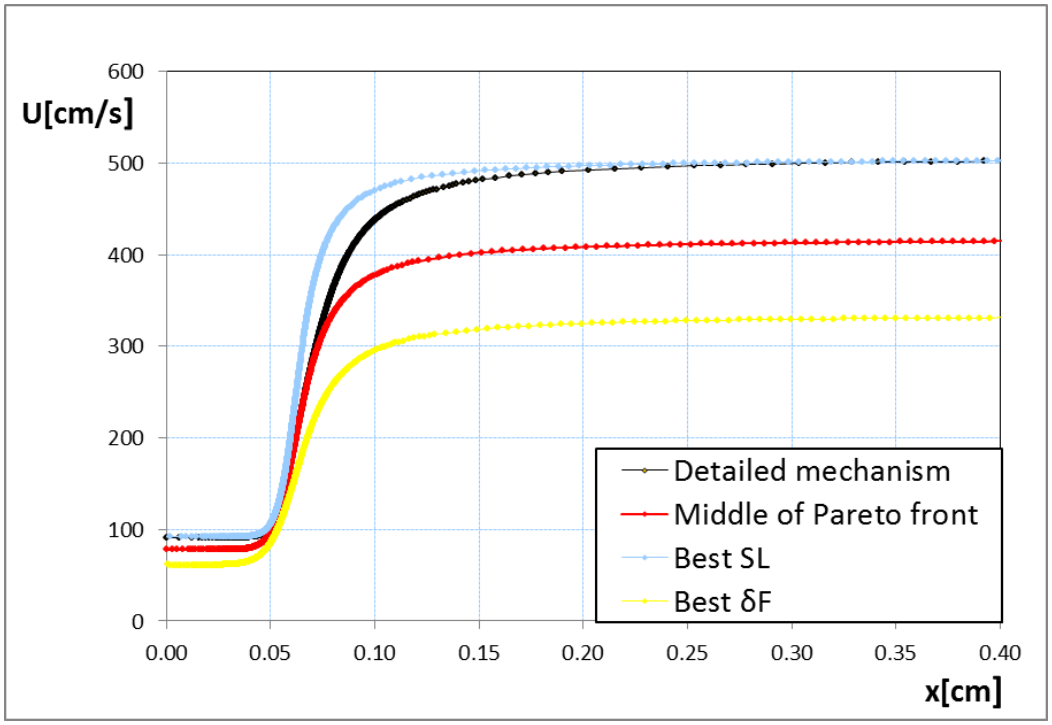
Πίνακας 5.5: Υπολογισθείσες τιμές στρωτής ταχύτητας και πάχους φλόγας προανάμιξης H_2 σε αέρα, για μηχανισμό με λεπτομερή χημεία και για αντιπροσωπευτικές βέλτιστες λύσεις με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για Φ=0.6.



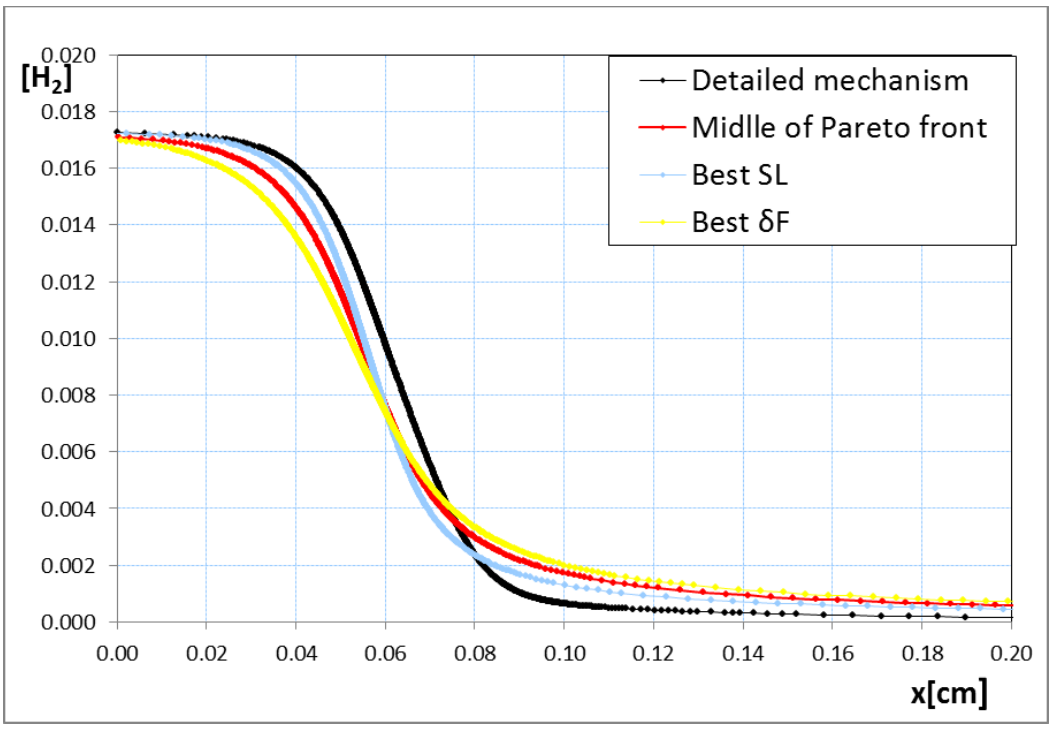
Διάγραμμα 5.29: Χωρική κατανομή της θερμοκρασίας, **T**, φλόγας προανάμιξης H_2/Air, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ=0.6, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας, και χρήση χημείας ενός βήματος, για αντιπροσωπευτικές λύσεις του μετώπου Pareto (πίνακας **5.4**).



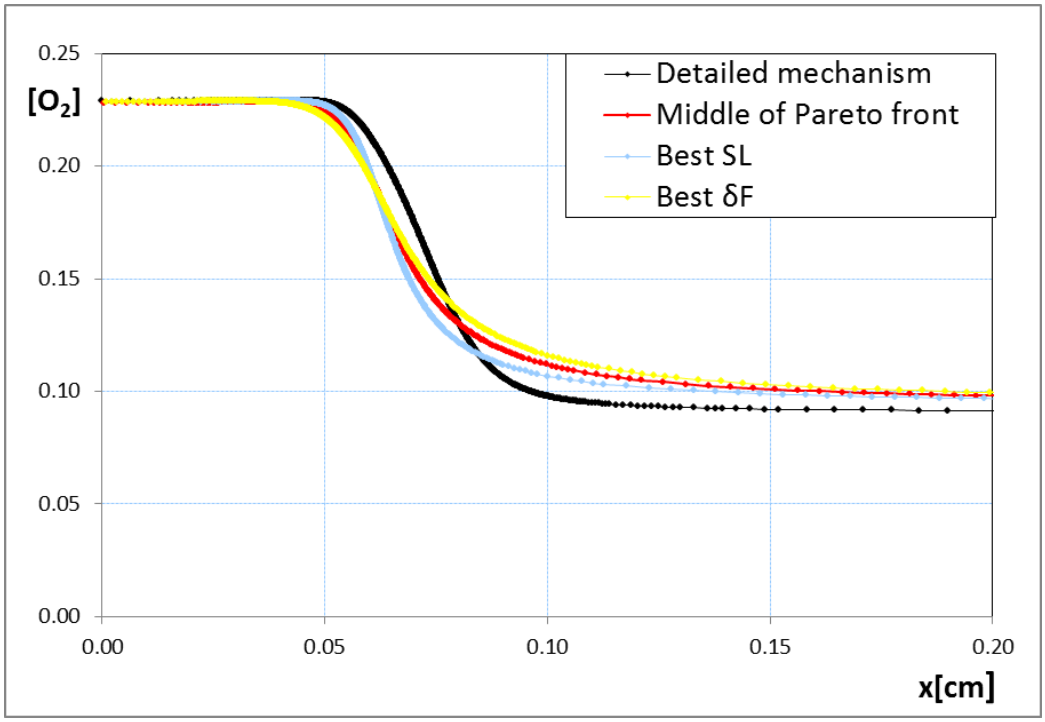
Διάγραμμα 5.30: Χωρική κατανομή της πυκνότητας, **ρ**, φλόγας προανάμιξης H_2/Air, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ=0.6, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας, και χρήση χημείας ενός βήματος, για αντιπροσωπευτικές λύσεις του μετώπου Pareto (πίνακας **5.4**).



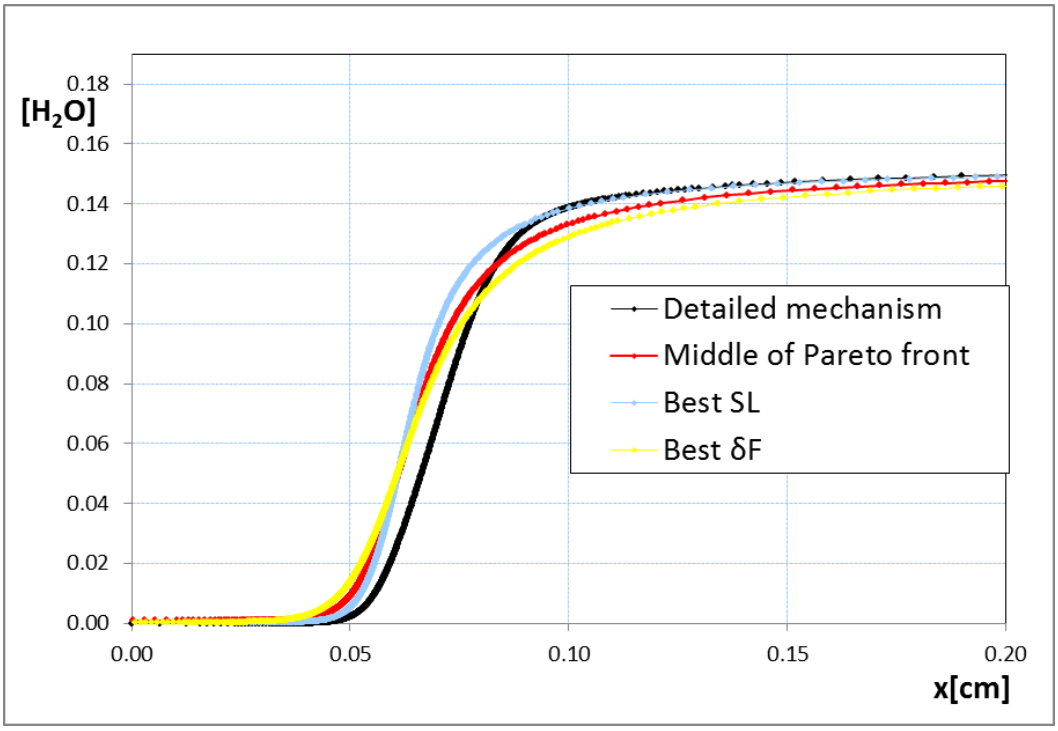
Διάγραμμα 5.31: Χωρική κατανομή της ταχύτητας, **U**, φλόγας προανάμιξης H_2/Air, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ=0.6, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας, και χρήση χημείας ενός βήματος, για αντιπροσωπευτικές λύσεις του μετώπου Pareto (πίνακας **5.4**).



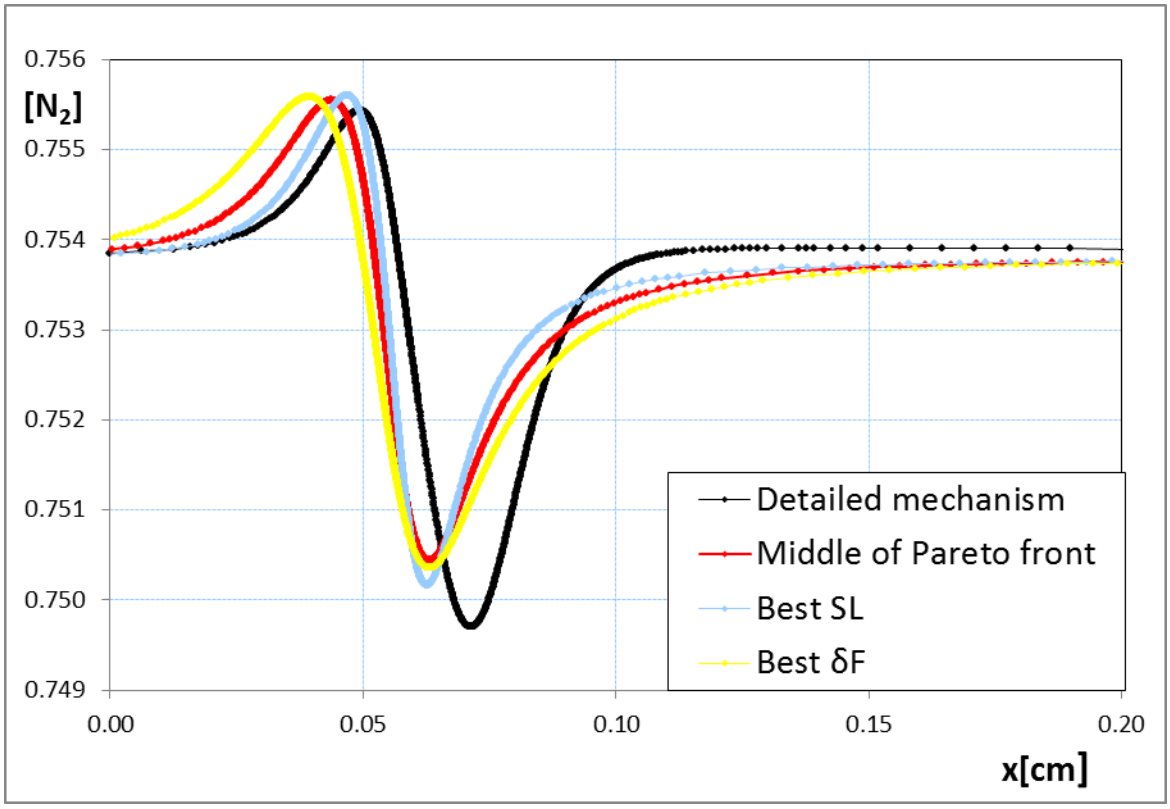
Διάγραμμα 5.32: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{H_2}$, φλόγας προανάμιξης H_2/Air, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ=0.6, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας, και χρήση χημείας ενός βήματος, για αντιπροσωπευτικές λύσεις του μετώπου Pareto (πίνακας **5.4**).



Διάγραμμα 5.33: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{O_2}$, φλόγας προανάμιξης H_2/Air, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ=0.6, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας, και χρήση χημείας ενός βήματος, για αντιπροσωπευτικές λύσεις του μετώπου Pareto (πίνακας **5.4**).



Διάγραμμα 5.34: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{H_2O}$, φλόγας προανάμιξης H_2/Air, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ=0.6, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας, και χρήση χημείας ενός βήματος, για αντιπροσωπευτικές λύσεις του μετώπου Pareto (πίνακας **5.4**).



Διάγραμμα 5.35: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας N_2, φλόγας προανάμιξης H_2/Air, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ=0.6, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας, και χρήση χημείας ενός βήματος, για αντιπροσωπευτικές λύσεις του μετώπου Pareto (πίνακας **5.4**).

Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου - αέρα Φ=0.8

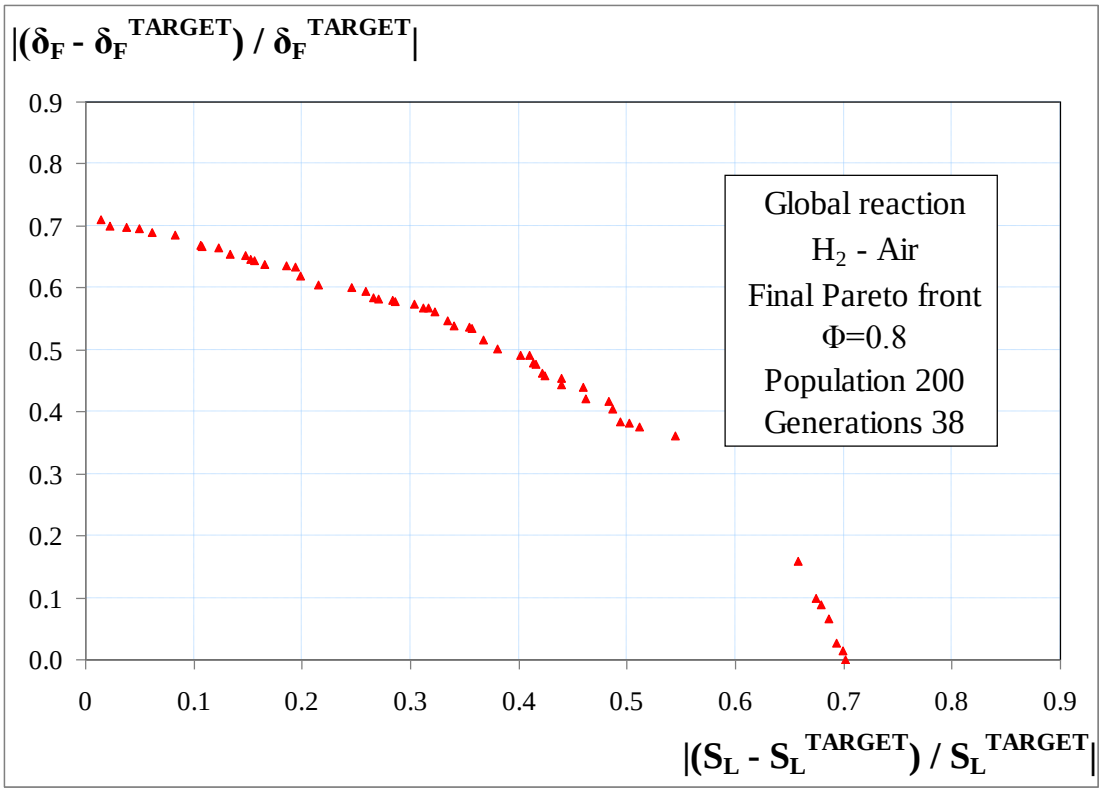
Για Φ=0.8, οι τιμές της στρωτής ταχύτητας αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης υδρογόνου και του πάχους αυτής, για αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 1 atm και 298K, αντίστοιχα, προέκυψαν για λεπτομερή χημεία:

- Στρωτή ταχύτητα φλόγας: S_L= 168.81cm/s
- Πάχος φλόγας: δ_F = 0.0347cm

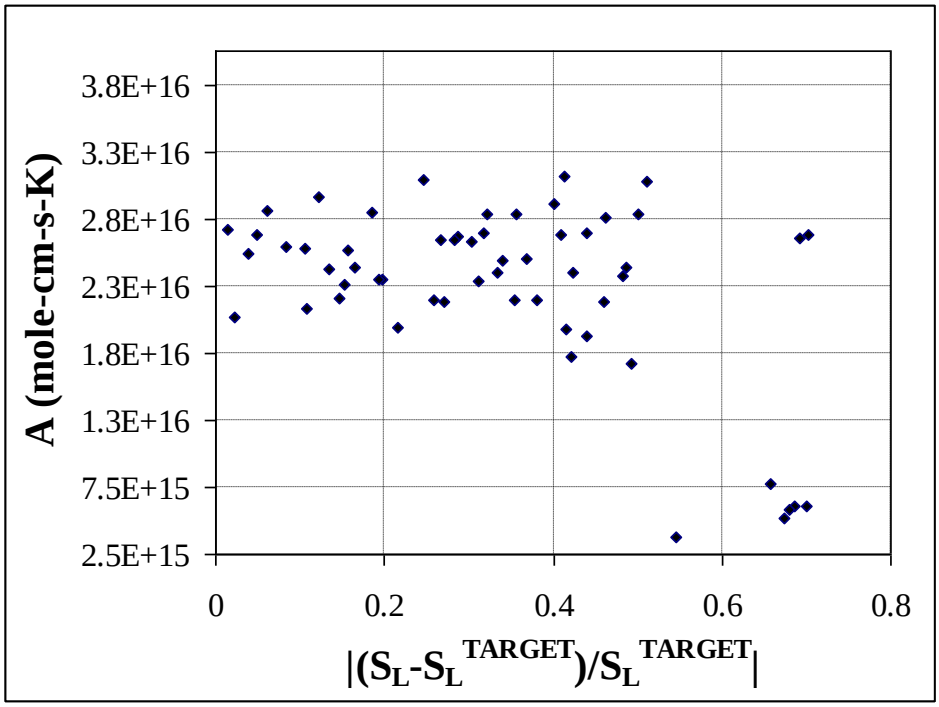
Για το πρόβλημα βελτιστοποίησης με χημεία ενός βήματος, τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης παρουσιάζονται στον πίνακα **5.6**. Στο παρόν πρόβλημα, παρατηρήθηκε ότι, για γενιές αποτελούμενες από 200 άτομα, το μέτωπο Pareto παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο μετά από 38 γενιές. Στο διάγραμμα **5.36** παρουσιάζεται το τελικό μέτωπο Pareto. Στα διαγράμματα **5.37** έως **5.41** παρουσιάζεται η μεταβολή των πέντε μεταβλητών σχεδίασης του προβλήματος βελτιστοποίησης κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης. Παρατηρείται ότι οι μεταβλητές λαμβάνουν τιμές σε μεγάλο τμήμα του επιτρεπόμενου εύρους τους, χωρίς τάση να προσεγγίζουν τα τεθέντα όρια.

Μεταβλητές Σχεδίασης (Design Variables)		**Πεδίο ορισμού**	
		Min	Max
1	**A** (mole-cm-s-K) :	0.2e16	6.0e16
2	$\mathbf{E_a}$ (cal/mole)	25,000	50,000
3	**n**	0.5	3.0
4	**a**	1.5	5.0
5	**b**	0.001	0.40

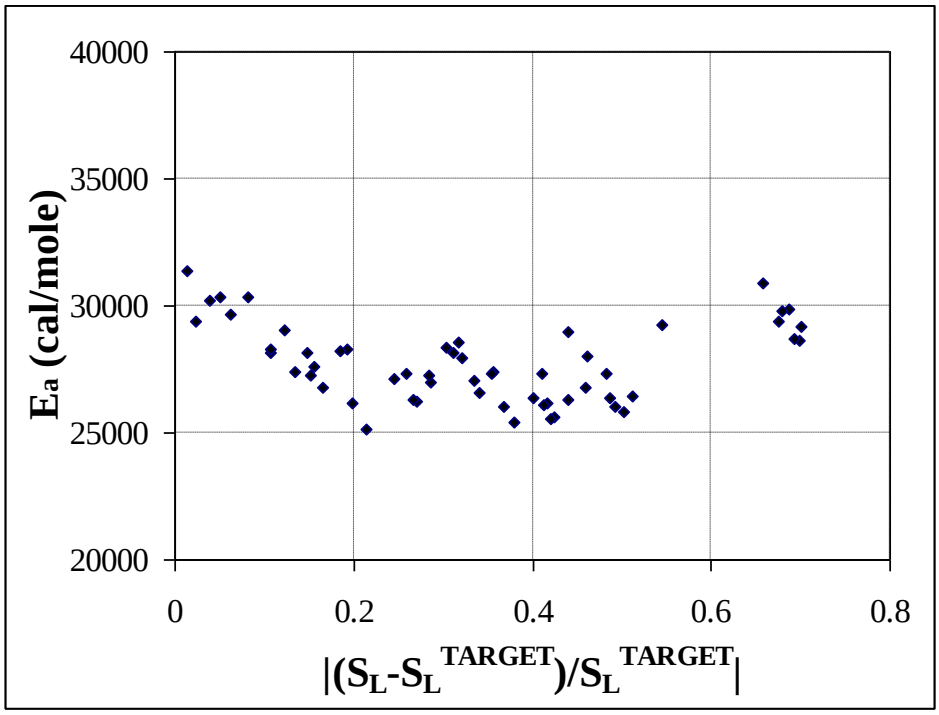
Πίνακας 5.6: Τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης για το πρόβλημα βελτιστοποίησης ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης H_2/Air, με χρήση χημείας ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου – αέρα Φ=0.8.



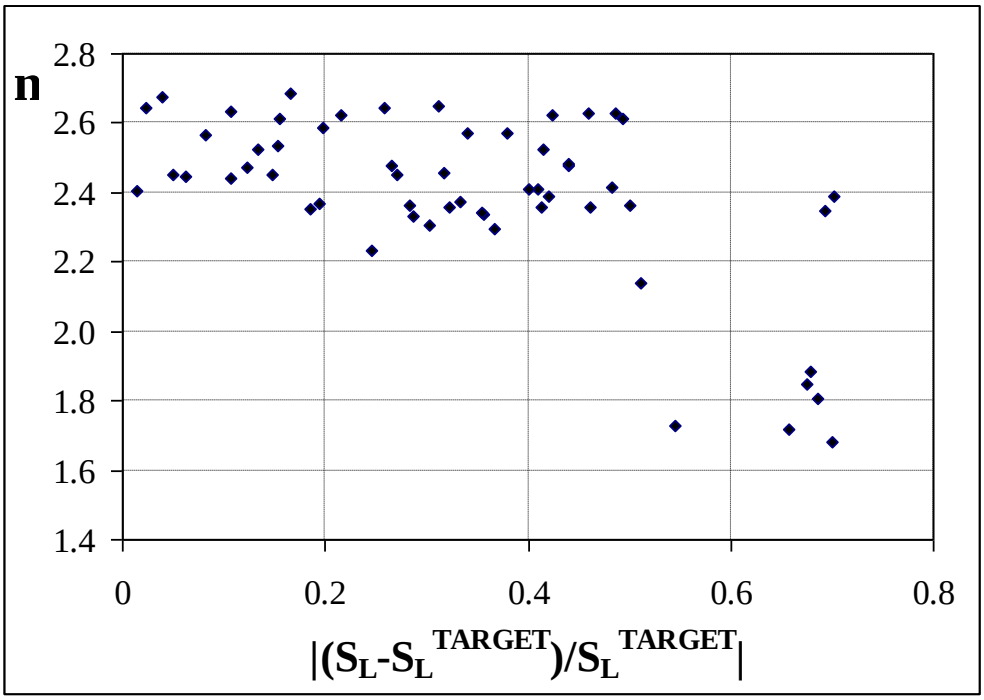
Διάγραμμα 5.36: Τελικό μέτωπο Pareto για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.8, με χρήση του τελικού πεδίου ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.6**).



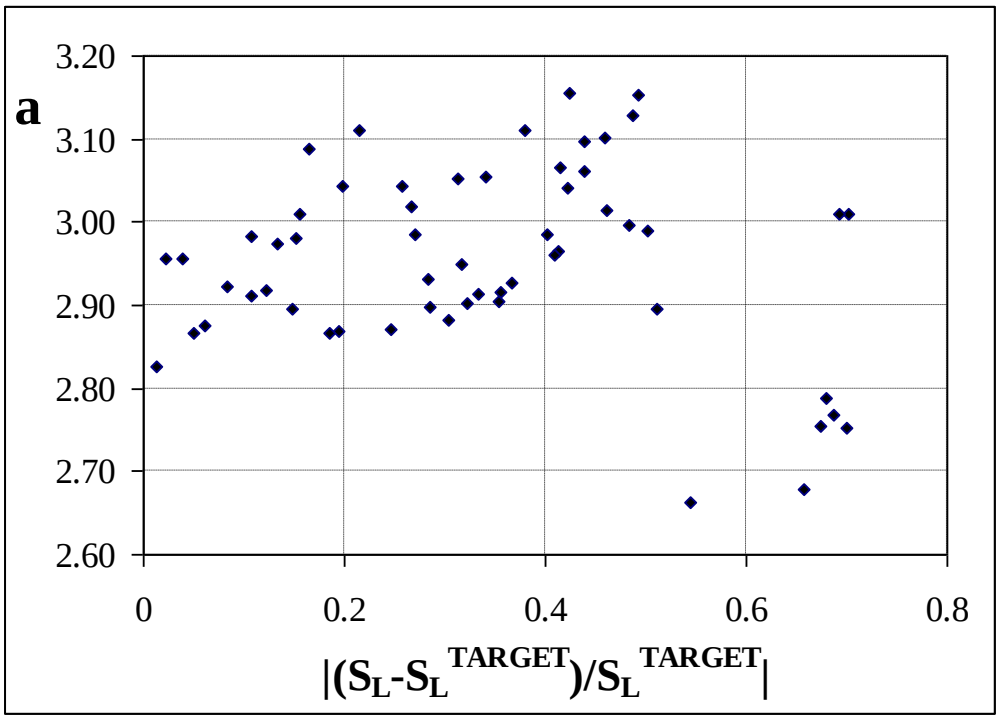
Διάγραμμα 5.37: Μεταβολή του προ-εκθετικού παράγοντα, **A**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.8, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.6**).



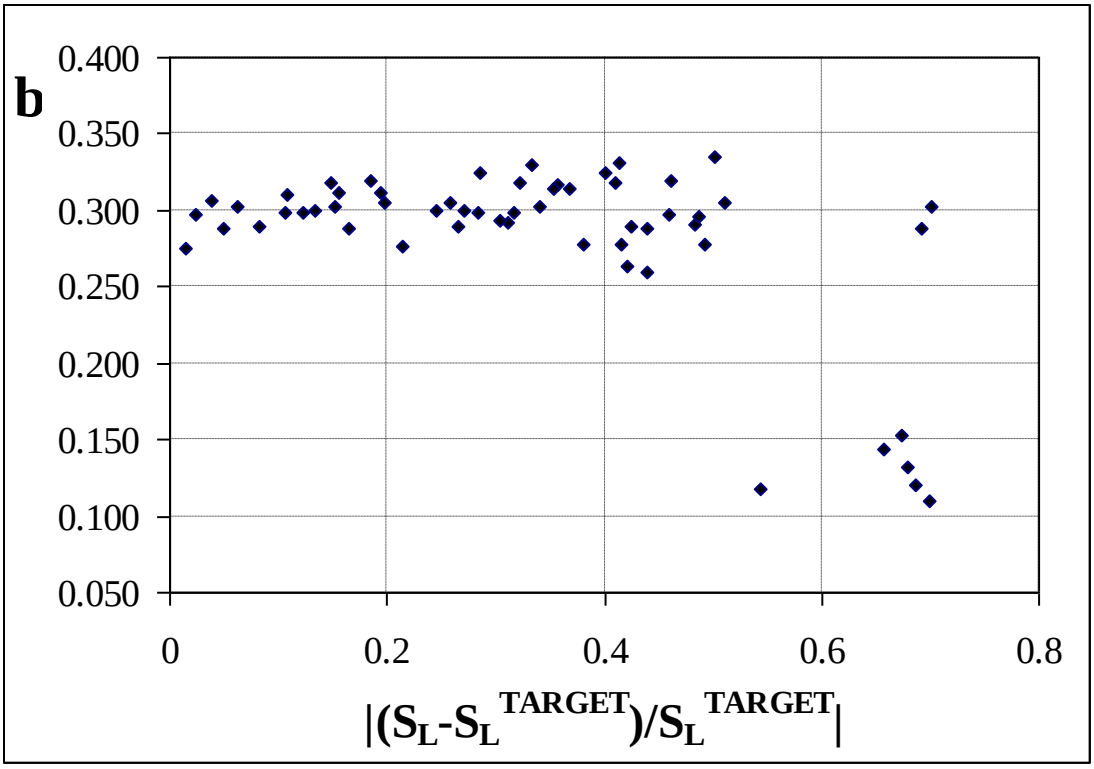
Διάγραμμα 5.38: Μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης, $\mathbf{E_a}$, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.8, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.6**).



Διάγραμμα 5.39: Μεταβολή του εκθέτη της θερμοκρασίας, **n**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.8, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.6**).



Διάγραμμα 5.40: Μεταβολή της τάξης του H_2, **a**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.8, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.6**).



Διάγραμμα 5.41: Μεταβολή της τάξης του O_2, **b**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.8, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.6**).

Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου - αέρα Φ=1.0

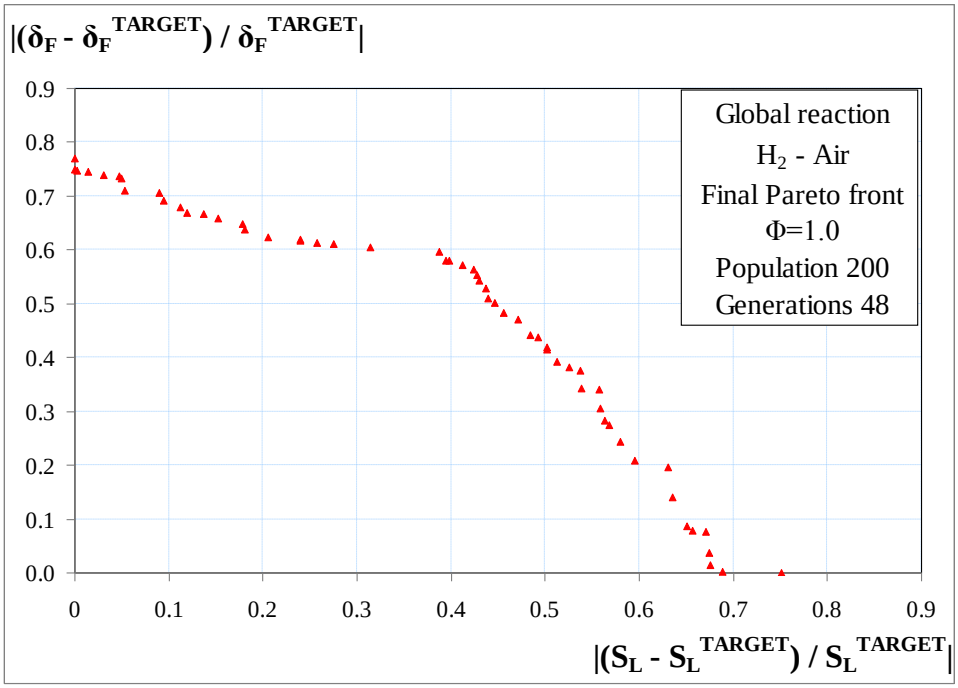
Οι υπολογισθείσες τιμές της στρωτής ταχύτητας αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης υδρογόνου και του πάχους αυτής, με χρήση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN, για τον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής και Φ=1.0, με αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 1 atm και 298 K αντίστοιχα, είναι:

- Στρωτή ταχύτητα φλόγας: S_L= 229.68cm/s
- Πάχος φλόγας: δ_F = 0.0353cm

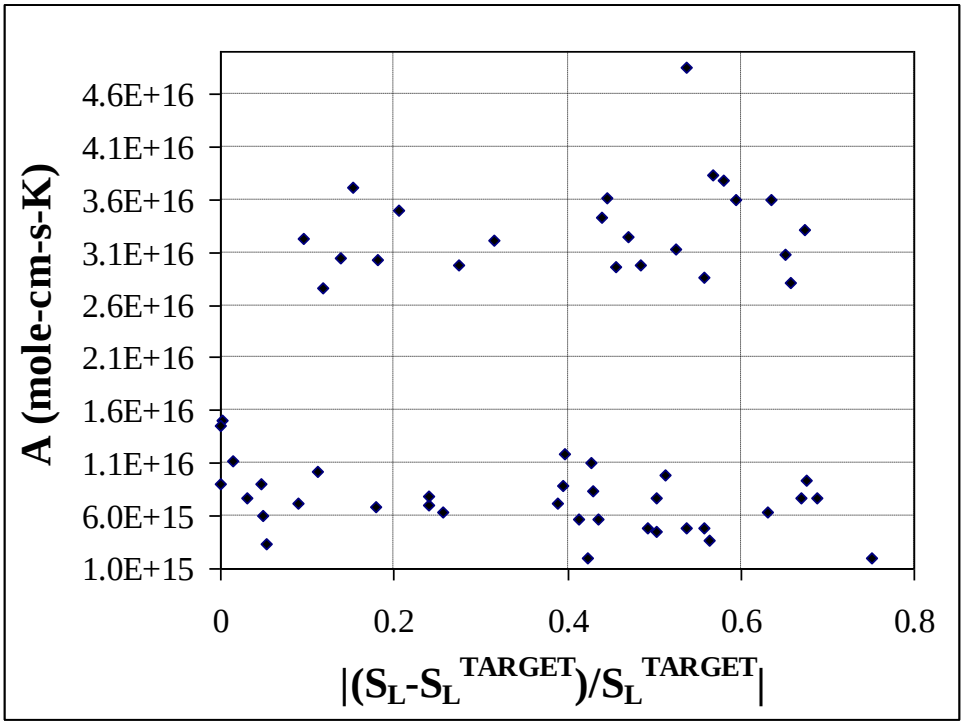
Για το πρόβλημα βελτιστοποίησης με χημεία ενός βήματος, τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης παρουσιάζονται στον πίνακα **5.7**. Στο παρόν πρόβλημα, παρατηρήθηκε ότι, για γενιές αποτελούμενες από 200 άτομα, το μέτωπο Pareto παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο μετά από 48 γενιές. Στο διάγραμμα **5.42** παρουσιάζεται το τελικό μέτωπο Pareto. Στα διαγράμματα **5.43** έως **5.47** παρουσιάζεται η μεταβολή των πέντε μεταβλητών σχεδίασης του προβλήματος βελτιστοποίησης κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για τα νέα όρια των μεταβλητών σχεδίασης. Παρατηρείται, όπως και σε μικρότερες τιμές του Φ, ότι οι μεταβλητές λαμβάνουν τιμές σε μεγάλο τμήμα του επιτρεπόμενου εύρους τους, χωρίς τάση να προσεγγίζουν τα τεθέντα όρια.

Μεταβλητές Σχεδίασης (Design Variables)		**Πεδίο ορισμού**	
		Min	Max
1	**A** (mole-cm-s-K) :	0.1e16	6.0e16
2	$\mathbf{E_a}$ (cal/mole)	5,000	45,000
3	**n**	0.4	3.0
4	**a**	1.5	5.0
5	**b**	0.01	0.40

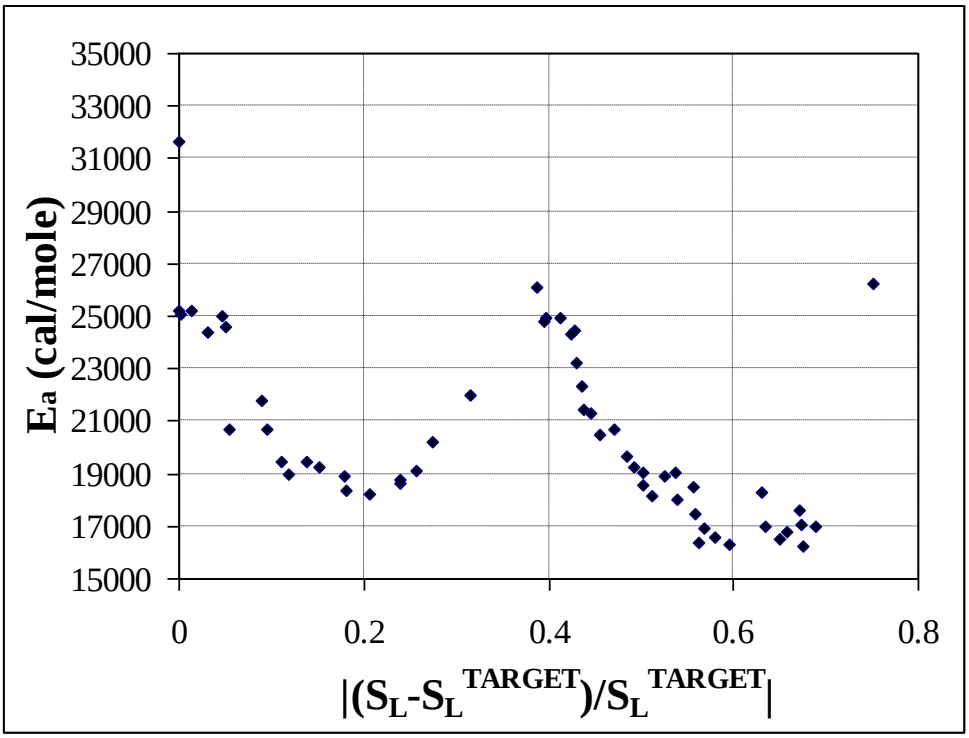
Πίνακας 5.7: Τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης για το πρόβλημα βελτιστοποίησης ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης H_2/Air, με χρήση χημείας ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου – αέρα Φ=1.0.



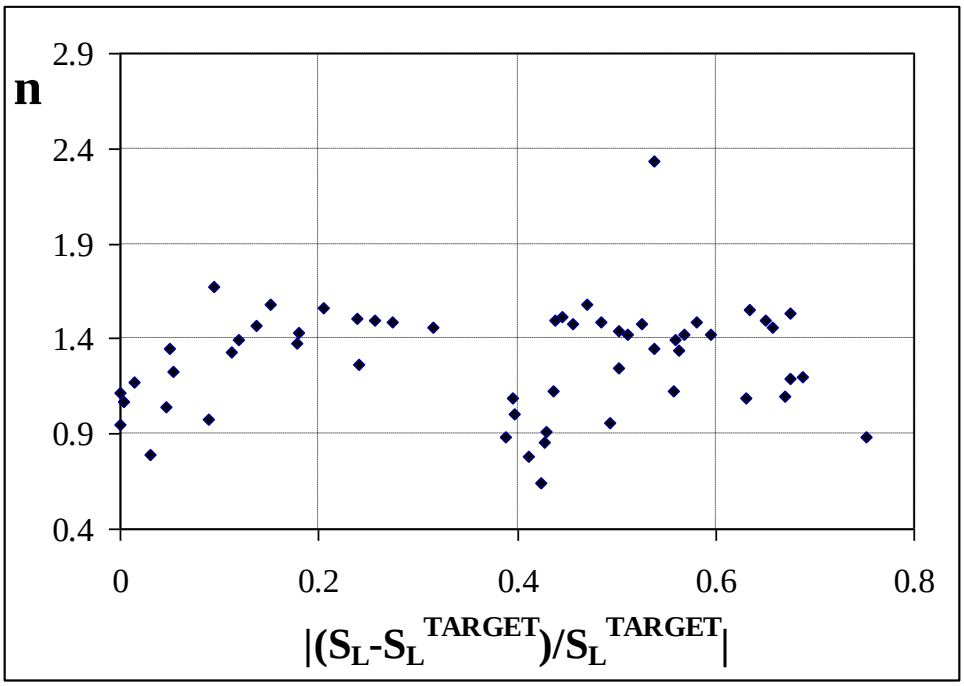
Διάγραμμα 5.42: Τελικό μέτωπο Pareto για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, με χρήση του τελικού πεδίου ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.7**).



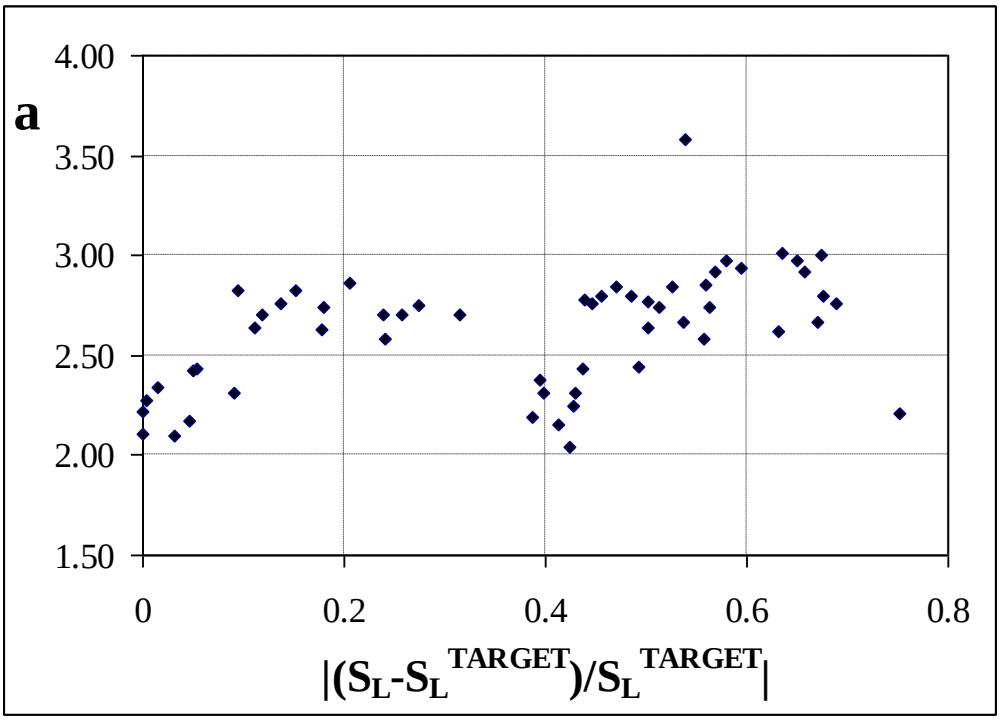
Διάγραμμα 5.43: Μεταβολή του προ-εκθετικού παράγοντα, **A**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.7**).



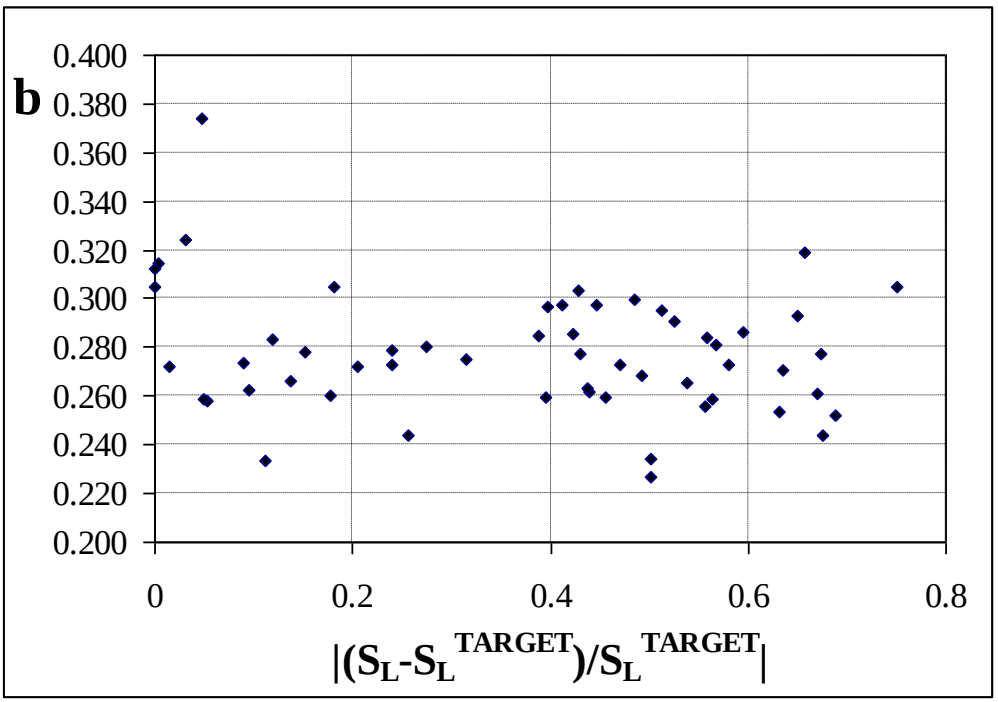
Διάγραμμα 5.44: Μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης, $\mathbf{E_a}$, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.7**).



Διάγραμμα 5.45: Μεταβολή του εκθέτη της θερμοκρασίας, **n**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.7**).



Διάγραμμα 5.46: Μεταβολή της τάξης του H_2, **a**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.7**).



Διάγραμμα 5.47: Μεταβολή της τάξης του O_2, **b**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.7**).

Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου - αέρα Φ=1.2

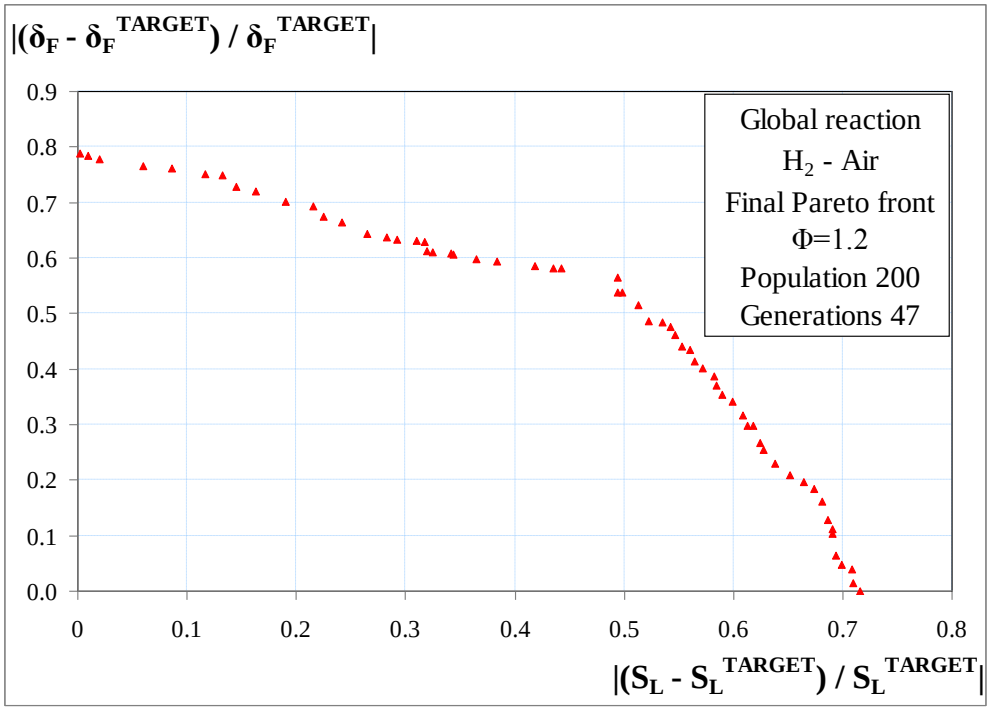
Οι υπολογισθείσες τιμές της στρωτής ταχύτητας αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης υδρογόνου και του πάχους αυτής, με χρήση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN, για τον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής και Φ=1.2, με αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 1 atm και 298 K αντίστοιχα, είναι:

- Στρωτή ταχύτητα φλόγας: S_L= 271.99 cm/s
- Πάχος φλόγας: δ_F = 0.0339cm

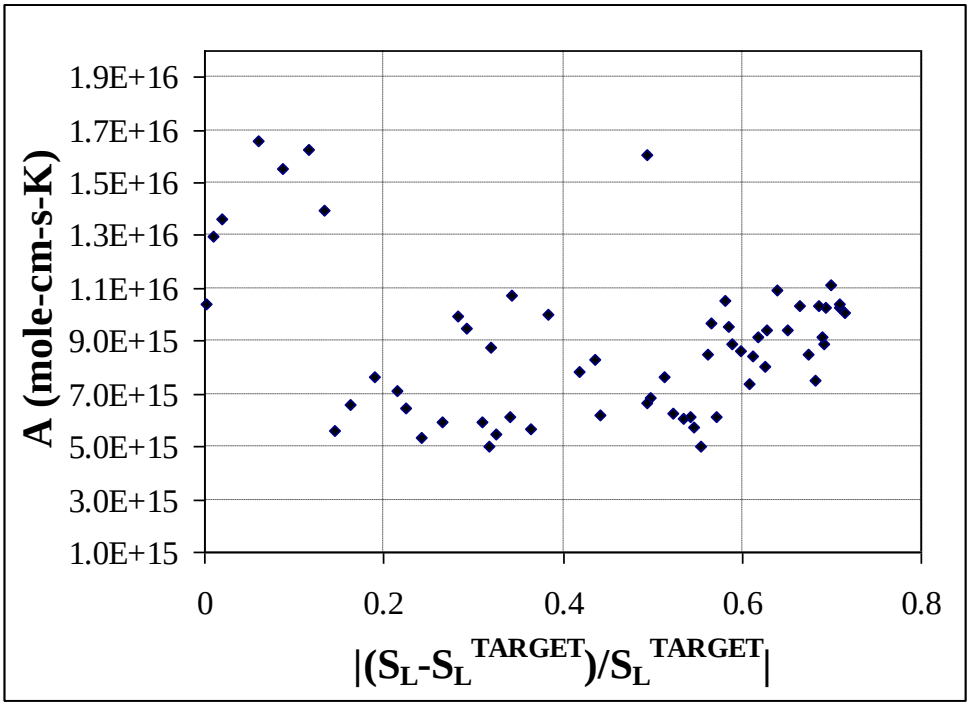
Για το πρόβλημα βελτιστοποίησης με χημεία ενός βήματος, τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης παρουσιάζονται στον πίνακα **5.8**. Στο παρόν πρόβλημα, παρατηρήθηκε ότι, για γενιές αποτελούμενες από 200 άτομα, το μέτωπο Pareto παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο μετά από 47 γενιές. Στο διάγραμμα **5.48** παρουσιάζεται το τελικό μέτωπο Pareto. Στα διαγράμματα **5.49** έως **5.53** παρουσιάζεται η μεταβολή των πέντε μεταβλητών σχεδίασης του προβλήματος βελτιστοποίησης κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για τα νέα όρια των μεταβλητών σχεδίασης. Παρατηρείται ότι, και για την παρούσα τιμή Φ=1.2, οι μεταβλητές λαμβάνουν τιμές σε μεγάλο τμήμα του επιτρεπόμενου εύρους τους, χωρίς τάση να προσεγγίζουν τα τεθέντα όρια.

Μεταβλητές Σχεδίασης (Design Variables)		**Πεδίο ορισμού**	
		Min	Max
1	**A** (mole-cm-s-K) :	1.0e16	2.5e16
2	$\mathbf{E_a}$ (cal/mole)	5,000	30,000
3	**n**	0.6	3.0
4	**a**	2.0	3.0
5	**b**	0.01	0.18

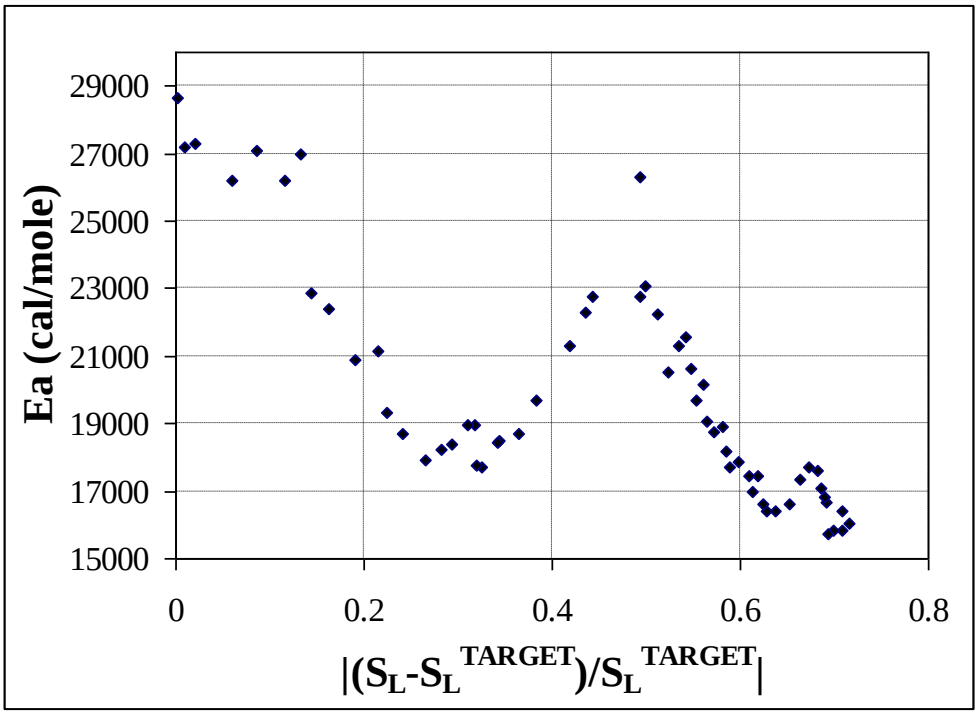
Πίνακας 5.8: Τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης για το πρόβλημα βελτιστοποίησης ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης H_2/Air, με χρήση χημείας ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου – αέρα Φ=1.2.



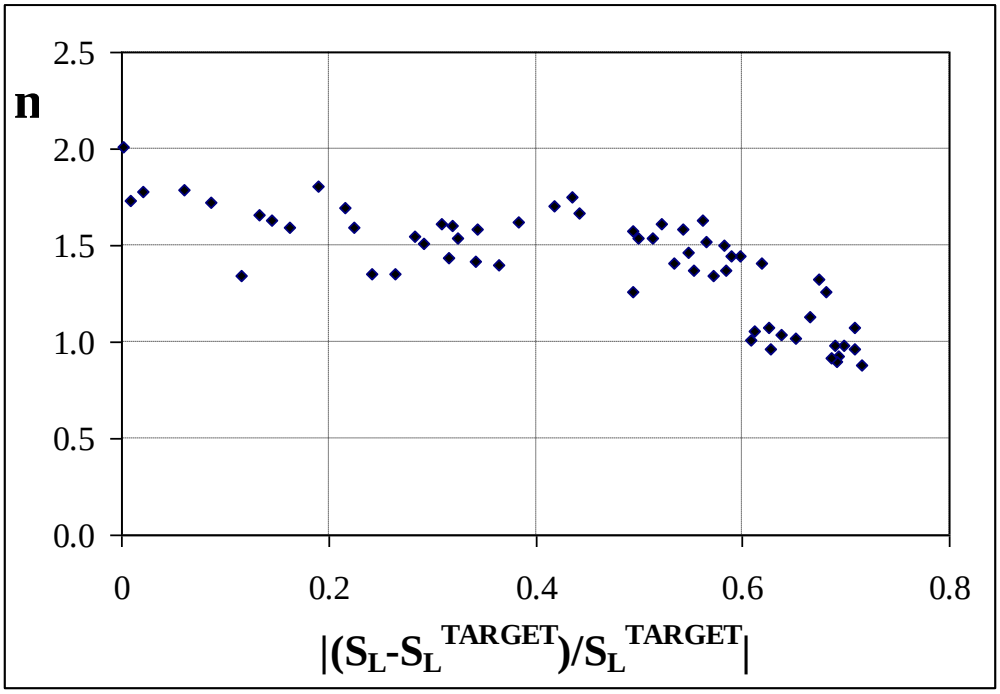
Διάγραμμα 5.48: Τελικό μέτωπο Pareto για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.2, με χρήση του τελικού πεδίου ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.8**).



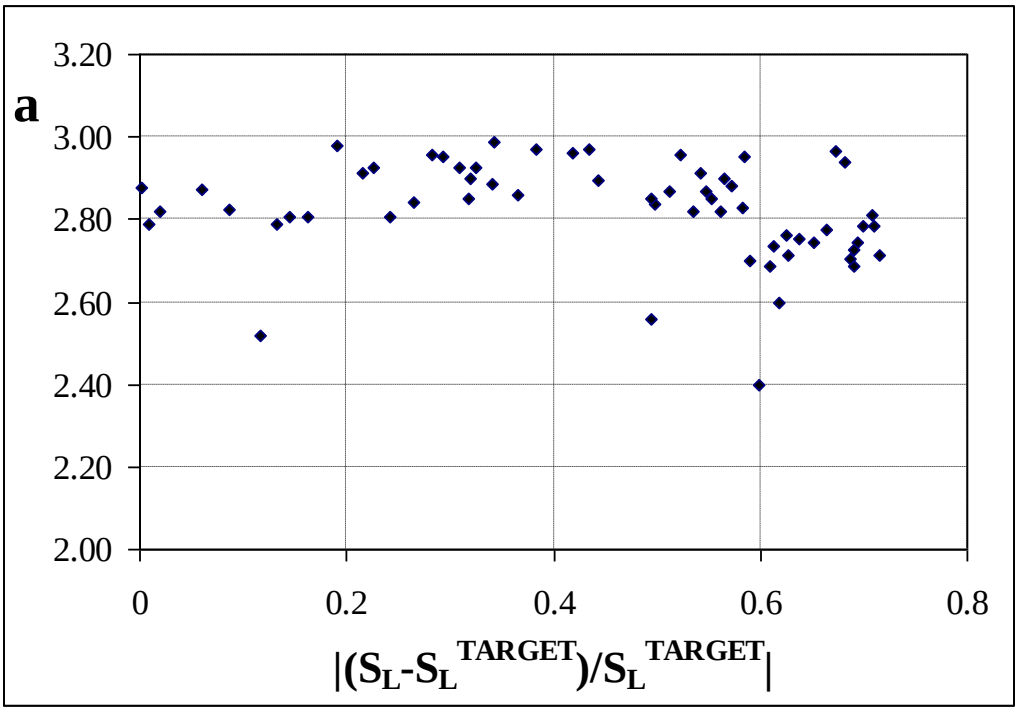
Διάγραμμα 5.49: Μεταβολή του προ-εκθετικού παράγοντα, **A**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.2, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.8**).



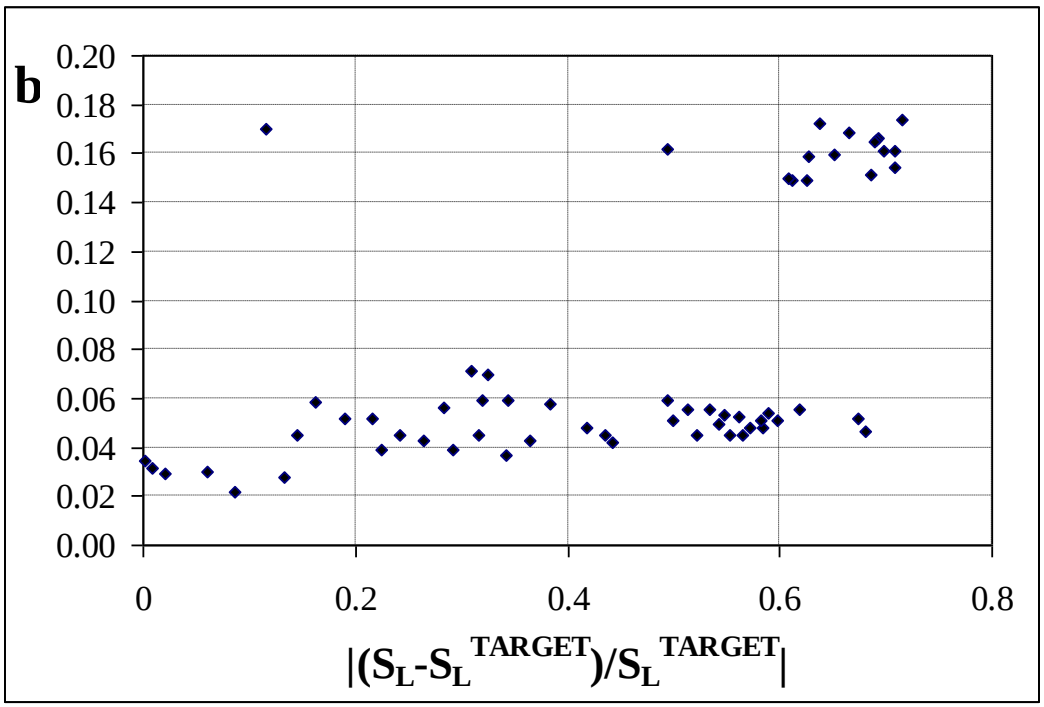
Διάγραμμα 5.50: Μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης, $\mathbf{E_a}$, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.2, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.8**).



Διάγραμμα 5.51: Μεταβολή του εκθέτη της θερμοκρασίας, **n**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.2, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.8**).



Διάγραμμα 5.52: Μεταβολή της τάξης του H_2, **a**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.2, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.8**).



Διάγραμμα 5.53: Μεταβολή της τάξης του O_2, **b**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.2, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.8**).

Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου - αέρα Φ=1.4

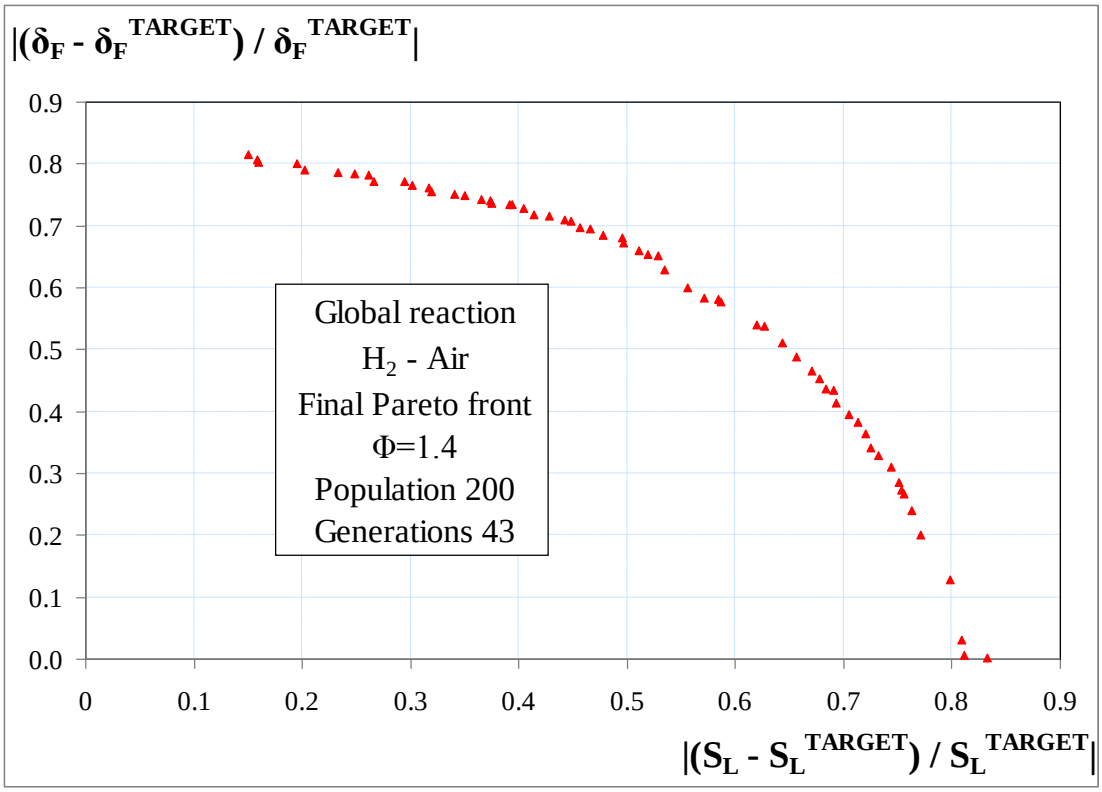
Οι υπολογισθείσες τιμές της στρωτής ταχύτητας αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης υδρογόνου και του πάχους αυτής, με χρήση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN, για τον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής και Φ=1.4, με αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 1 atm και 298 K αντίστοιχα, είναι:

- Στρωτή ταχύτητα φλόγας: S_L= 296.55 cm/s
- Πάχος φλόγας: δ_F = 0.03264cm

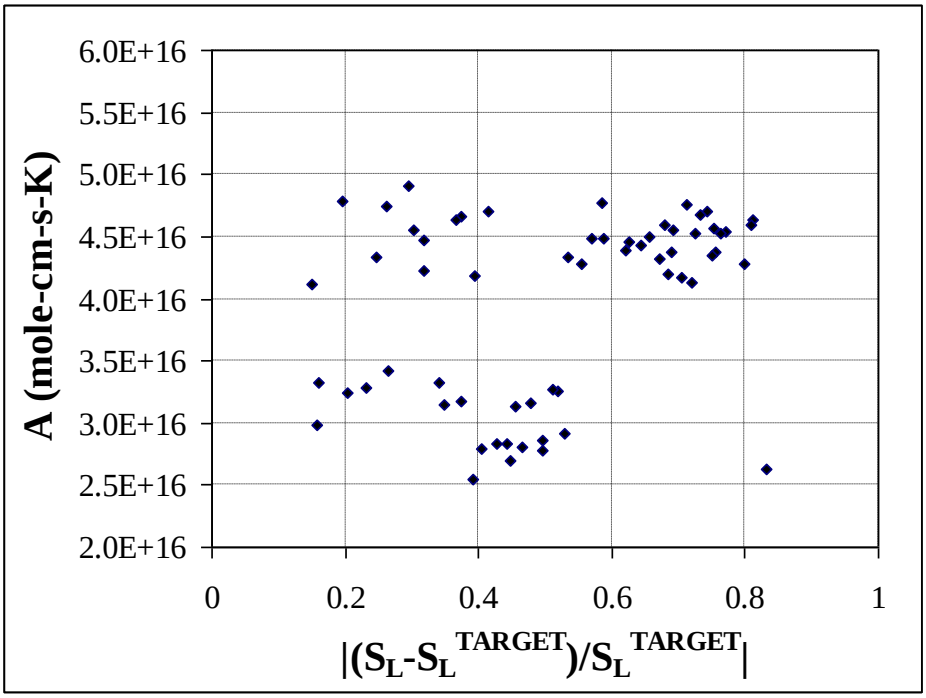
Για το πρόβλημα βελτιστοποίησης με χημεία ενός βήματος, τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης παρουσιάζονται στον πίνακα **5.9**. Στο παρόν πρόβλημα, παρατηρήθηκε ότι, για γενιές αποτελούμενες από 200 άτομα, το μέτωπο Pareto παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο μετά από 43 γενιές. Στο διάγραμμα **5.54** παρουσιάζεται το τελικό μέτωπο Pareto. Στα διαγράμματα **5.55** έως **5.59** παρουσιάζεται η μεταβολή των πέντε μεταβλητών σχεδίασης του προβλήματος βελτιστοποίησης κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για τα νέα όρια των μεταβλητών σχεδίασης. Παρατηρείται ότι οι μεταβλητές λαμβάνουν τιμές σε μεγάλο τμήμα του επιτρεπόμενου εύρους τους, χωρίς τάση να προσεγγίζουν τα τεθέντα όρια.

Μεταβλητές Σχεδίασης (Design Variables)		**Πεδίο ορισμού**	
		Min	Max
1	**A** (mole-cm-s-K) :	1.0e16	5.0e16
2	$\mathbf{E_a}$ (cal/mole)	20,000	45,000
3	**n**	0.6	3.0
4	**a**	1.9	4.0
5	**b**	0.01	0.40

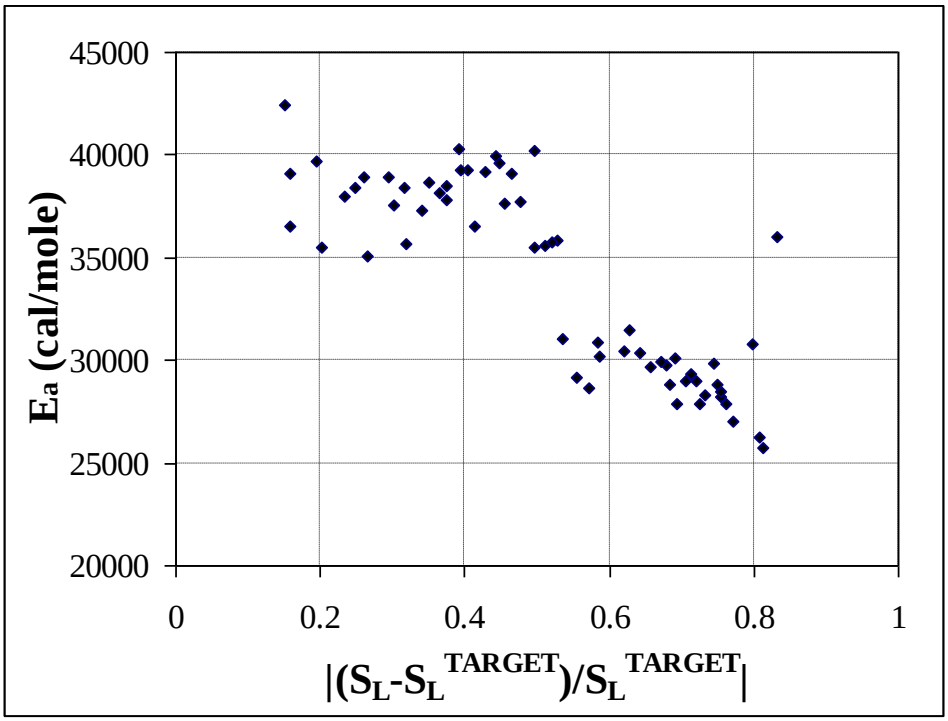
Πίνακας 5.9: Τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης για το πρόβλημα βελτιστοποίησης ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης H_2/Air, με χρήση χημείας ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου – αέρα Φ=1.4.



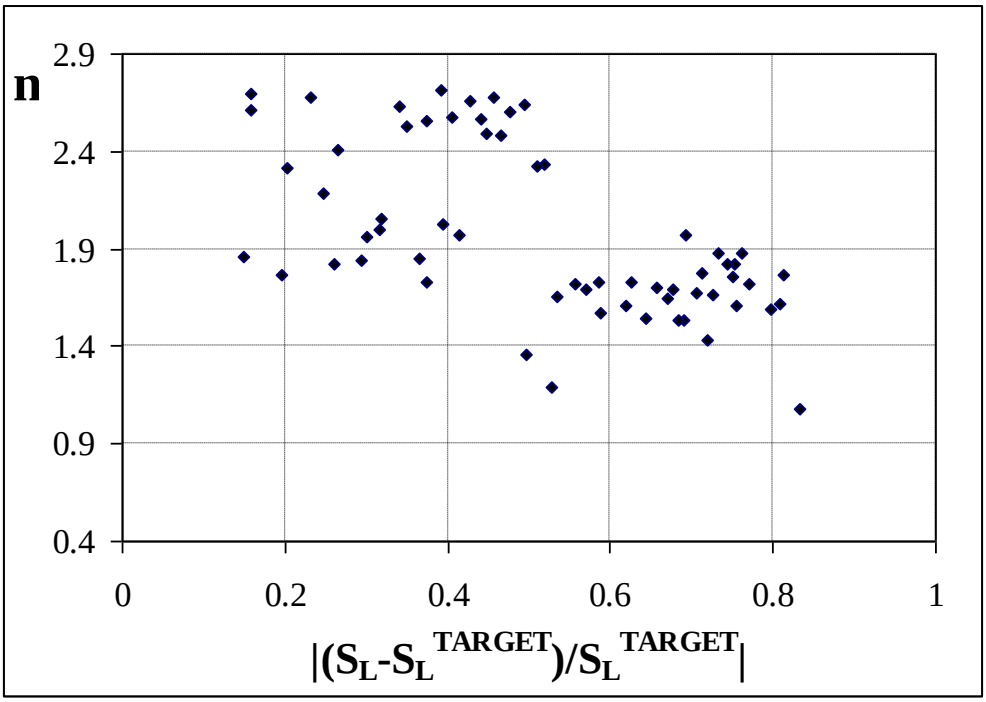
Διάγραμμα 5.54: Τελικό μέτωπο Pareto για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.4, με χρήση του τελικού πεδίου ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.9**).



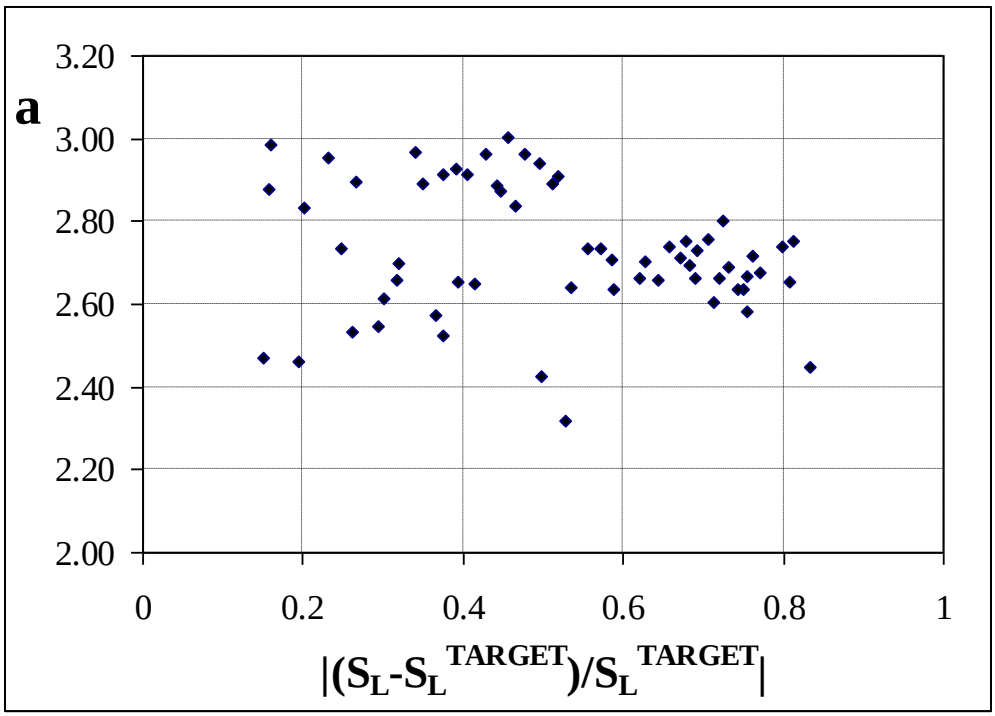
Διάγραμμα 5.55: Μεταβολή του προ-εκθετικού παράγοντα, **A**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.4, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.9**).



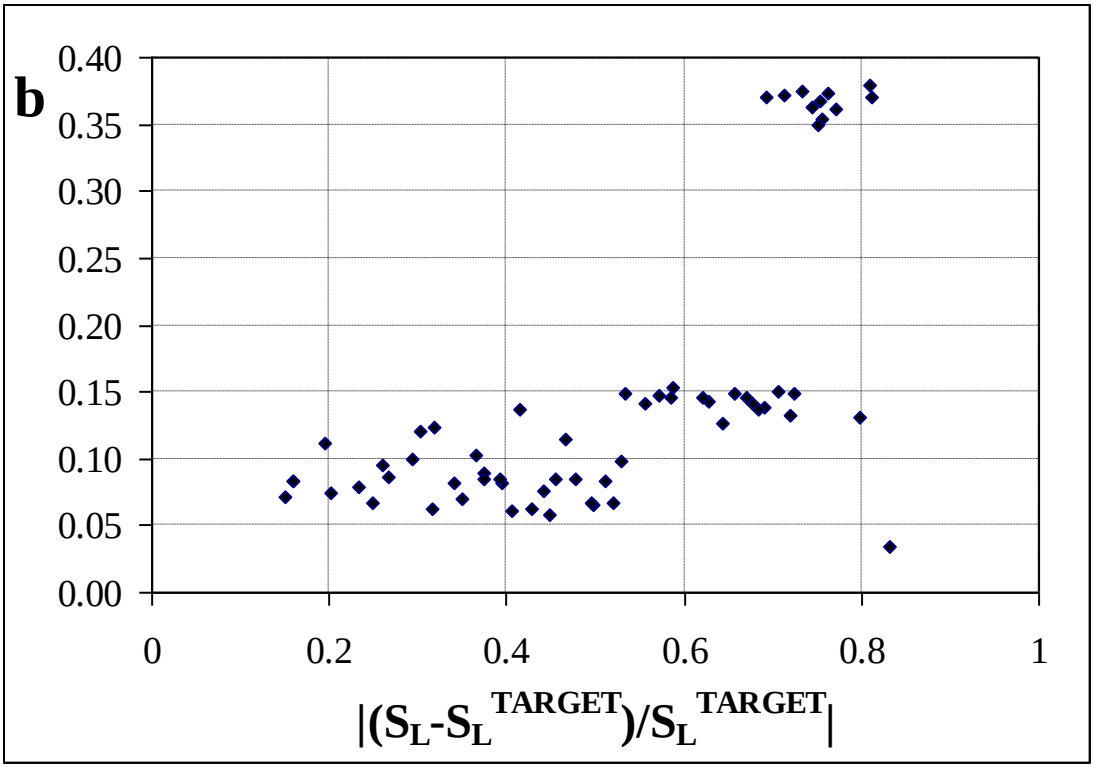
Διάγραμμα 5.56: Μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης, $\mathbf{E_a}$, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.4, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.9**).



Διάγραμμα 5.57: Μεταβολή του εκθέτη της θερμοκρασίας, **n**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.4, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.9**).

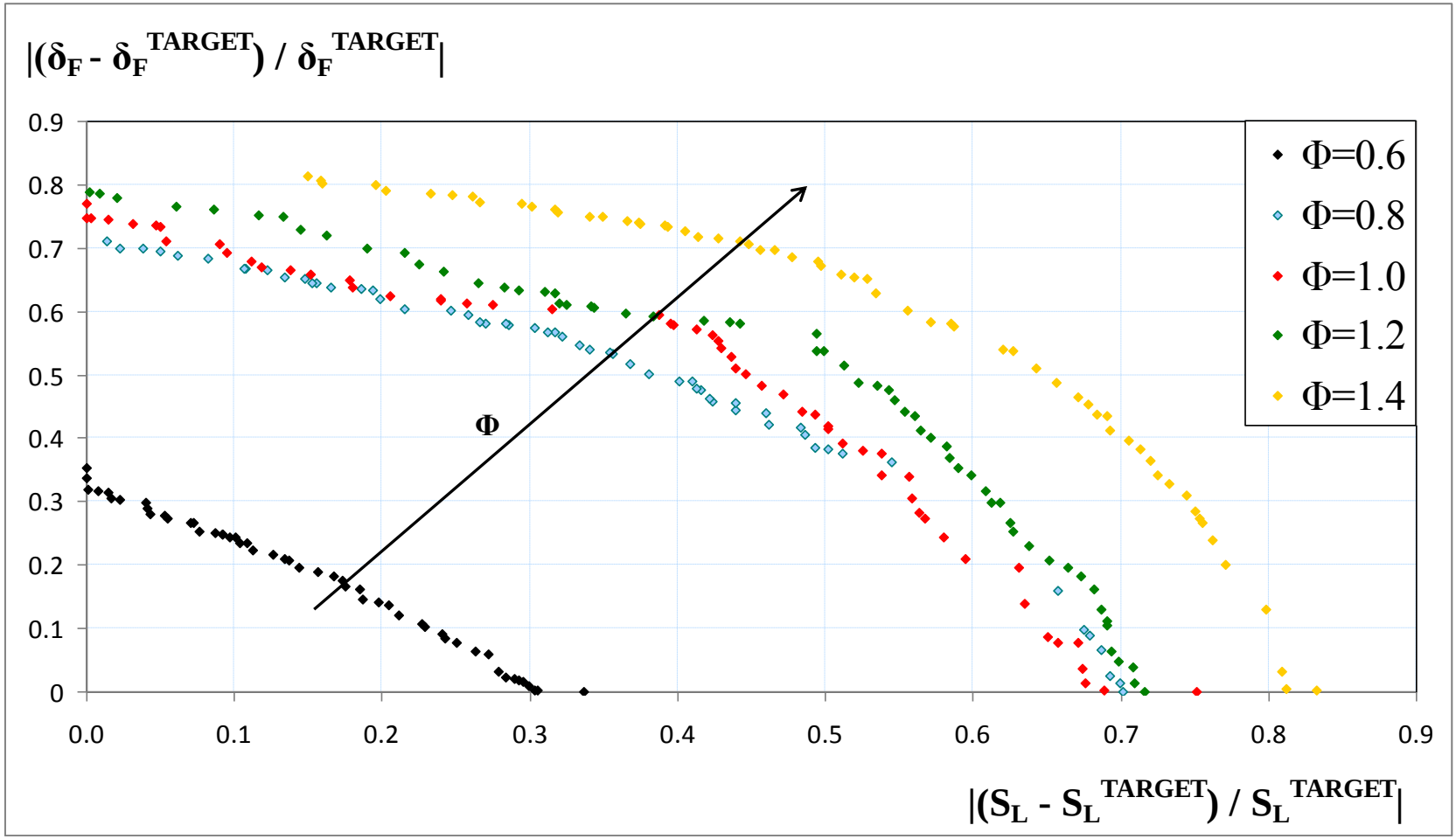


Διάγραμμα 5.58: Μεταβολή της τάξης του H_2, **a**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.4, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.9**).



Διάγραμμα 5.59: Μεταβολή της τάξης του O_2, **b**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.4, για τα τελικά όρια των μεταβλητών σχεδίασης (πίνακας **5.9**).

Τέλος, στο διάγραμμα **5.60** παρουσιάζονται τα τελικά μέτωπα Pareto για όλες τις τιμές του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα που εξετάστηκαν (Φ=0.6÷1.4). Παρατηρείται ότι η απόκλιση ανάμεσα στις τιμές των μεγεθών S_L, δ_F, όπως προκύπτουν από τη διαδικασία βελτιστοποίησης για χημεία ενός βήματος, και στις αντίστοιχες του λεπτομερούς μηχανισμού, αυξάνει με αύξηση του Φ (πλουσιότερο μίγμα). Παρόμοια τάση, συγκεκριμένα αύξηση της απόκλισης μεταξύ αποτελεσμάτων προσομοίωσης με χρήση χημείας ενός βήματος και πειραματικών αποτελεσμάτων παρατηρήθηκε στην εργασία [**15**], και αποδόθηκε σε αλλαγές στη χημεία και στη δομή της φλόγας προανάμιξης H_2/Air, με αύξηση του Φ.



Διάγραμμα 5.60: Τελικά μέτωπα Pareto για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης H_2 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για τιμές του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6÷1.4, με χρήση των τελικών πεδίων ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης.

5.1.3 Σύγκριση αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων απλοποιημένου μηχανισμού και λεπτομερούς μηχανισμού

Για κάθε πρόβλημα βελτιστοποίησης (τιμή του Φ), επιλέχθηκε μία αντιπροσωπευτική λύση, χαρακτηριζόμενη από μέσες τιμές των δύο αντικειμενικών συναρτήσεων (περί το «μέσον» του μετώπου Pareto). Για τις λύσεις αυτές, οι τιμές των μεταβλητών σχεδίασης και των αντικειμενικών συναρτήσεων παρατίθενται στον πίνακα **5.10**. Οι αντίστοιχες τιμές S_L και δ_F, για τον λεπτομερή μηχανισμό και τον μηχανισμό ενός βήματος, παρουσιάζονται στον πίνακα **5.11**.

Φ	**Pre-exponential factor, A (mole-cm-s-K)**	**Activation energy, E_a (cal/mole)**	**Temperature order, n**	**H_2 order, a**	**O_2 order, b**	**Αντικειμενική Συνάρτηση 1** $\left\lvert \frac{S_L - S_L^{TARGET}}{S_L^{TARGET}} \right\rvert$	**Αντικειμενική Συνάρτηση 2** $\left\lvert \frac{\delta_F - \delta_F^{TARGET}}{\delta_F^{TARGET}} \right\rvert$
0.6	7.38E+16	13863.9	0.558045	2.79096	0.0549274	0.172701	0.175572
0.8	2.13E+16	26776	2.62997	3.10059	0.297523	0.45942	0.438834
1.0	3.25E+16	20678.8	1.57954	2.83893	0.272600	0.471056	0.470325
1.2	7.67E+15	22255.9	1.54063	2.86803	0.0557194	0.513013	0.515401
1.4	4.78E+16	30877.2	1.73107	2.70608	0.146083	0.584718	0.58162

Πίνακας 5.10: Τιμές των μεταβλητών σχεδίασης και των αντικειμενικών συναρτήσεων, για αντιπροσωπευτικές βέλτιστες λύσεις, για διαφορετικές τιμές του Φ (φλόγας προανάμιξης H_2 σε αέρα – μηχανισμός ενός βήματος).

Φ	S_L (cm/s)		δ_F (cm)	
	Detailed mechanism	Global Reaction	Detailed mechanism	Global Reaction
0.6	91.58	75.76	0.0363	0.0299
0.8	168.81	91.16	0.0347	0.0195
1.0	229.68	121.57	0.0353	0.0187
1.2	271.99	132.43	0.0339	0.0164
1.4	296.55	123.18	0.0326	0.0137

Πίνακας 5.11: Υπολογισθείσες τιμές στρωτής ταχύτητας και πάχους φλόγας προανάμιξης H_2 σε αέρα, για μηχανισμό με λεπτομερή χημεία και για αντιπροσωπευτικές βέλτιστες λύσεις με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για τιμές λόγου ισοδυναμίας καυσίμου - αέρα, Φ, από 0.6 έως 1.4.

5.2 Καύση μεθανίου σε αέρα

5.2.1 Προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αέρα με λεπτομερή χημεία

Ο λεπτομερής μηχανισμός αντιδράσεων χημικής κινητικής που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της καύσης του μεθανίου με το υπολογιστικό πακέτο CHEMKIN περιγράφεται αναλυτικά στο εγχειρίδιο [**21**]. Ο μηχανισμός αποτελείται από 58 στοιχειώδεις αντιδράσεις και 17 ενώσεις (CH_4, CH_3, CH_2, CH, CH_2O, HCO, CO_2, CO, H_2, H, O_2, O, OH, HO_2, H_2O_2, H_2O και N_2), και παρουσιάζεται στον πίνακα **5.12**.

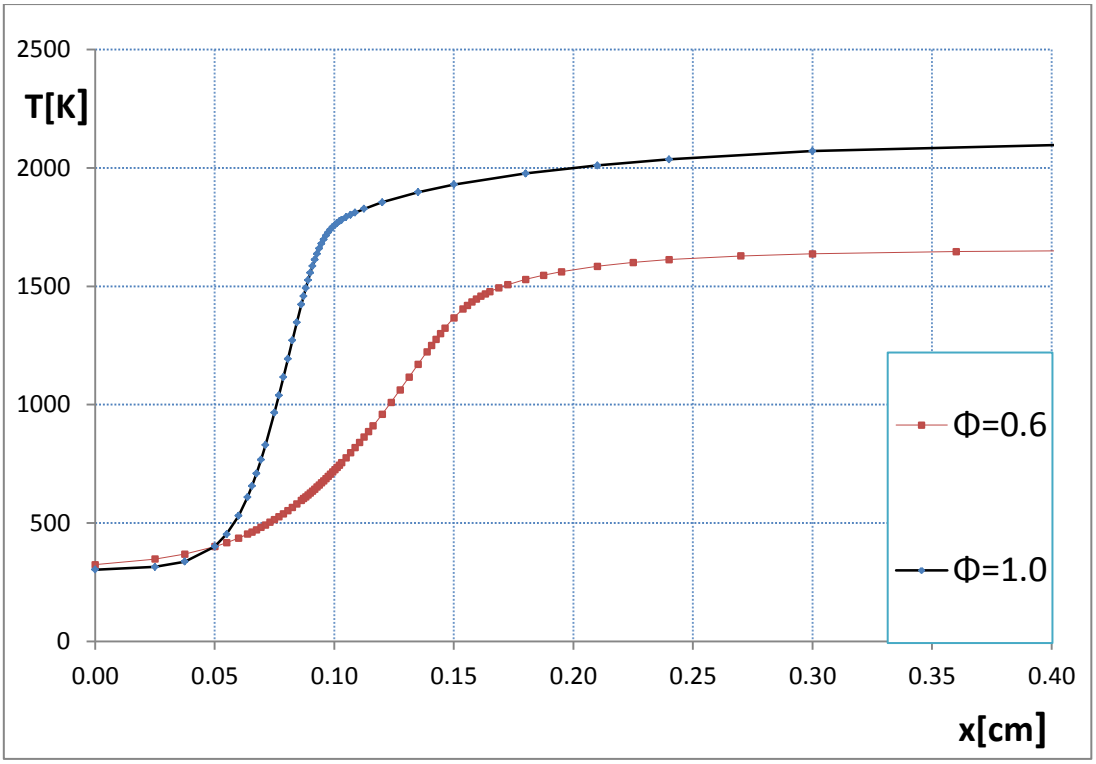
	Αντίδραση	Προ-εκθετικός παράγοντας A (mole-cm-s-K)	Ενέργεια ενεργοποίησης E_a (cal/mole)	Εκθέτης θερμοκρασίας n
1.	CH3+H+M=CH4+M	8.0E26	0.	-3.
2.	CH4+O2=CH3+HO2	7.9E13	56000.	0.
3.	CH4+H=CH3+H2	2.2E4	8750.	3.
4.	CH4+O=CH3+OH	1.6E6	7400.	2.36
5.	CH4+OH=CH3+H2O	1.6E6	2460.	2.1
6.	CH3+O=CH2O+H	6.8E13	0.	0.
7.	CH3+OH=CH2O+H2	1.0E12	0.	0.
8.	CH3+OH=CH2+H2O	1.5E13	5000.	0.
9.	CH3+H=CH2+H2	9.0E13	15100.	0.
10.	CH2+H=CH+H2	1.4E19	0.	-2.
11.	CH2+OH=CH2O+H	2.5E13	0.	0.
12.	CH2+OH=CH+H2O	4.5E13	3000.	0.
13.	CH+O2=HCO+O	3.3E13	0.	0.
14.	CH+O=CO+H	5.7E13	0.	0.
15.	CH+OH=HCO+H	3.0E13	0.	0.
16.	CH+CO2=HCO+CO	3.4E12	690.	0.
17.	CH2+CO2=CH2O+CO	1.1E11	1000.	0.
18.	CH2+O=CO+H+H	3.0E13	0.	0.

19.	CH2+O=CO+H2	5.0E13	0.	0.
20.	CH2+O2=CO2+H+H	1.6E12	1000.	0.
21.	CH2+O2=CH2O+O	5.0E13	9000.	0.
22.	CH2+O2=CO2+H2	6.9E11	500.	0.
23.	CH2+O2=CO+H2O	1.9E10	-1000.	0.
24.	CH2+O2=CO+OH+H	8.6E10	-500.	0.
25.	CH2+O2=HCO+OH	4.3E10	-500.	0.
26.	CH2O+OH=HCO+H2O	3.43E9	-447.	1.18
27.	CH2O+H=HCO+H2	2.19E8	3000.	1.77
28.	CH2O+M=HCO+H+M	3.31E16	81000.	0.
29.	CH2O+O=HCO+OH	1.81E13	3082.	0.
30.	HCO+OH=CO+H2O	5.0E12	0.	0.
31.	HCO+M=H+CO+M	1.6E14	14700.	0.
32.	HCO+H=CO+H2	4.0E13	0.	0.
33.	HCO+O=CO2+H	1.0E13	0.	0.
34.	HCO+O2=HO2+CO	3.3E13	0.	-0.4
35.	CO+O+M=CO2+M	3.2E13	-4200.	0.
36.	CO+OH=CO2+H	1.51E7	-758.	1.3
37.	CO+O2=CO2+O	1.6E13	41000.	0.
38.	HO2+CO=CO2+OH	5.8E13	22934.	0.
39.	H2+O2=2OH	1.7E13	47780.	0.
40.	OH+H2=H2O+H	1.17E9	3626.	1.3
41.	H+O2=OH+O	5.13E16	16507.	-0.816
42.	O+H2=OH+H	1.8E10	8826.	1.0
43.	H+O2+M=HO2+M	3.61E17	0.	-0.72

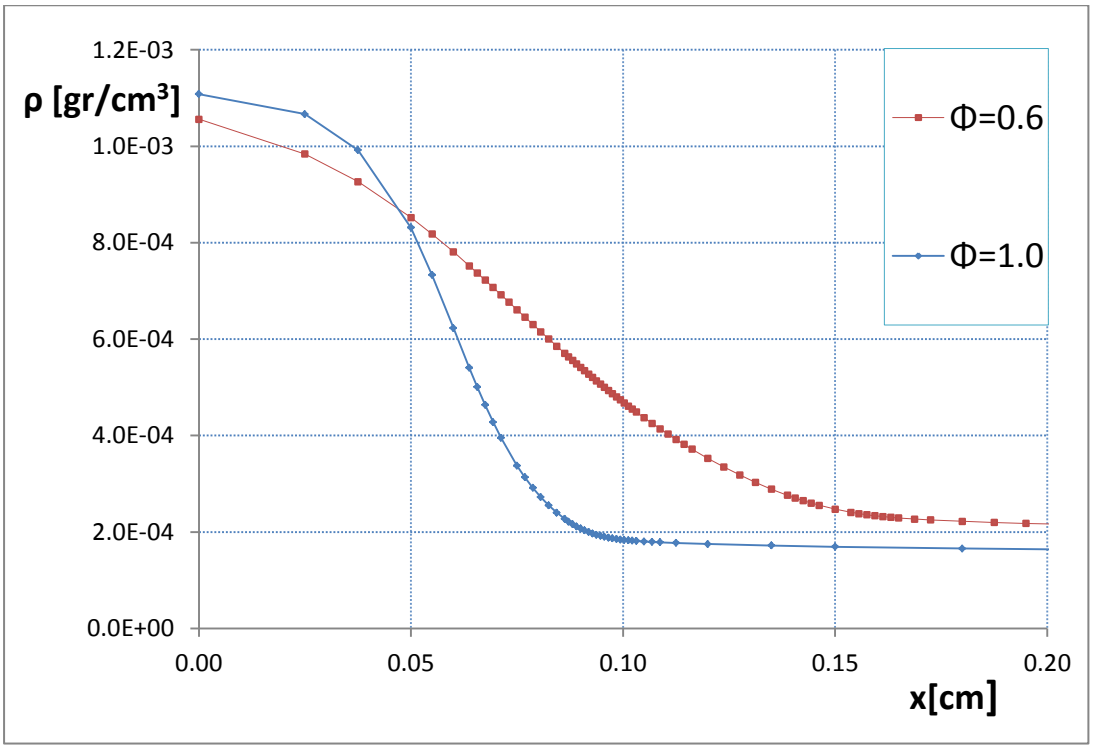
	H2O/18.6/ CO2/4.2/ H2/2.86/ CO/2.11/ N2/1.26/			
44.	OH+HO2=H2O+O2	7.5E12	0.	0.
45.	H+HO2=2OH	1.4E14	1073.	0.
46.	O+HO2=O2+OH	1.4E13	1073.	0.
47.	2OH=O+H2O	6.0E8	0.	1.3
48.	H+H+M=H2+M	1.0E18	0.	-1.0
49.	H+H+H2=H2+H2	9.2E16	0.	-0.6
50.	H+H+H2O=H2+H2O	6.0E19	0.	-1.25
51.	H+H+CO2=H2+CO2	5.49E20	0.	-2.0
52.	H+OH+M=H2O+M	1.6E22	0.	-2.0
	H2O/5/			
53.	H+O+M=OH+M	6.2E16	-0.6	0.
	H2O/5/			
54.	H+HO2=H2+O2	1.25E13	0.	0.
55.	HO2+HO2=H2O2+O2	2.0E12	0.	0.
56.	H2O2+M=OH+OH+M	1.3E17	45500.	0.
57.	H2O2+H=HO2+H2	1.6E12	3800.	0.
58.	H2O2+OH=H2O+HO2	1.0E13	1800.	0.

Πίνακας 5.12: Λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής για την καύση μεθανίου σε αέρα [**21**].

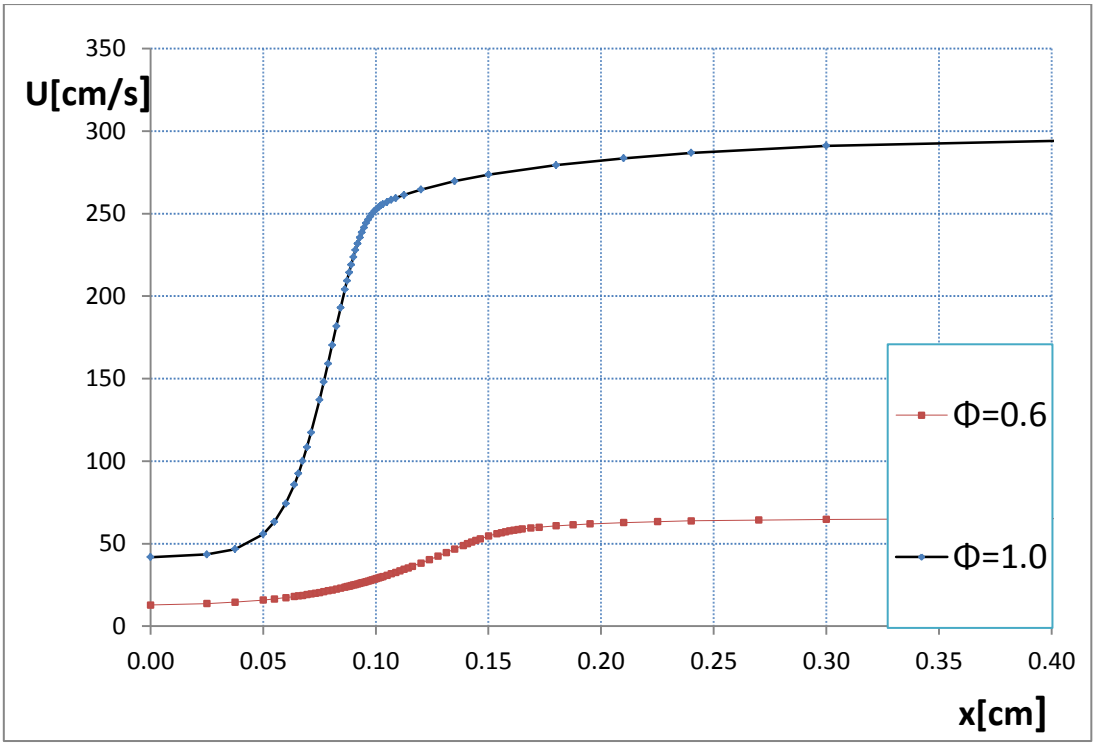
Στα διαγράμματα **5.61** εώς **5.79** παρουσιάζονται οι χωρικές κατανομές της θερμοκρασίας, της πυκνότητας, της ταχύτητας και του κλάσματος μάζας των ενώσεων που συμμετέχουν στον λεπτομερή μηχανισμό [**21**], όπως προέκυψαν από την προσομοίωση στρωτής αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για τιμές του Φ ίσες με 0.6 και 1.0. Από τα διαγράμματα είναι εμφανής η δημιουργία ελευθέρων ριζών με ταυτόχρονη αποσύνθεση του καυσίμου, και η μετέπειτα δημιουργία των κύριων προϊόντων και η αύξηση της θερμοκρασίας.



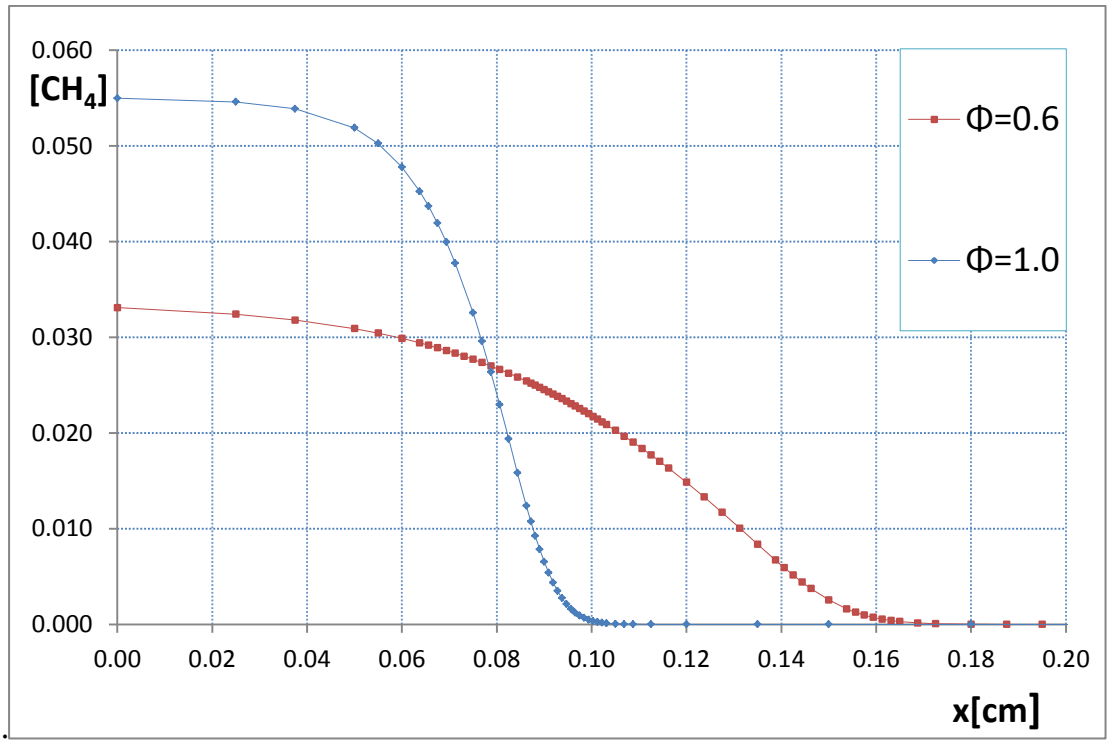
Διάγραμμα 5.61: Χωρική κατανομή της θερμοκρασίας, **T**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



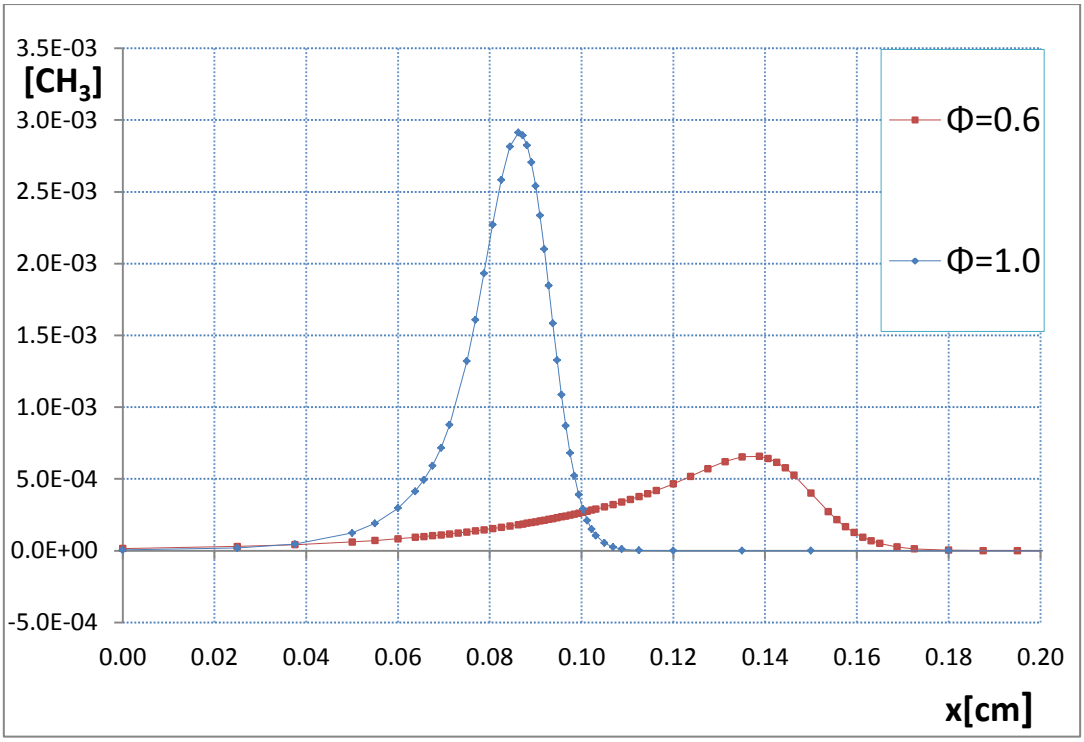
Διάγραμμα 5.62: Χωρική κατανομή της πυκνότητας, **ρ**, μίγματος φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



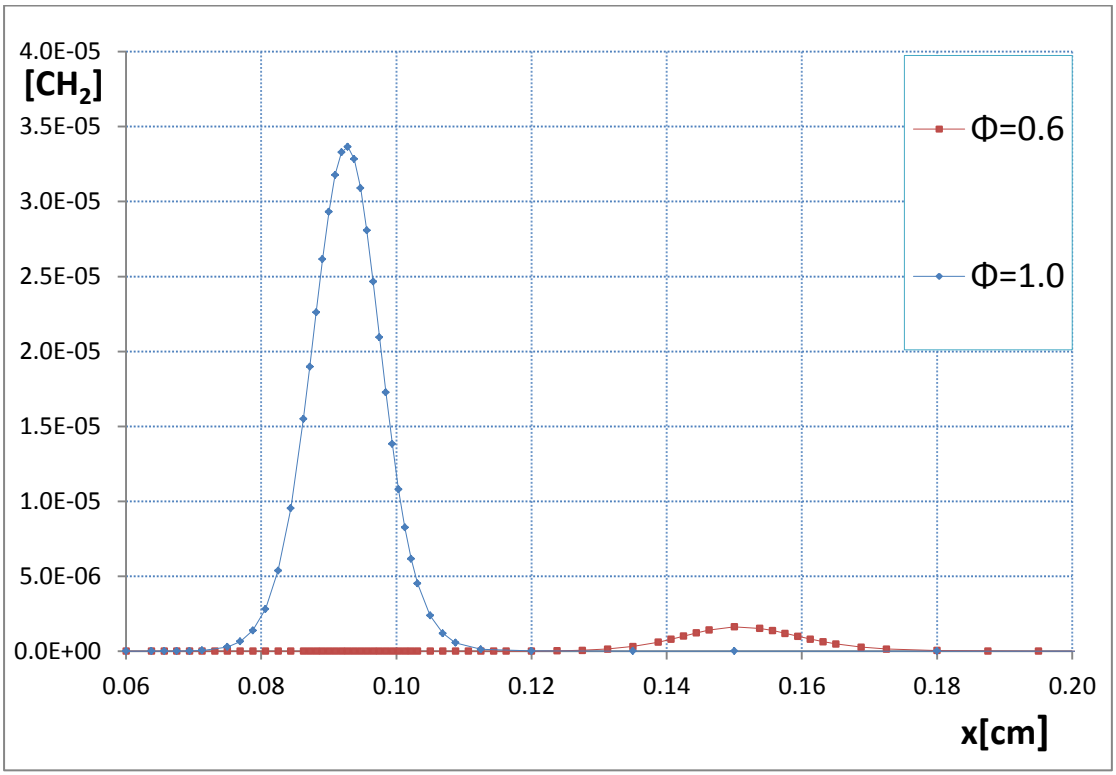
Διάγραμμα 5.63: Χωρική κατανομή της ταχύτητας, **U**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



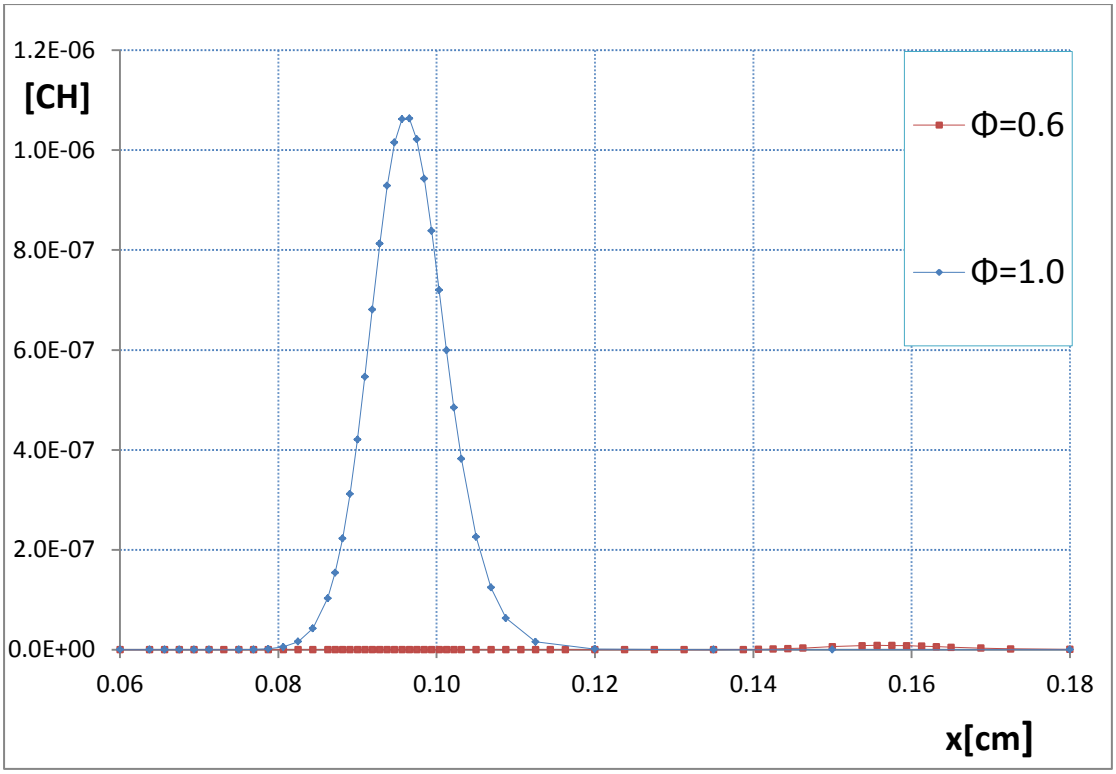
Διάγραμμα 5.64: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **CH_4**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



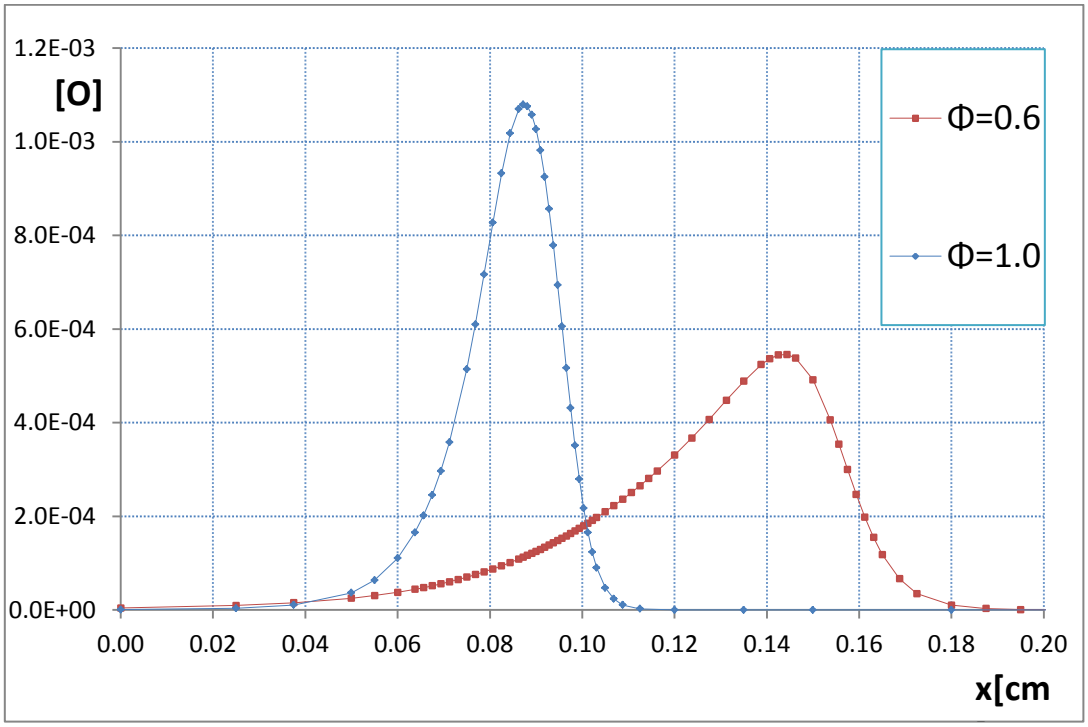
Διάγραμμα 5.65: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **CH_3**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



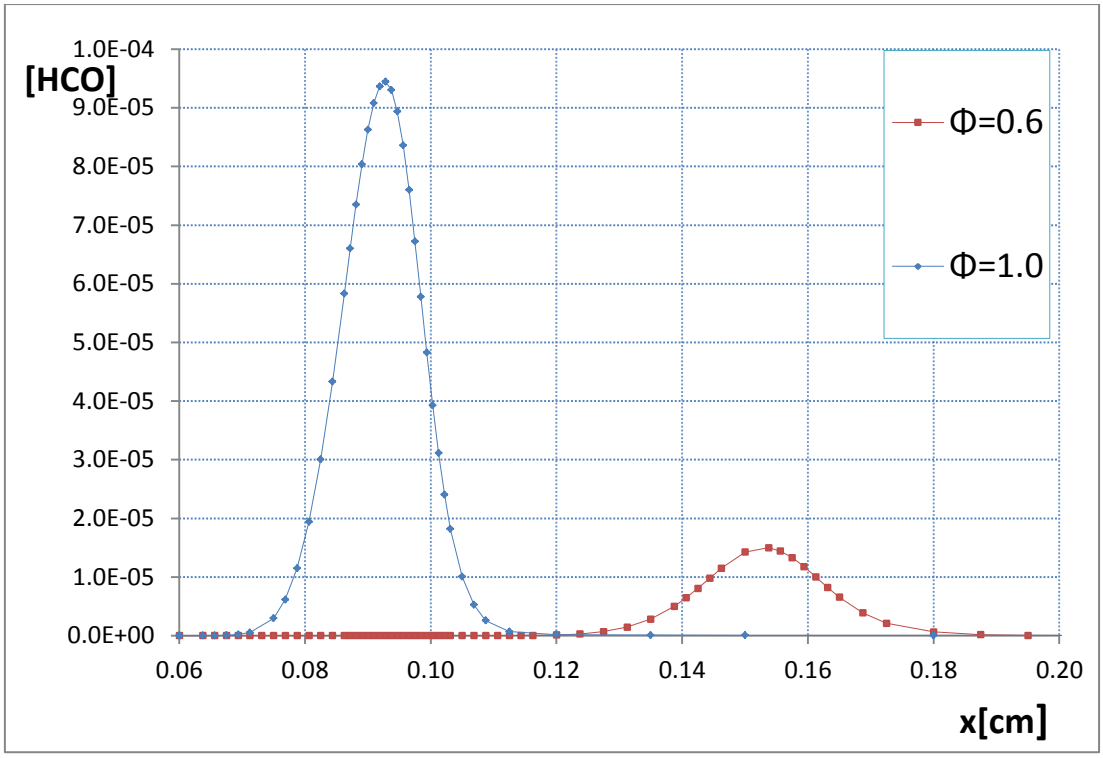
Διάγραμμα 5.66: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **CH_2**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



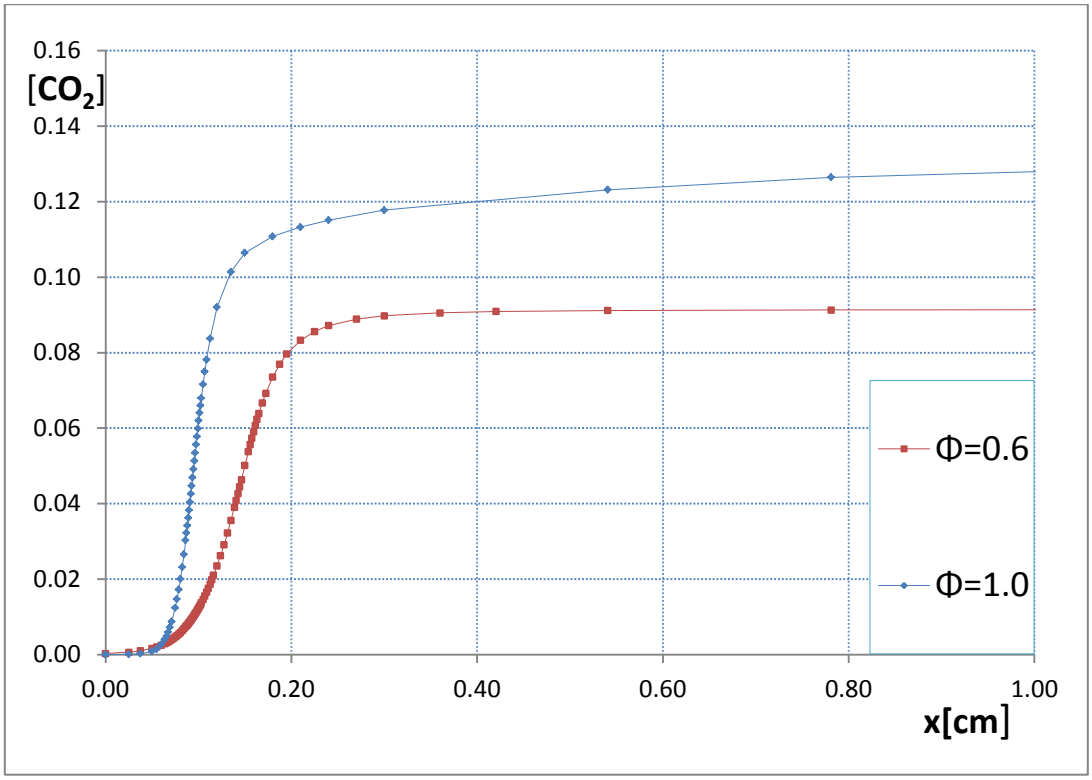
Διάγραμμα 5.67: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **CH**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



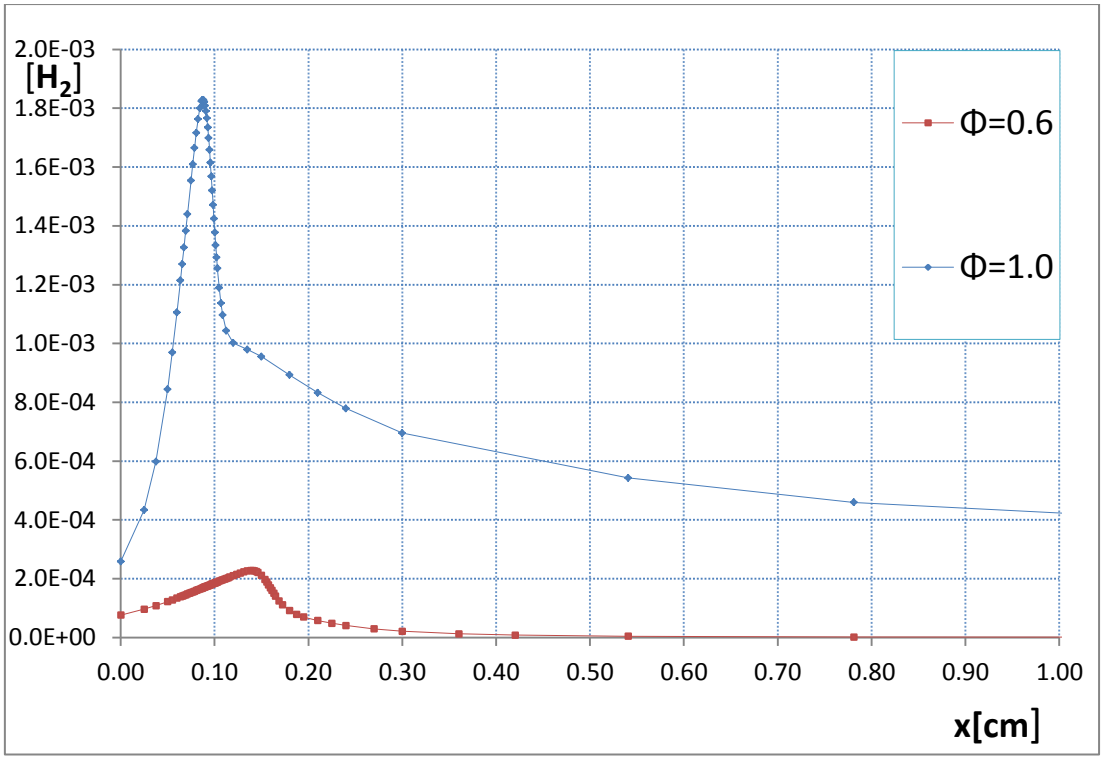
Διάγραμμα 5.68: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **O**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



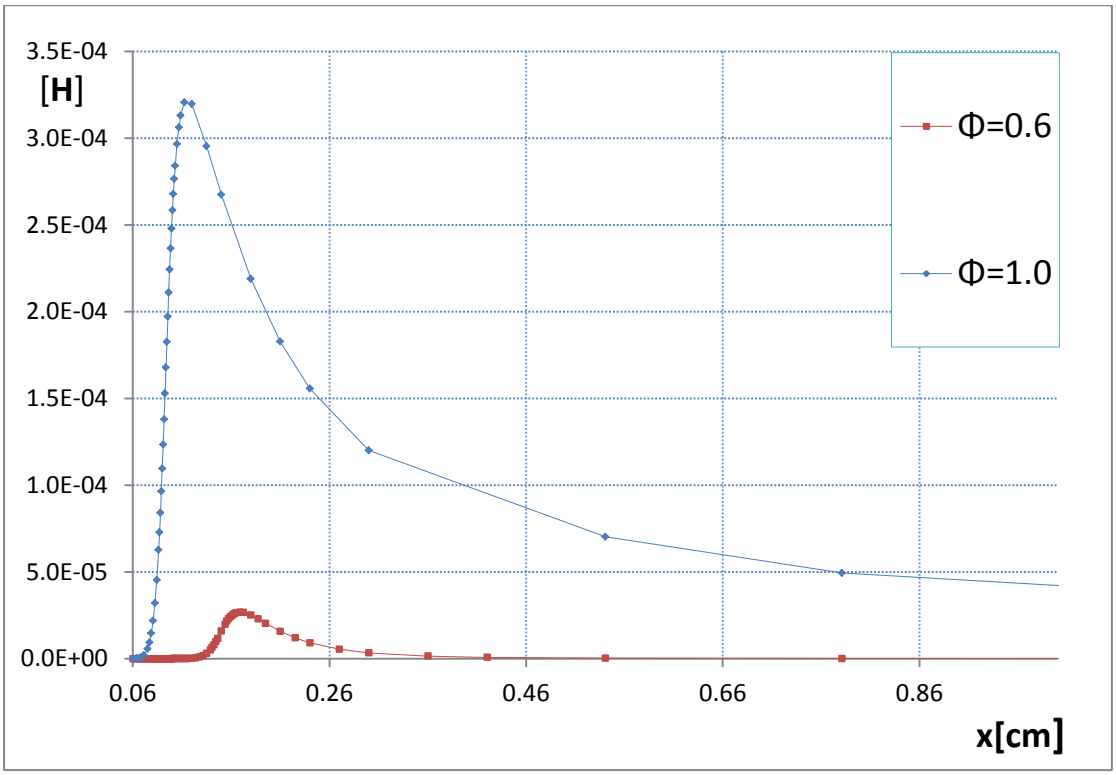
Διάγραμμα 5.69: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **HCO**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



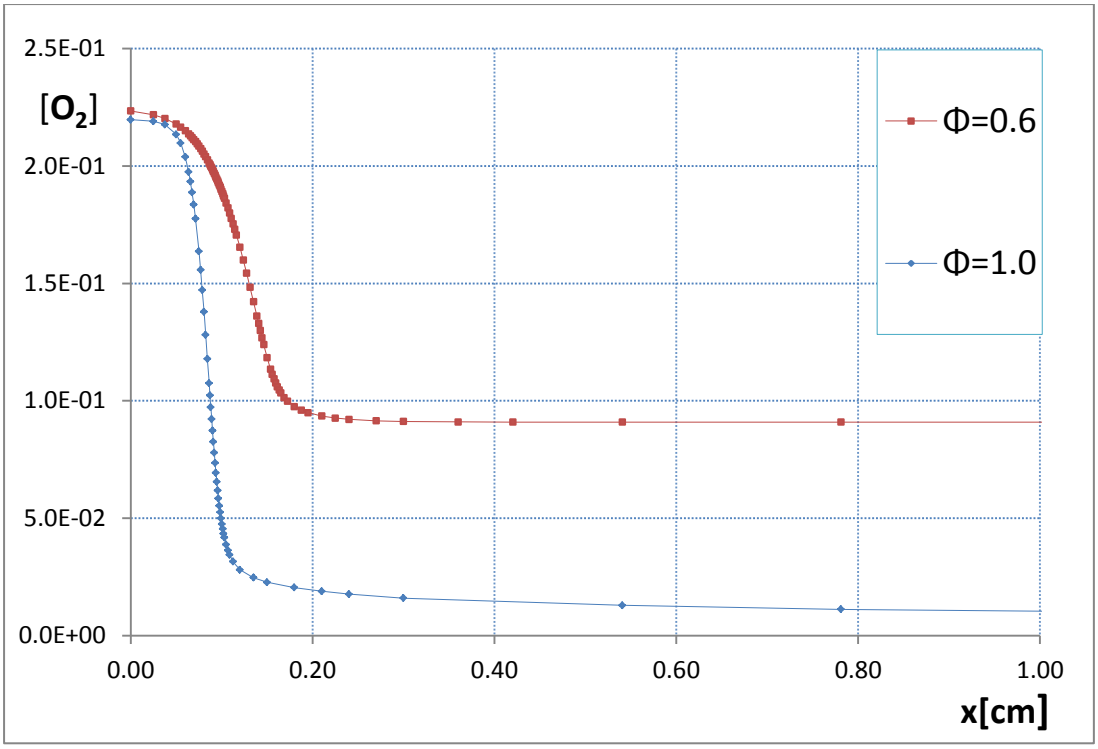
Διάγραμμα 5.70: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **CO_2**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



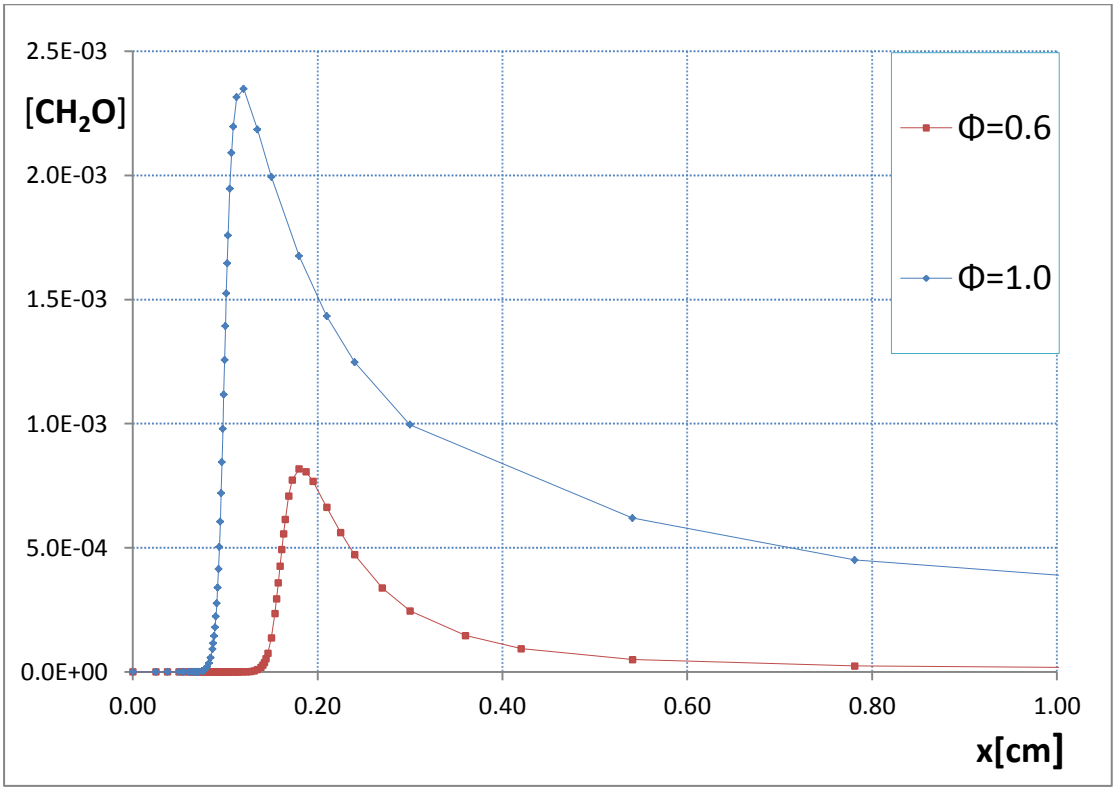
Διάγραμμα 5.71: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας H_2, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



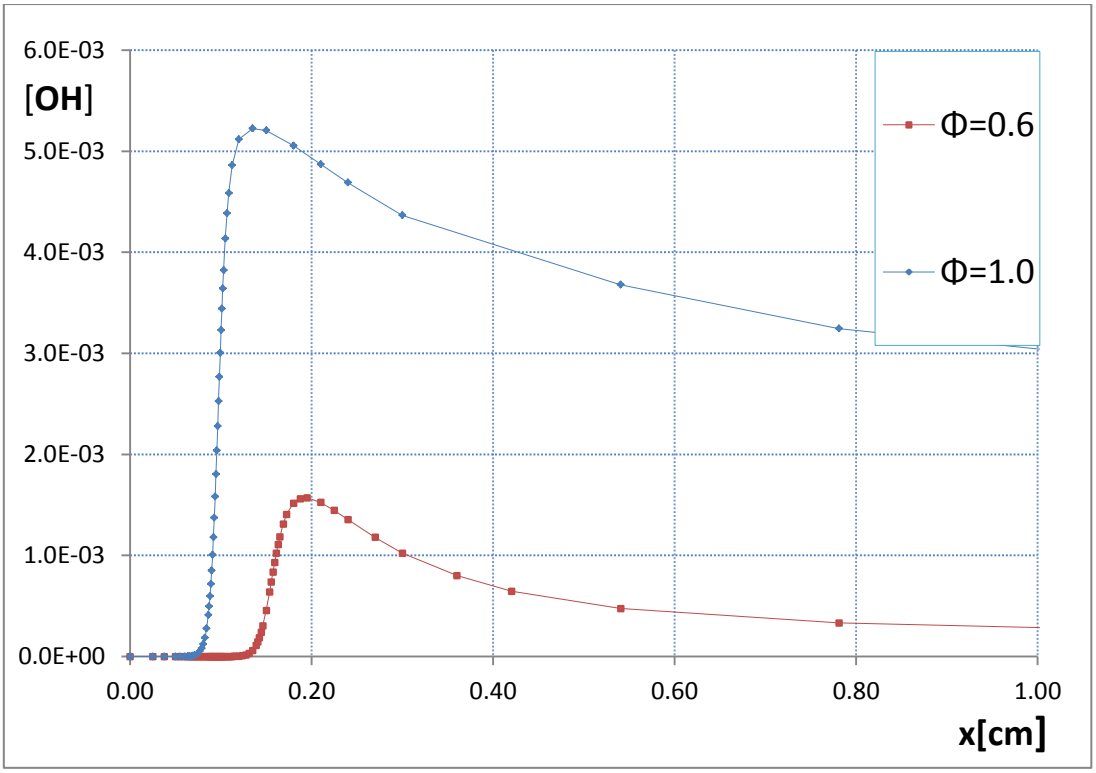
Διάγραμμα 5.72: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **H**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



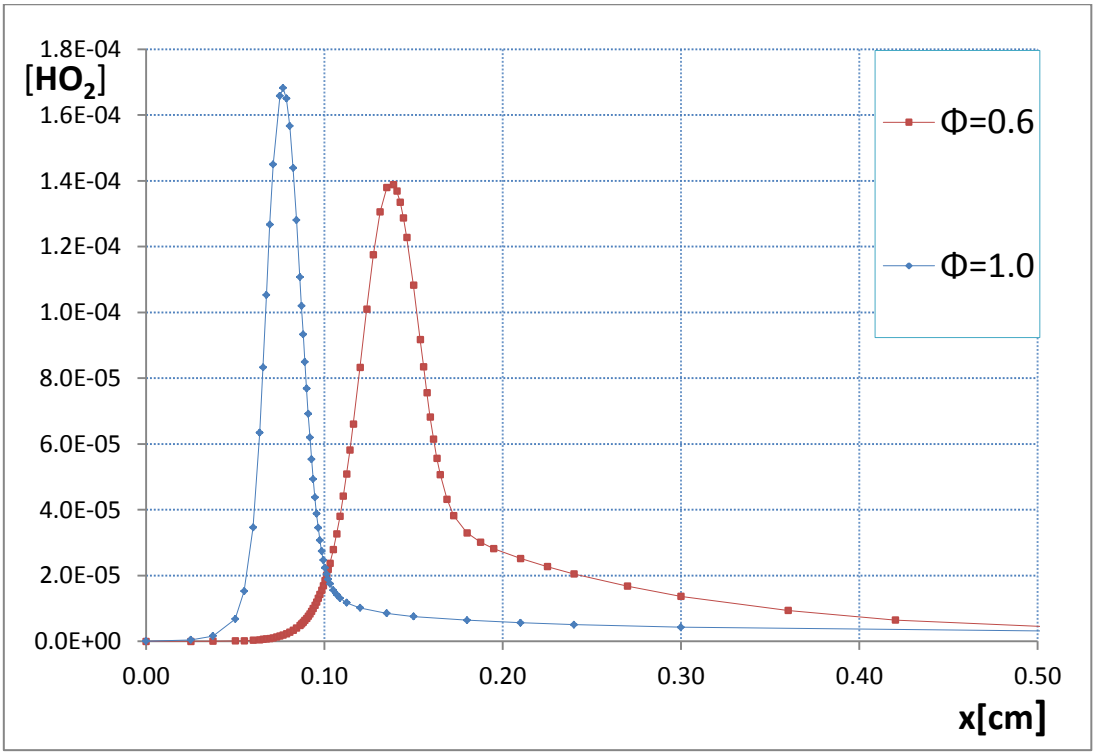
Διάγραμμα 5.73: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{O_2}$, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



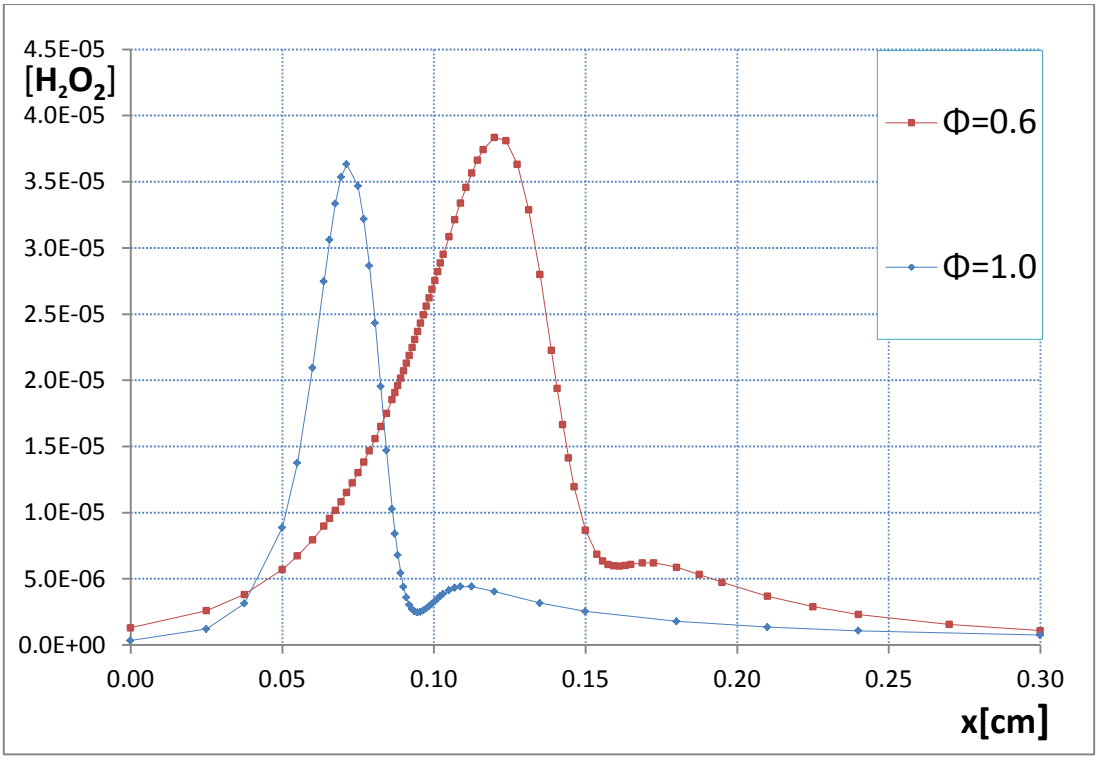
Διάγραμμα 5.74: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{CH_2O}$, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



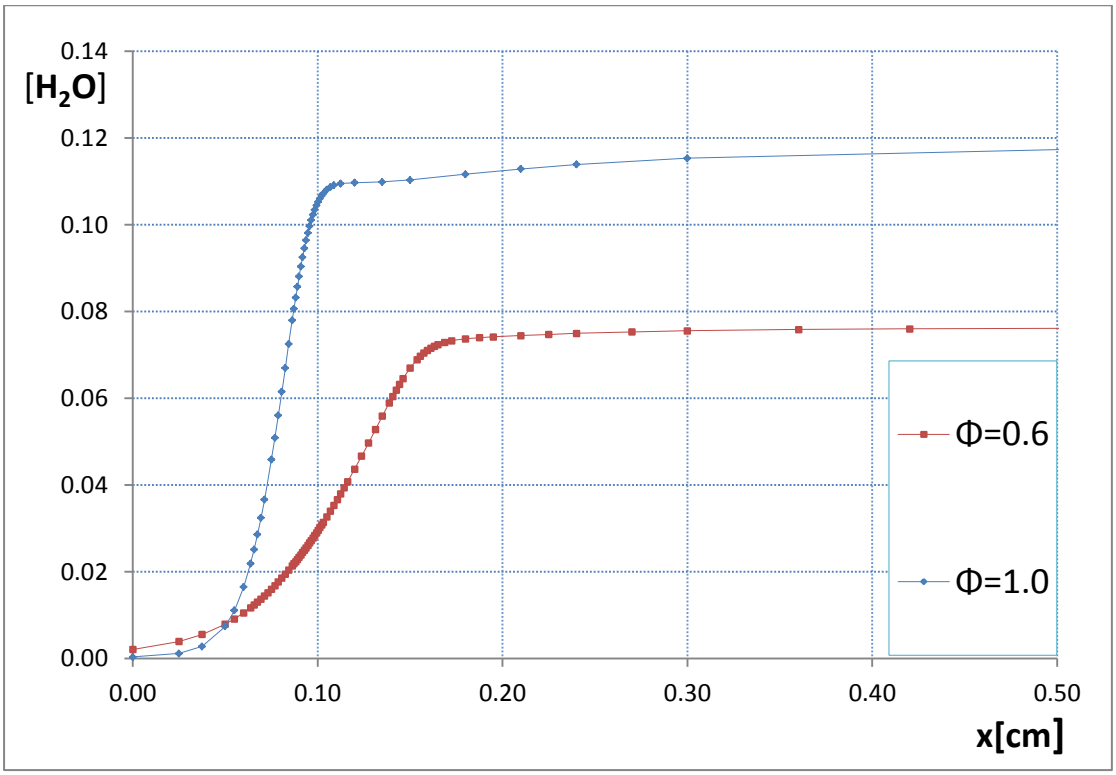
Διάγραμμα 5.75: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **OH**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



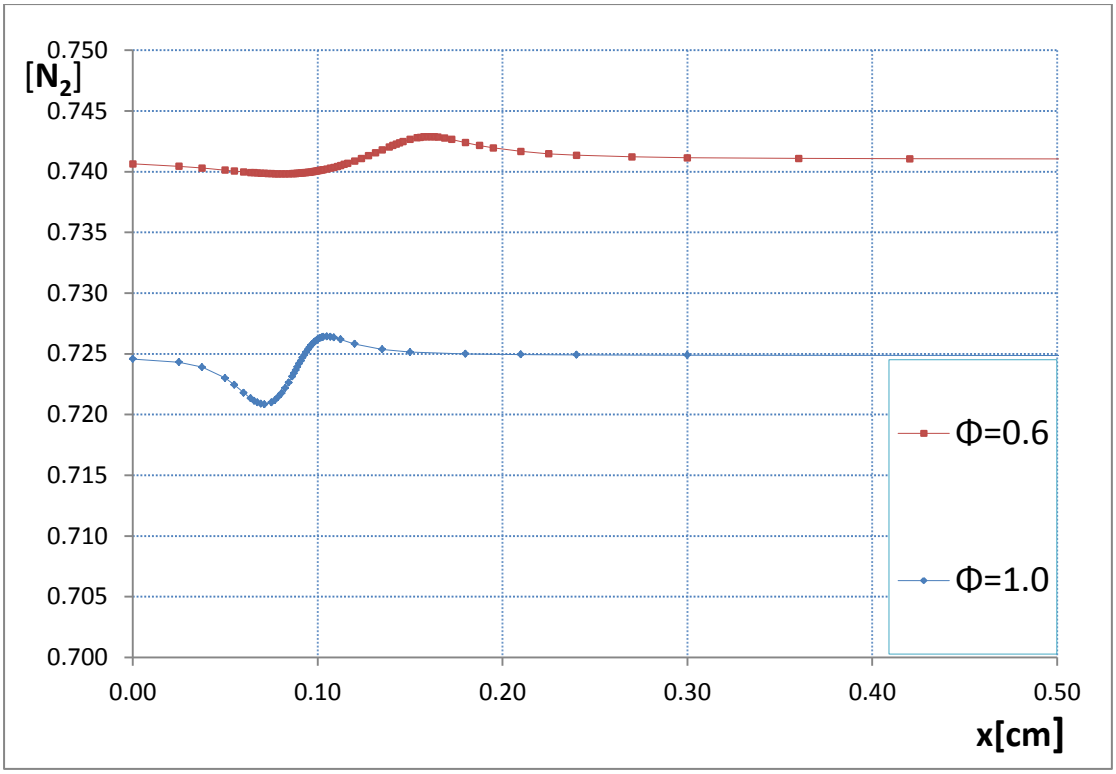
Διάγραμμα 5.76: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **HO_2**, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.



Διάγραμμα 5.77: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{H_2O_2}$, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.

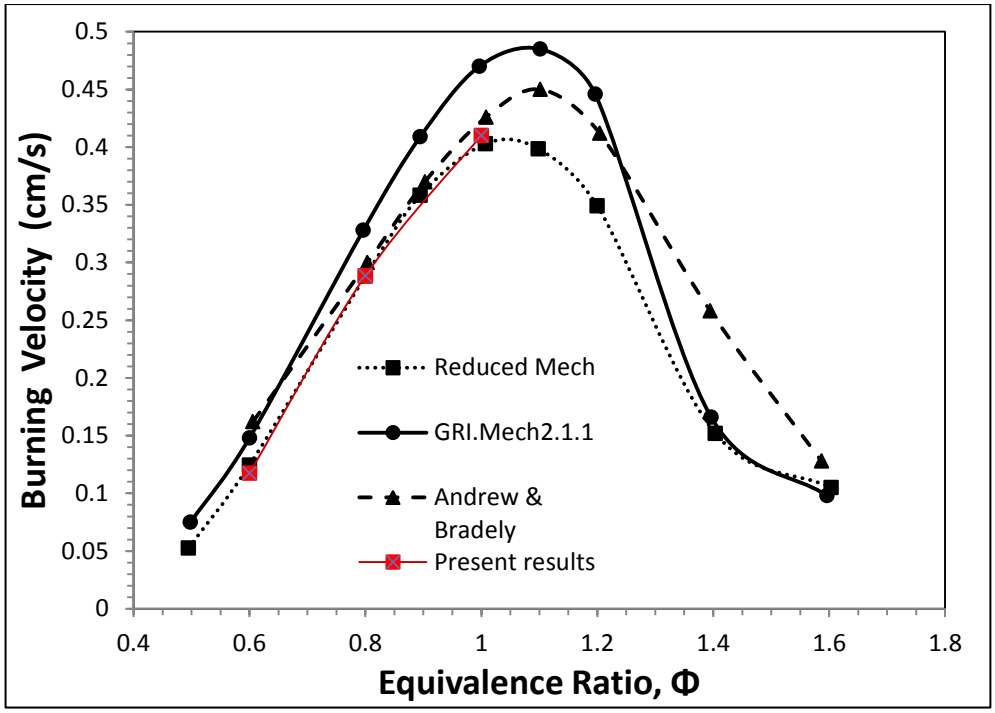


Διάγραμμα 5.78: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{H_2O}$, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.

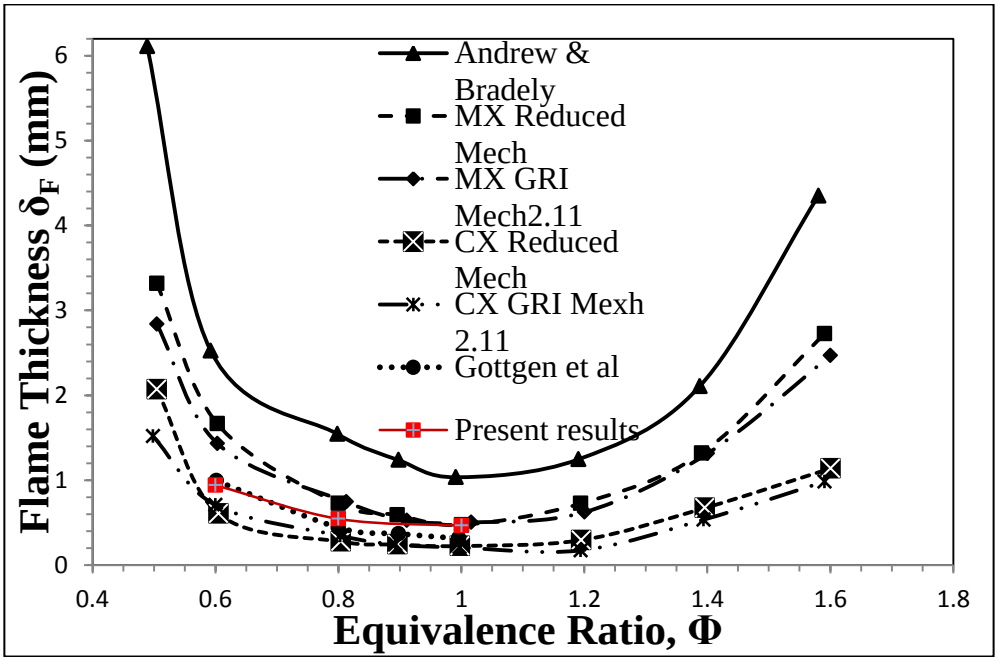


Διάγραμμα 5.79: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας N_2, φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6 και Φ=1.0, για τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση λεπτομερούς χημείας.

Στο διάγραμμα **5.80** παρουσιάζονται υπολογιστικά και πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, αναφορικά με τη στρωτή ταχύτητα αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης μεθανίου σε αέρα, συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, για ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία αντιδρώντων T=298 K [**11**]. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζονται τα παρόντα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση του λεπτομερούς μηχανισμού [**21**]. Στο διάγραμμα **5.81** παρουσιάζονται αντίστοιχα υπολογιστικά και πειραματικά δεδομένα για το πάχος της φλόγας [**11**], καθώς και αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Από τα δύο διαγράμματα προκύπτει η καλή συμφωνία των παρόντων υπολογιστικών αποτελεσμάτων με αυτά της βιβλιογραφίας, και ιδιαίτερα με τα πειραματικά. Από τα διαγράμματα **5.80** και **5.81** προκύπτει ότι η ταχύτητα της φλόγας μεγιστοποιείται για Φ≈1.1, όπου το πάχος της φλόγας καθίσταται ελάχιστο.



Διάγραμμα 5.80: Στρωτή ταχύτητα S_L [cm/s] ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, με βάση υπολογιστικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [**11**], τα πειράματα των Andrew & Bradely, και παρόντα αποτελέσματα με χρήση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN, με λεπτομερή μηχανισμό [**21**].



Διάγραμμα 5.81: Πάχος δ_F [mm] ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, με βάση υπολογιστικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [**11**], τα πειράματα των Andrew & Bradely, και παρόντα αποτελέσματα με χρήση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN, με λεπτομερή μηχανισμό [**21**].

5.2.2 Προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αέρα με χημεία ενός βήματος

Στο πλαίσιο της προσομοίωσης καύσης μεθανίου σε αέρα με χρήση χημείας ενός βήματος, οι παράμετροι της χημικής κινητικής θα πρέπει να έχουν τέτοιες τιμές, ώστε η διαφορά των τιμών S_L και δ_F, σε σχέση με αυτές του λεπτομερούς μηχανισμού, να είναι κατά το δυνατόν ελάχιστη. Σε αντιστοιχία με τη μελέτη για υδρογόνο, διαμορφώνεται ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης με μεταβλητές σχεδίασης τις παραμέτρους της χημικής κινητικής (**A, n, E_a, a, b**), και αντικειμενικές συναρτήσεις τα μεγέθη: $\left|\frac{S_L - S_L^{TARGET}}{S_L^{TARGET}}\right|$, $\left|\frac{\delta_F - \delta_F^{TARGET}}{\delta_F^{TARGET}}\right|$. Ο καθορισμός του χώρου αναζήτησης λύσεων για κάθε μεταβλητή σχεδίασης καθορίστηκε με βάση αριθμητικά πειράματα. Στο παρόν πρόβλημα, το πεδίο ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης ορίστηκε σύμφωνα με τον πίνακα **5.13**.

	Μεταβλητές Σχεδίασης (Design Variables)	**Πεδίο ορισμού**	
		Min	Max
1	**A** (mole-cm-s-K) :	0.2e16	5.0e16
2	**E_a** (cal/mole)	20,000	45,000
3	**n**	-1	1
4	**a**	1.2	3.0
5	**b**	0.01	0.40

Πίνακας 5.13: Όρια των μεταβλητών σχεδίασης για το πρόβλημα βελτιστοποίησης ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, με χρήση χημείας ενός βήματος.

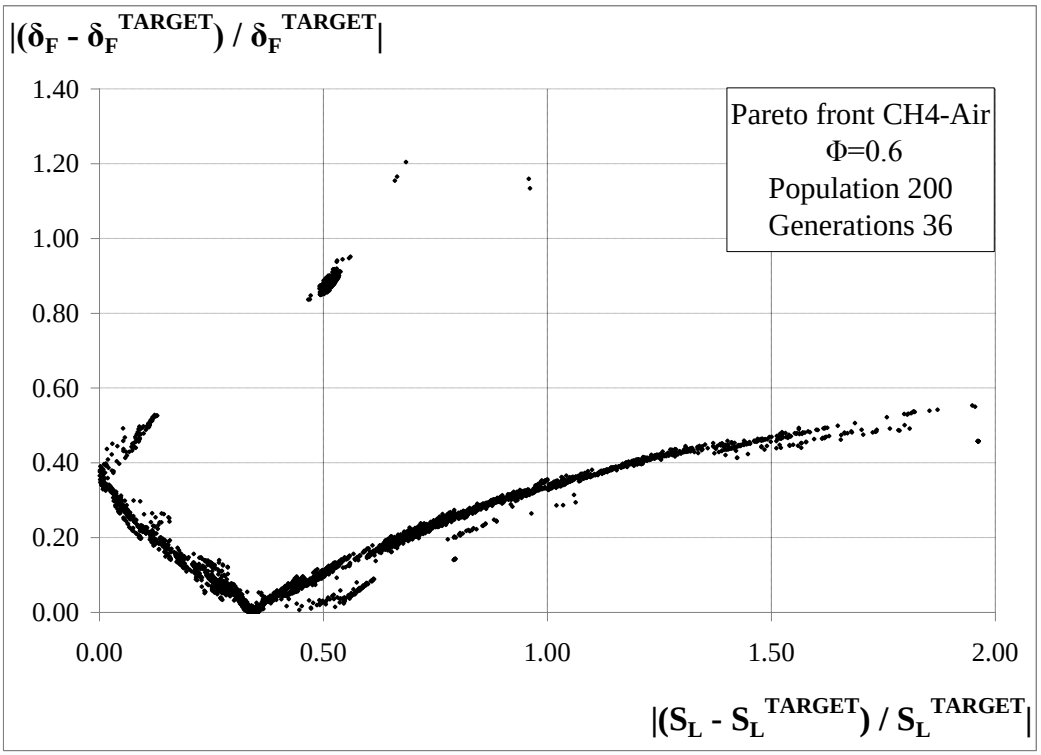
Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου - αέρα Φ=0.6

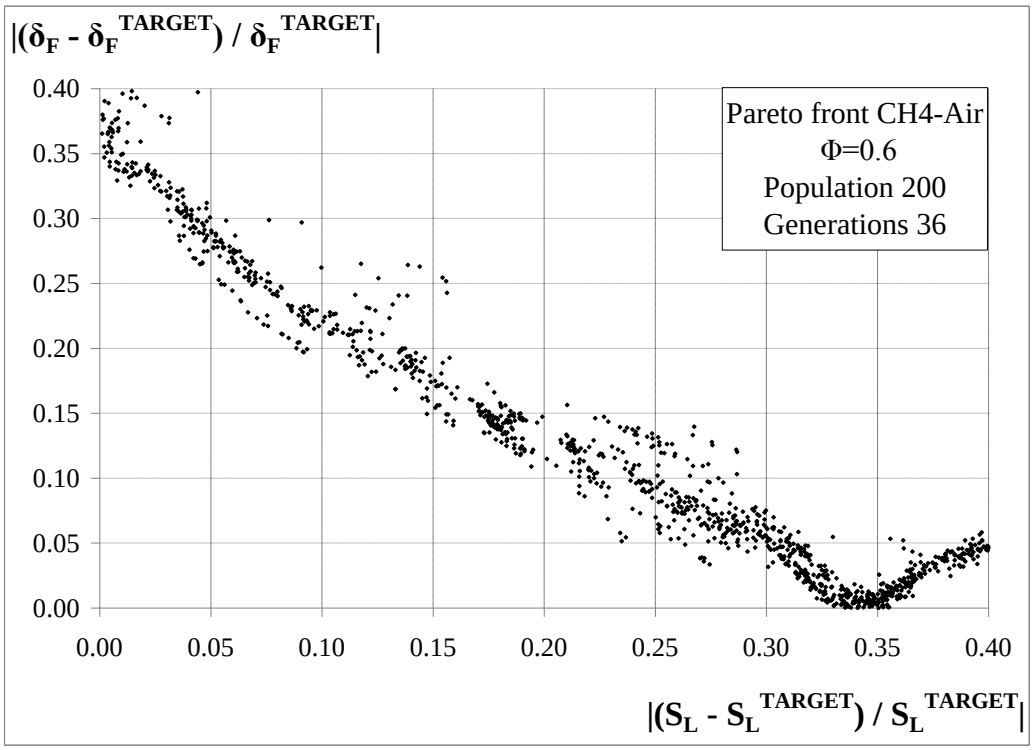
Οι τιμές της στρωτής ταχύτητας αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης μεθανίου και του πάχους αυτής, όπως προκύπτουν με χρήση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN, για τον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ ίσο με 0.6, σε αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 1 atm και 298K, αντίστοιχα, είναι:

- Στρωτή ταχύτητα φλόγας : S_L=11.76cm/s
- Πάχος φλόγας: δ_F = 0.0940 cm

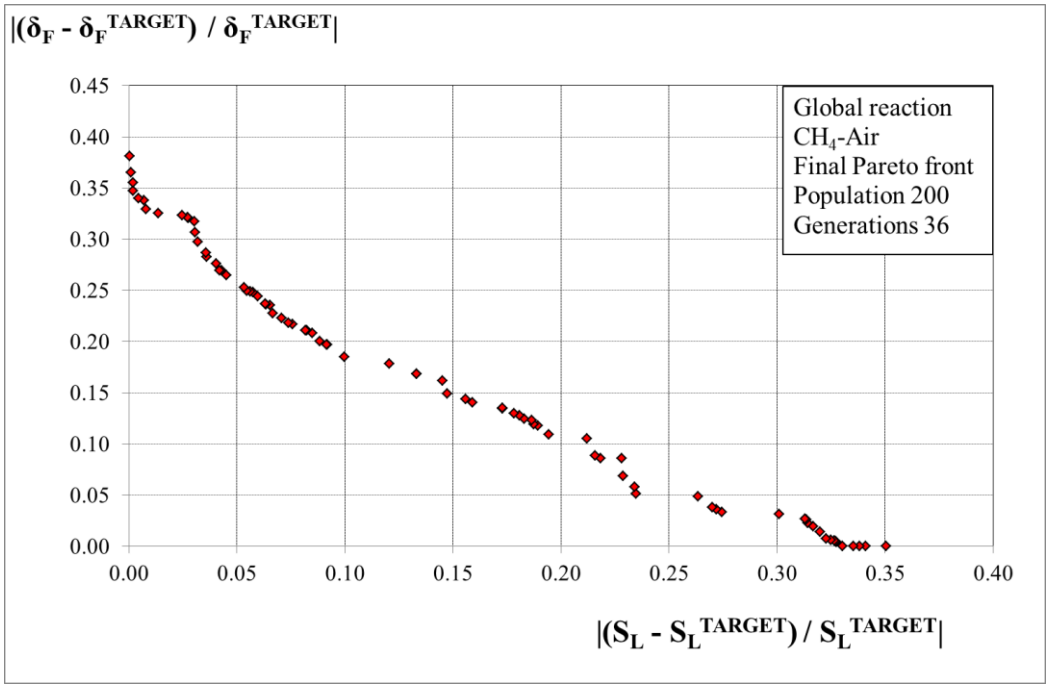
Στα διαγράμματα **5.82** και **5.83** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προβλήματος βελτιστοποίησης, για Φ=0.6 και χημεία ενός βήματος. Παρατηρήθηκε ότι, για γενιές αποτελούμενες από 200 άτομα, το μέτωπο Pareto παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο μετά από 36 γενιές.

Στα διαγράμματα **5.84** έως **5.88** παρουσιάζεται η μεταβολή των πέντε μεταβλητών σχεδίασης του προβλήματος βελτιστοποίησης κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για τα χρησιμοποιηθέντα όρια των μεταβλητών σχεδίασης. Παρατηρείται ότι οι μεταβλητές λαμβάνουν τιμές σε μεγάλο τμήμα του επιτρεπόμενου εύρους τους, χωρίς τάση να προσεγγίζουν τα τεθέντα όρια. Έτσι, τα τεθέντα όρια των μεταβλητών σχεδίασης κρίνονται επαρκή, και δεν μεταβάλλονται περαιτέρω για Φ=0.6.

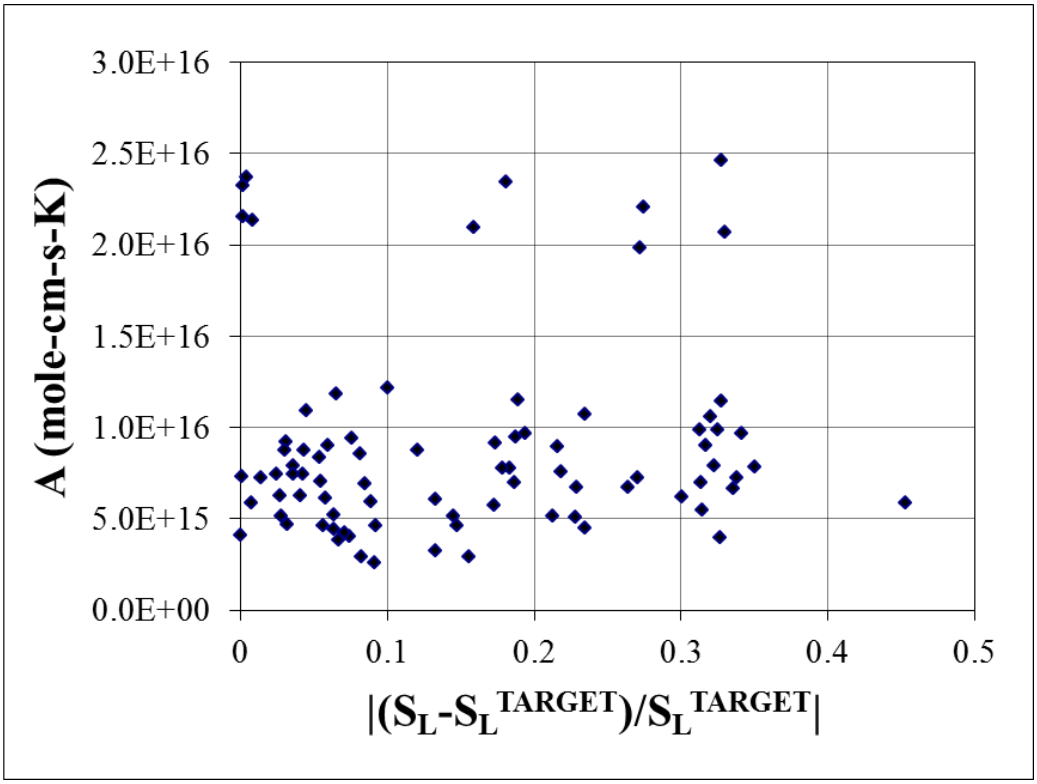




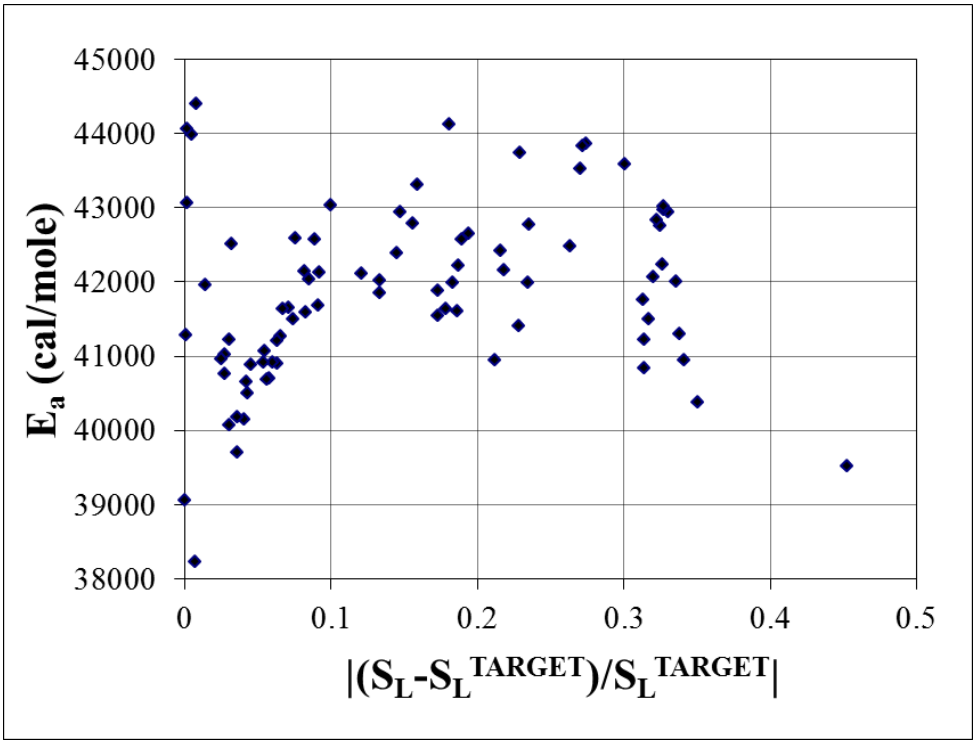
Διάγραμμα 5.82: Τιμές των αντικειμενικών συναρτήσεων για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.



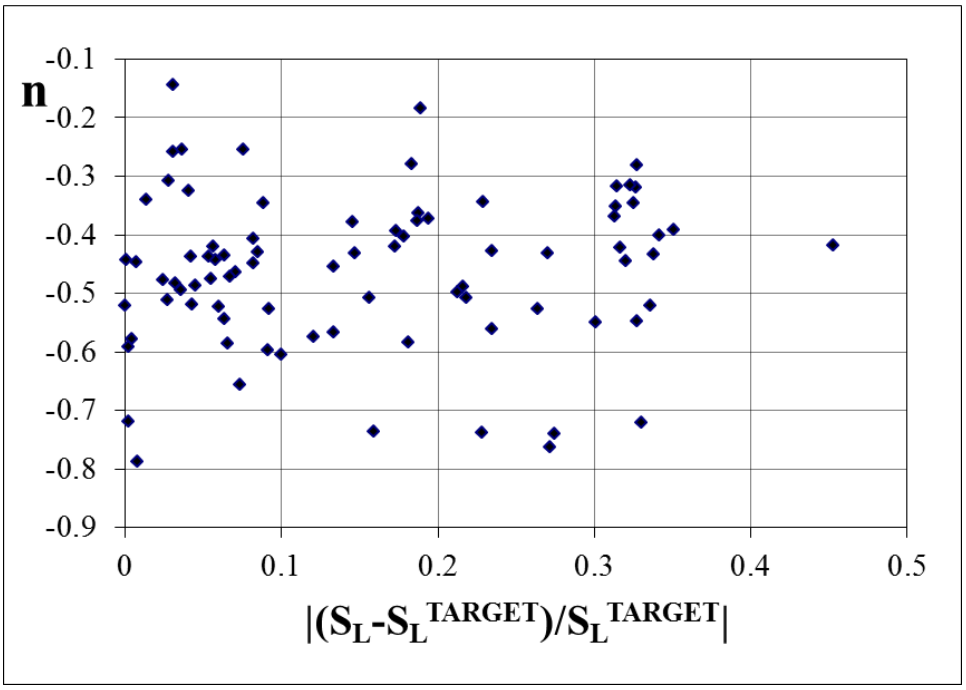
Διάγραμμα 5.83: Τελικό μέτωπο Pareto στρωτής αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.



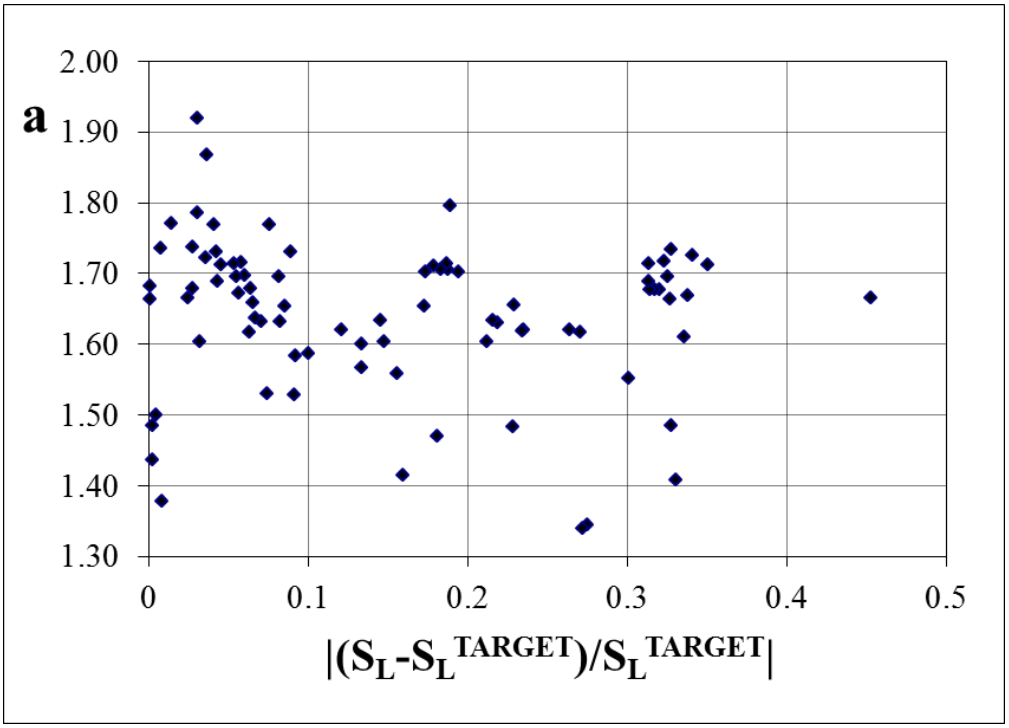
Διάγραμμα 5.84: Μεταβολή του προ-εκθετικού παράγοντα, **A**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασηςτου πίνακα **5.13**.



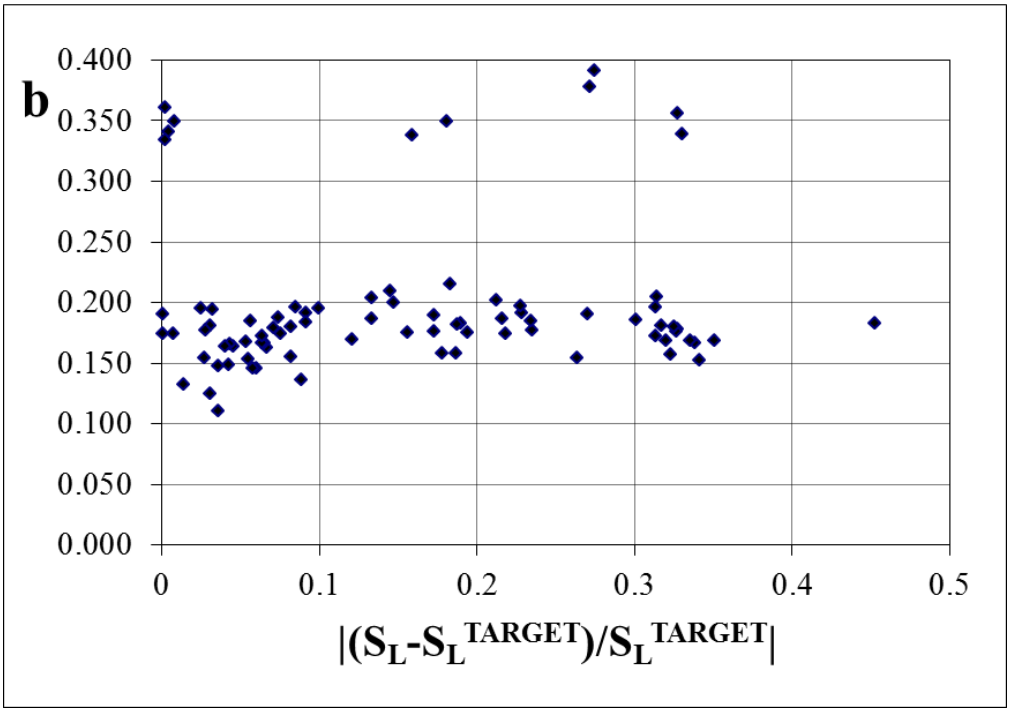
Διάγραμμα 5.85: Μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης, $\mathbf{E_a}$, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.



Διάγραμμα 5.86: Μεταβολή του εκθέτη της θερμοκρασίας, **n**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.



Διάγραμμα 5.87: Μεταβολή της τάξης του CH_4, **a**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.



Διάγραμμα 5.88: Μεταβολή της τάξης του O_2, **b**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.

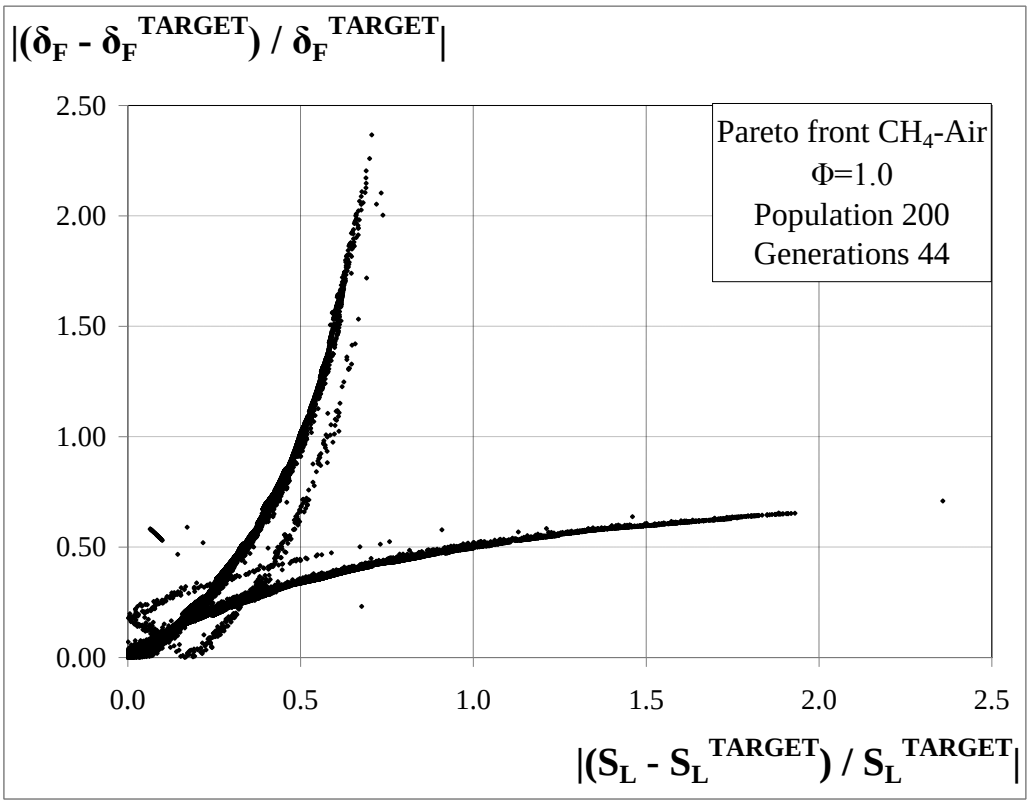
Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου - αέρα Φ=1.0

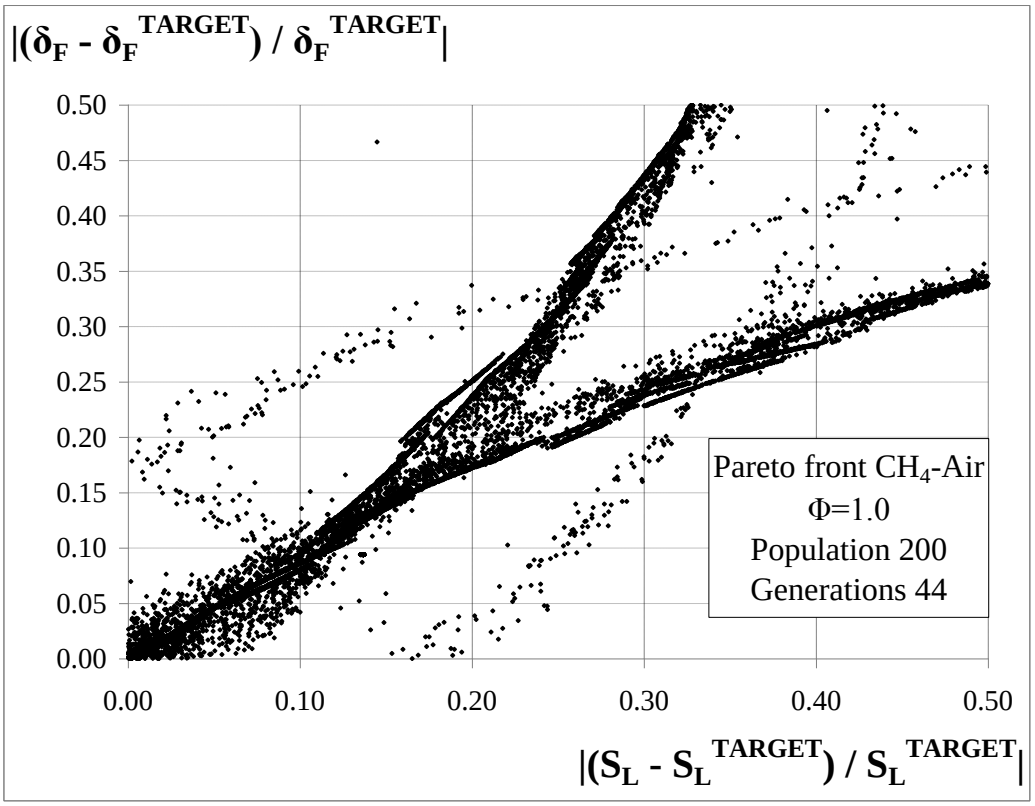
Οι τιμές της στρωτής ταχύτητας αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης μεθανίου και του πάχους αυτής, με χρήση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN, για τον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ ίσο με 1.0, για αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 1 atm και 298 K, αντίστοιχα, είναι:

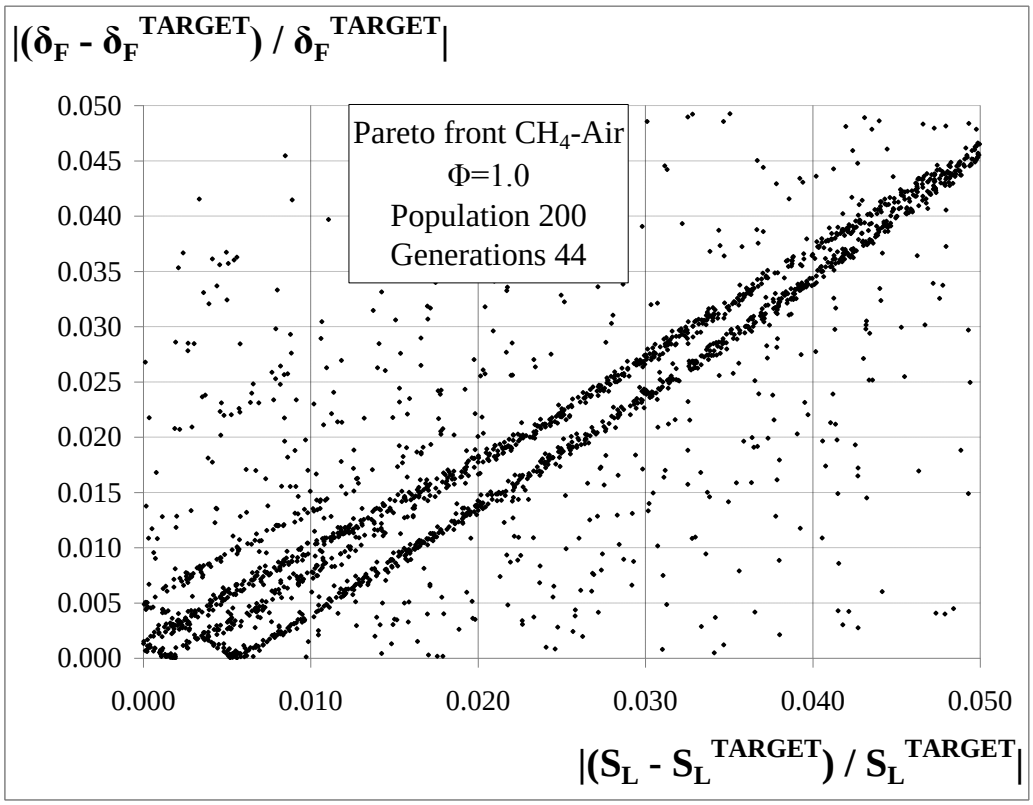
- Στρωτή ταχύτητα φλόγας: S_L= 41.0135 cm/s
- Πάχος φλόγας: δ_F = 0.0466 cm

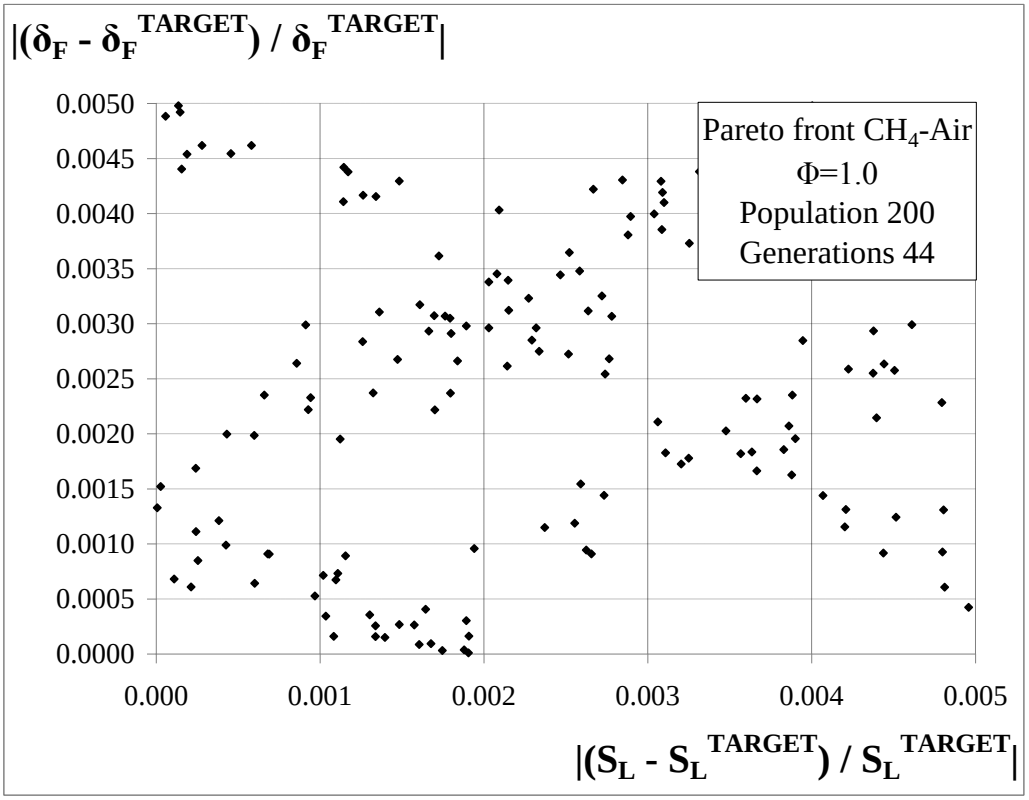
Στα διαγράμματα **5.89** και **5.90** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προβλήματος βελτιστοποίησης, για Φ=1.0, με χρήση χημείας ενός βήματος. Για γενιές αποτελούμενες από 200 άτομα, το μέτωπο Pareto παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο μετά από 44 γενιές. Παρατηρείται εξαιρετικά καλή σύγκλιση των τελικών λύσεων σε αυτές του πλήρους μηχανισμού.

Στα διαγράμματα **5.91** έως **5.95** παρουσιάζεται η μεταβολή των πέντε μεταβλητών σχεδίασης του προβλήματος βελτιστοποίησης κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για τα χρησιμοποιηθέντα όρια των μεταβλητών σχεδίασης. Παρατηρείται ότι τέσσερις από τις πέντε μεταβλητές λαμβάνουν τιμές σε μεγάλο τμήμα του επιτρεπόμενου εύρους τους, χωρίς τάση να προσεγγίζουν τα τεθέντα όρια. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, $\mathbf{E_a}$, προκύπτουν στο κάτω όριο του πεδίου ορισμού, ωστόσο η σύγκλιση του γενετικού αλγόριθμου είναι σχεδόν απόλυτη (απόκλιση στις τιμές S_L, δ_F μικρότερη από 0.2%), και συνεπώς δεν επαναλήφθηκε η διαδικασία της βελτιστοποίησης με νέα διευρυμένα όρια. Έτσι, οι τιμές των νέων μεταβλητών σχεδίασης κρίνονται επαρκείς, και δεν μεταβάλλονται περαιτέρω για την παρούσα περίπτωση, Φ=1.0.

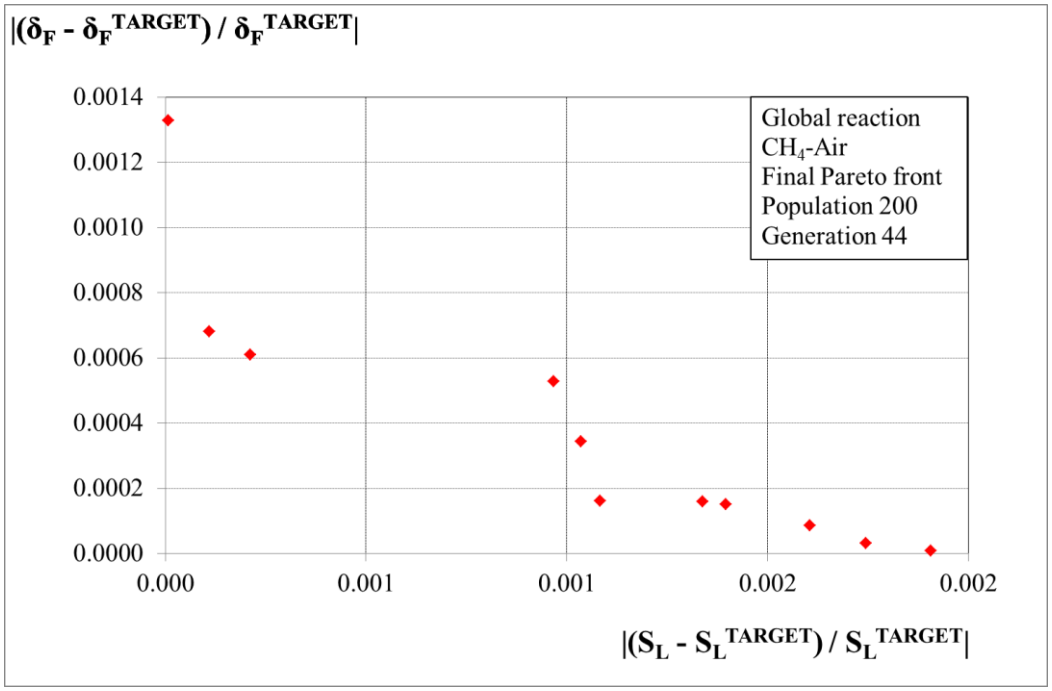

|(δF - δF TARGET) / δF TARGET|
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
Pareto front CH4-Air
Φ=1.0
Population 200
Generations 44
|(SL - SL TARGET) / SL TARGET|


|(δF - δF TARGET) / δF TARGET|
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0.00
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
Pareto front CH4-Air
Φ=1.0
Population 200
Generations 44
|(SL - SL TARGET) / SL TARGET|

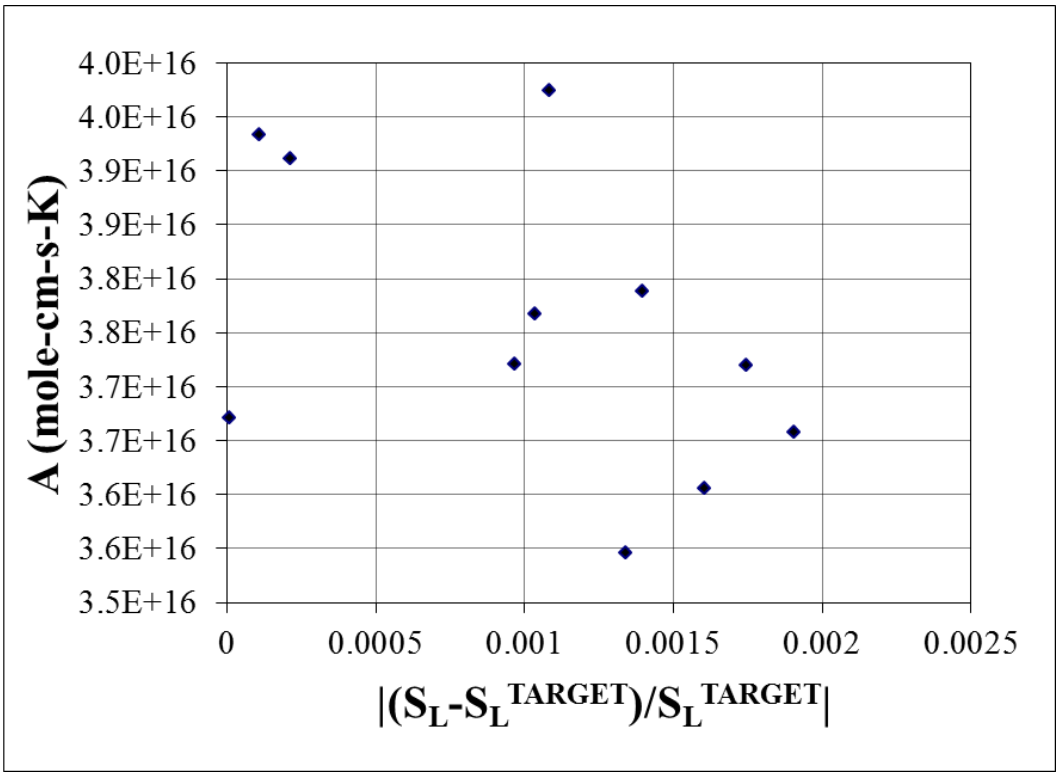




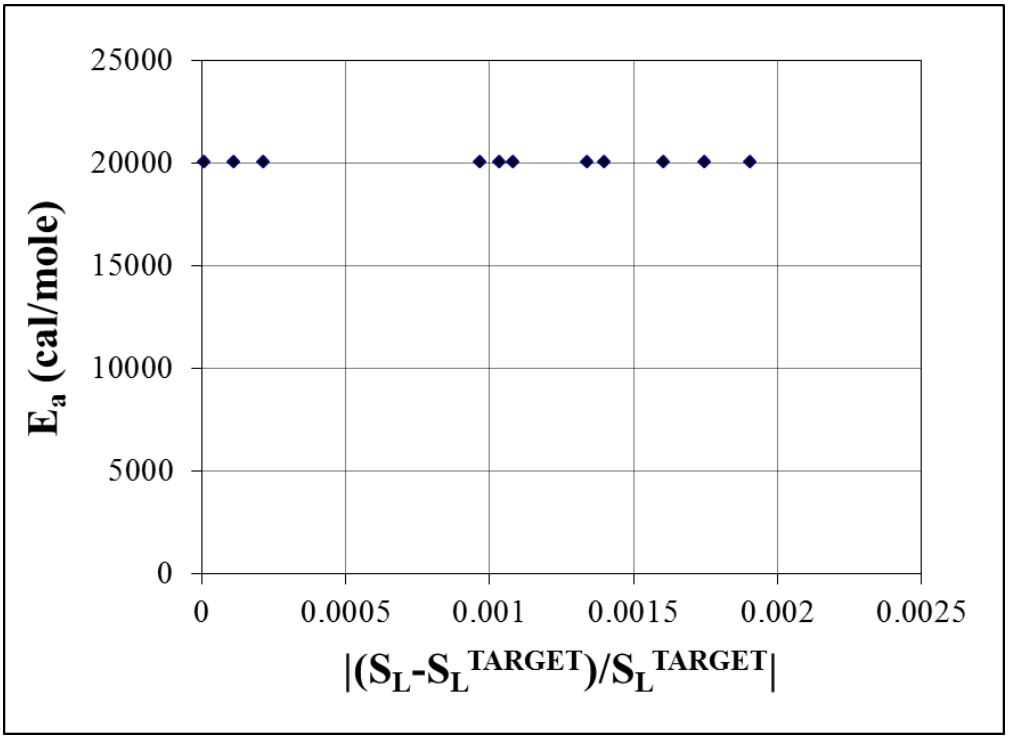
Διάγραμμα 5.89: Τιμές των αντικειμενικών συναρτήσεων για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.



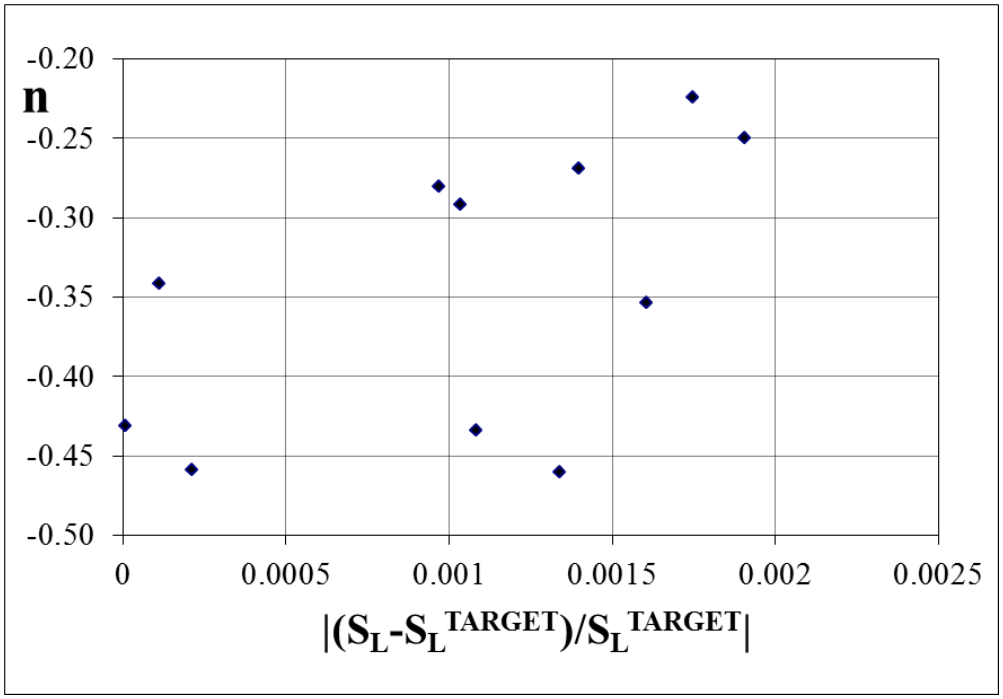
Διάγραμμα 5.90: Τελικό μέτωπο Pareto στρωτής αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος, για λόγο ισοδυναμίας Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.



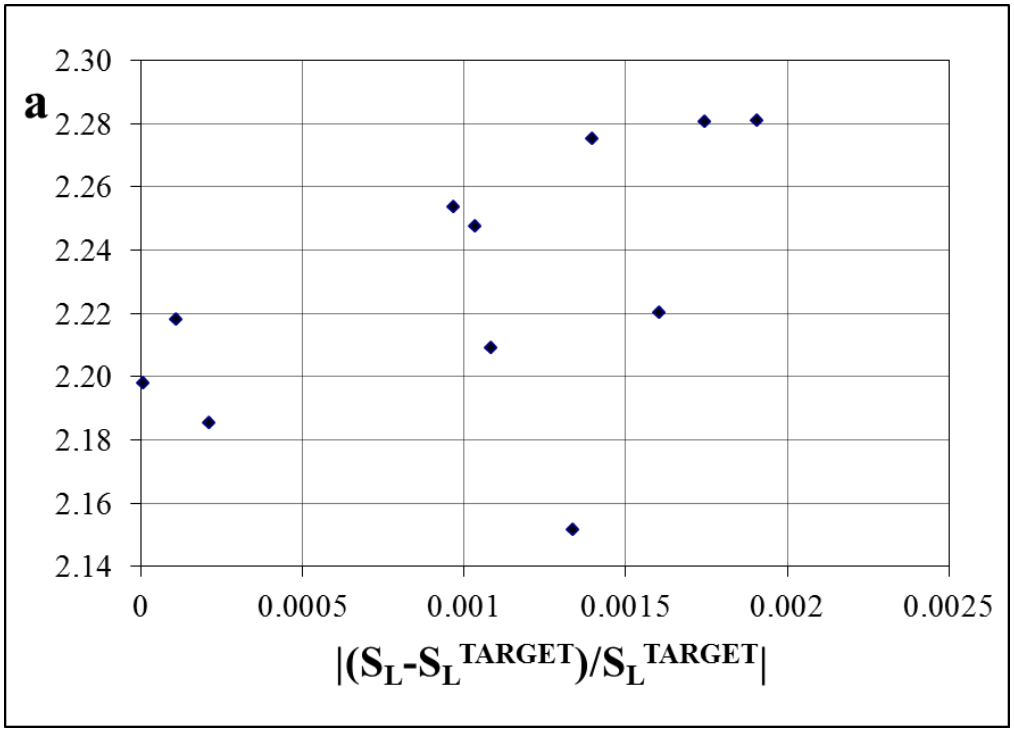
Διάγραμμα 5.91: Μεταβολή του προ-εκθετικού παράγοντα, **A**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.



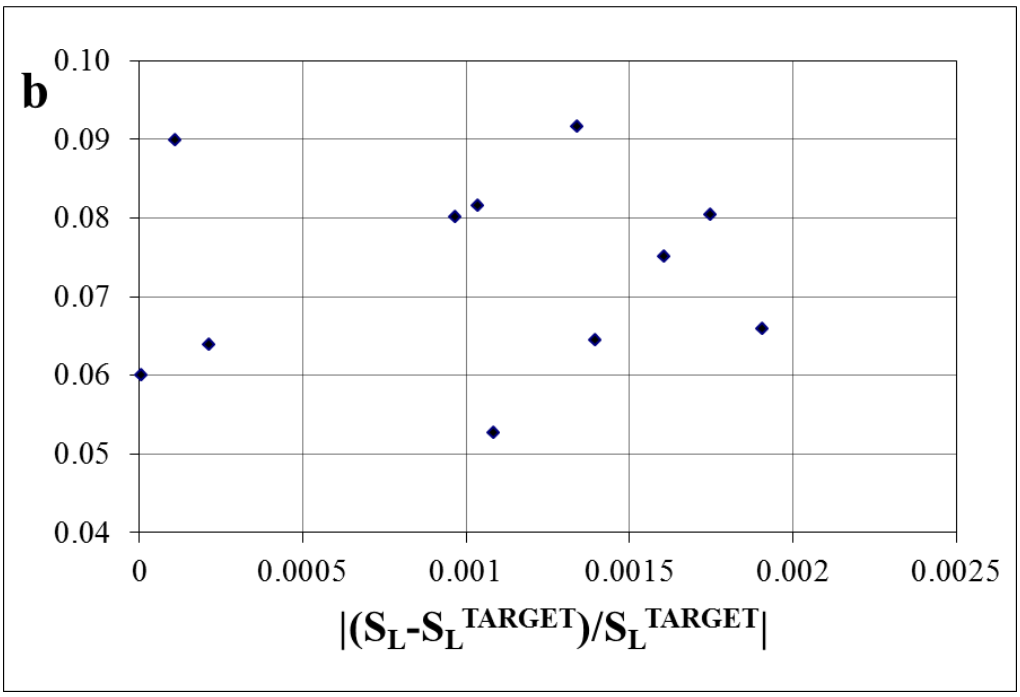
Διάγραμμα 5.92: Μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης, $\mathbf{E_a}$, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.



Διάγραμμα 5.93: Μεταβολή του εκθέτη της θερμοκρασίας, **n**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.



Διάγραμμα 5.94: Μεταβολή της τάξης του CH_4, **a**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.



Διάγραμμα 5.95: Μεταβολή της τάξης του O_2, **b**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής ενός βήματος και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.13**.

5.2.3 Προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αέρα με χημεία δύο βημάτων

Στο πλαίσιο της προσομοίωσης καύσης μεθανίου σε αέρα με χρήση χημείας δύο βημάτων, οι παράμετροι της χημικής κινητικής θα πρέπει να έχουν τέτοιες τιμές, ώστε η διαφορά των τιμών S_L και δ_F, σε σχέση με αυτές του λεπτομερούς μηχανισμού, να είναι ελάχιστες. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.3, εδώ χρησιμοποιείται ο μηχανισμός [**20**], [**1**]:

$$2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2O$$

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

Έτσι, διαμορφώνεται ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης με μεταβλητές σχεδίασης τις παραμέτρους της χημικής κινητικής καθεμιάς εκ των δύο αντιδράσεων του μειωμένου μηχανισμού (**A, n, E_a, a, b**), δηλ. πρόβλημα με συνολικά δέκα (10) μεταβλητές σχεδίασης. Οι αντικειμενικές συναρτήσεις του προβλήματος είναι, και στην παρούσα περίπτωση, τα μεγέθη: $\left|\frac{S_L - S_L^{TARGET}}{S_L^{TARGET}}\right|$, $\left|\frac{\delta_F - \delta_F^{TARGET}}{\delta_F^{TARGET}}\right|$.

Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6

Οι τιμές της στρωτής ταχύτητας αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης μεθανίου και του πάχους αυτής, με χρήση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN, για τον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ ίσο με 0.6, σε αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 1 atm και 298 K αντίστοιχα, είναι:

- Στρωτή ταχύτητα φλόγας: S_L= 11.76 cm/s
- Πάχος φλόγας: δ_F = 0.0940cm

Ο καθορισμός του χώρου αναζήτησης λύσεων για κάθε μεταβλητή σχεδίασης καθορίστηκε με βάση αριθμητικά πειράματα. Στο παρόν πρόβλημα, το τελικό πεδίο ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης ορίστηκε σύμφωνα με τον πίνακα **5.14**.

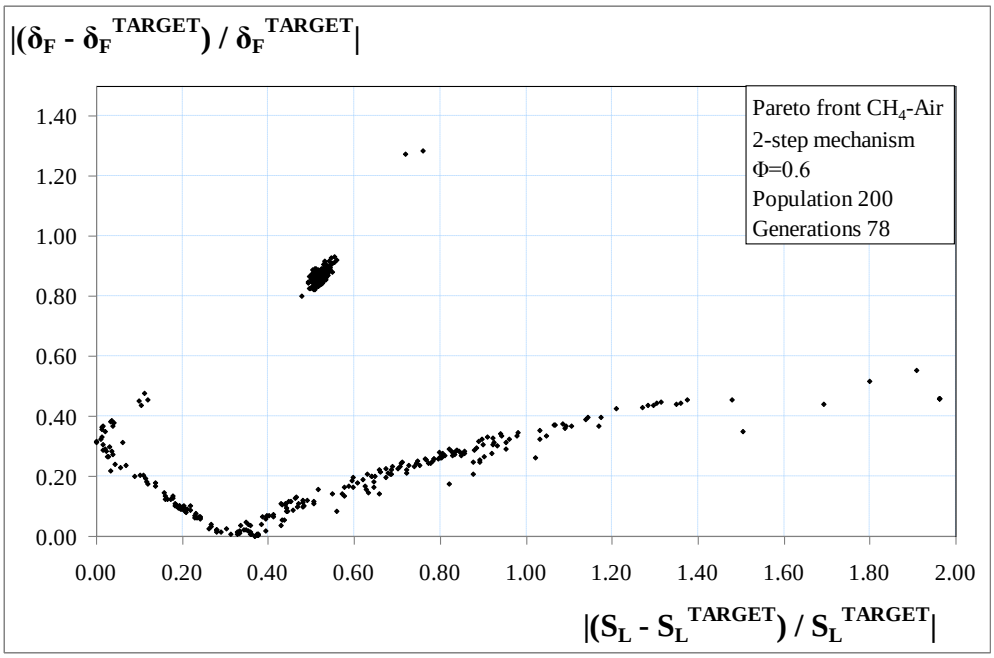
	Μεταβλητές σχεδίασης κάθε αντίδρασης (Design Variables)	**Πεδίο ορισμού**	
		Min	Max
1	**A** (mole-cm-s-K) :	0.2e16	6.0e16
2	$\mathbf{E_a}$ (cal/mole)	20,000	60,000
3	**n**	-1	1
4	CH_4 order, **a**	1.2	3.0
5	O_2 order, **b**	0.01	0.40
6	**A** (mole-cm-s-K) :	0.2e16	13.0e16
7	$\mathbf{E_a}$ (cal/mole)	20,000	70,000
8	**n**	-1	1
9	CO order, **a**	0.2	3.0
10	O_2 order, **b**	0.001	0.40

Πίνακας 5.14: Όρια των μεταβλητών σχεδίασης για το πρόβλημα βελτιστοποίησης ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ=0.6, με χρήση χημείας δύο βημάτων.

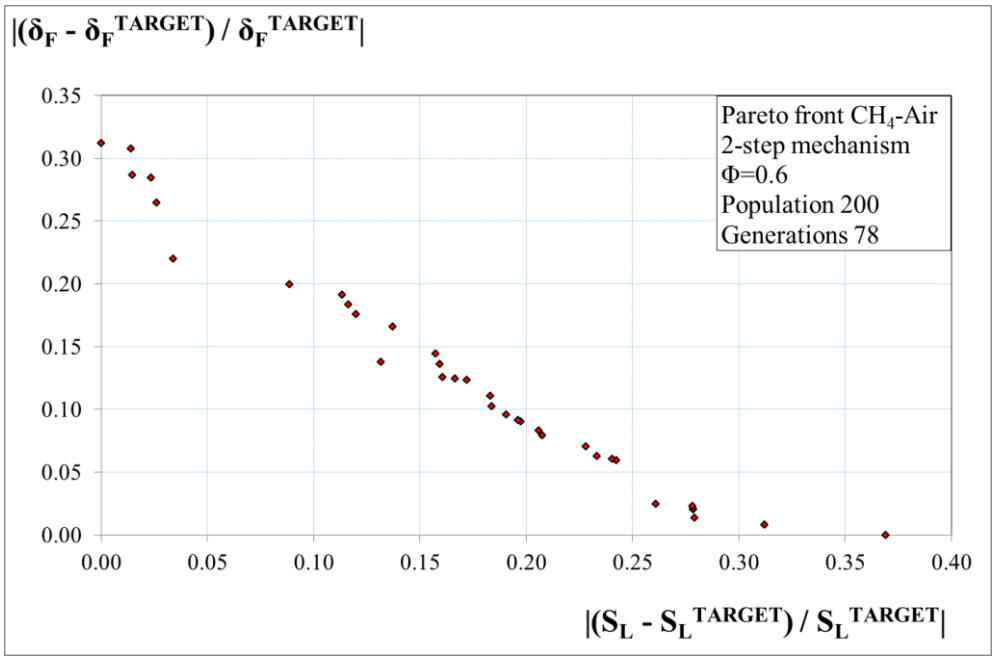
Στα διαγράμματα **5.96** και **5.97** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα (τιμές των αντικειμενικών συναρτήσεων) του προβλήματος βελτιστοποίησης, για Φ=0.6, με χρήση χημείας δύο βημάτων. Για γενιές αποτελούμενες από 200 άτομα, το μέτωπο Pareto παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο μετά από 78 γενιές. Από το διάγραμμα **5.97** προκύπτει ότι, σε σύγκριση με τον μηχανισμό ενός βήματος (διάγραμμα **5.83**), ο μηχανισμός δύο βημάτων δίδει καλύτερη σύγκλιση των αντικειμενικών συναρτήσεων στα αποτελέσματα του λεπτομερούς μηχανισμού.

Στα διαγράμματα **5.98** έως **5.102** παρουσιάζεται η μεταβολή των μεταβλητών σχεδίασης του παρόντος προβλήματος βελτιστοποίησης κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για τα χρησιμοποιηθέντα όρια των μεταβλητών σχεδίασης. Παρατηρείται ότι οι μεταβλητές λαμβάνουν τιμές σε μεγάλο τμήμα του

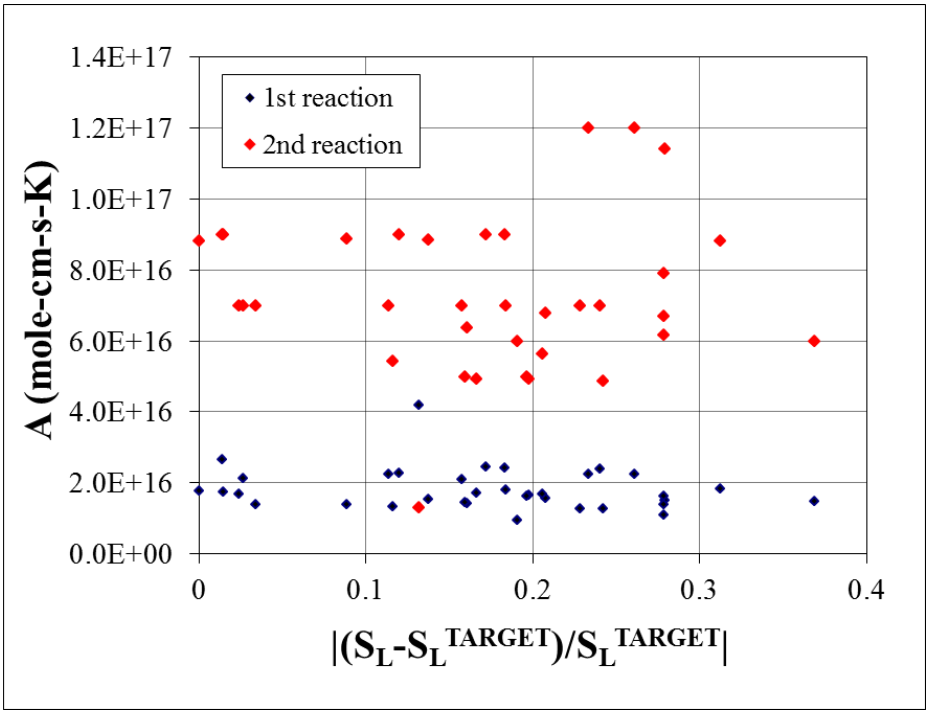
επιτρεπόμενου εύρους τους, χωρίς τάση να προσεγγίζουν τα τεθέντα όρια. Έτσι, τα τεθέντα όρια των μεταβλητών σχεδίασης κρίνονται επαρκή, και δεν μεταβάλλονται περαιτέρω για Φ=0.6.



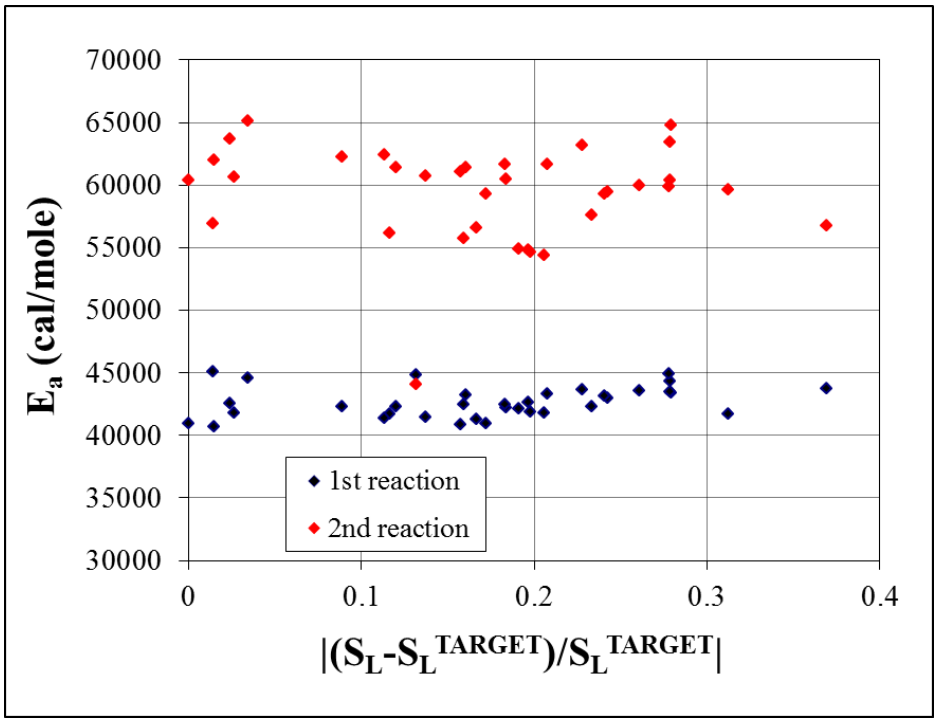
Διάγραμμα 5.96: Τιμές των αντικειμενικών συναρτήσεων για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.14**.



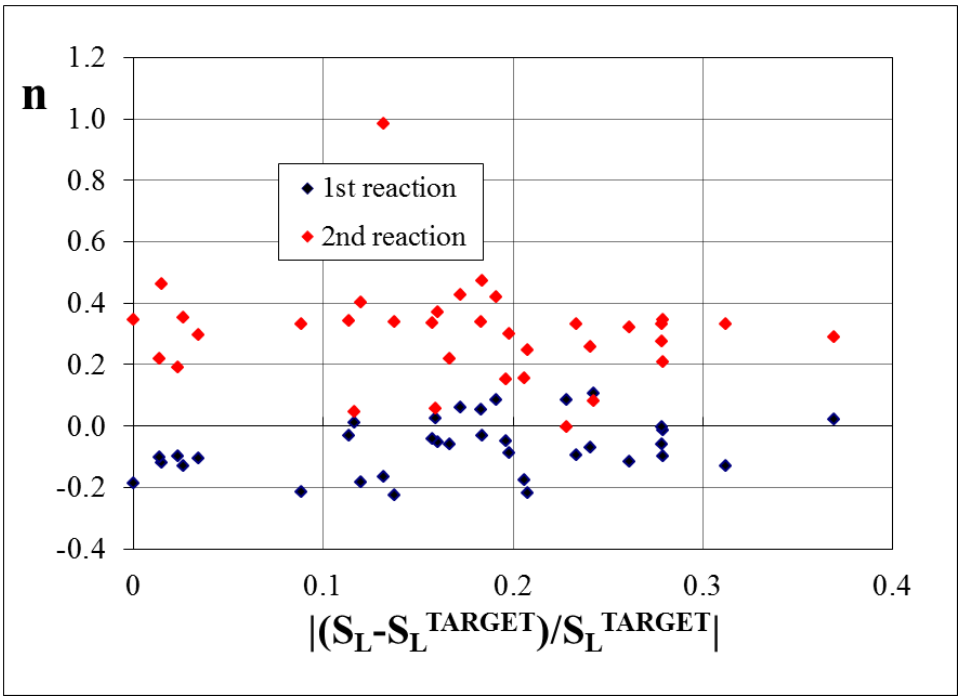
Διάγραμμα 5.97: Τελικό μέτωπο Pareto στρωτής αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.14**.



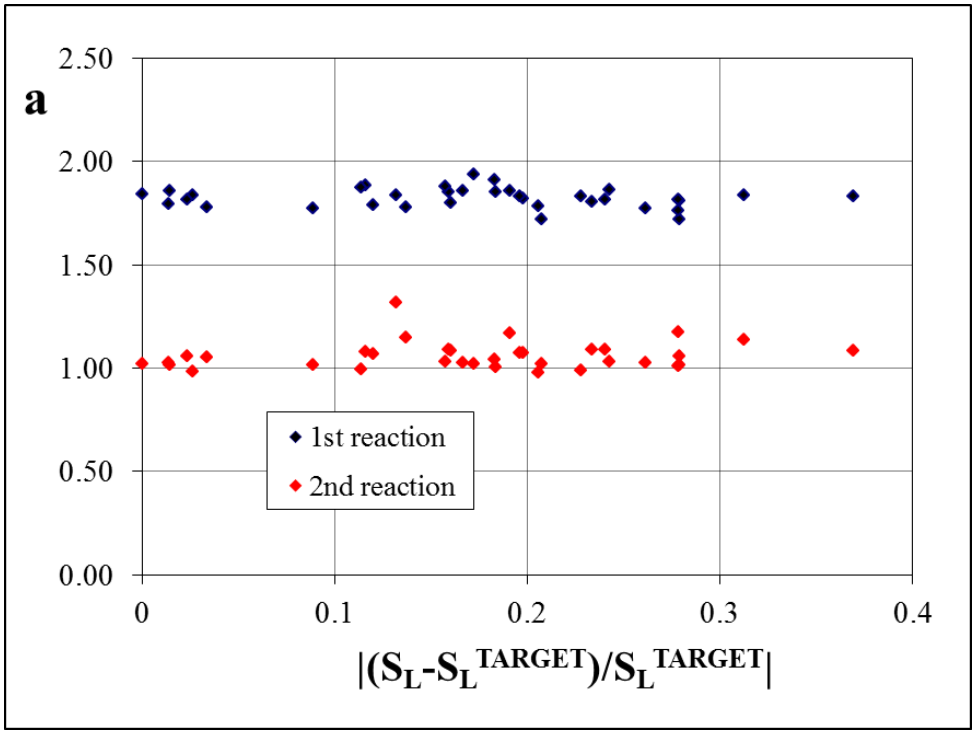
Διάγραμμα 5.98: Μεταβολή του προ-εκθετικού παράγοντα, **A**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.14**.



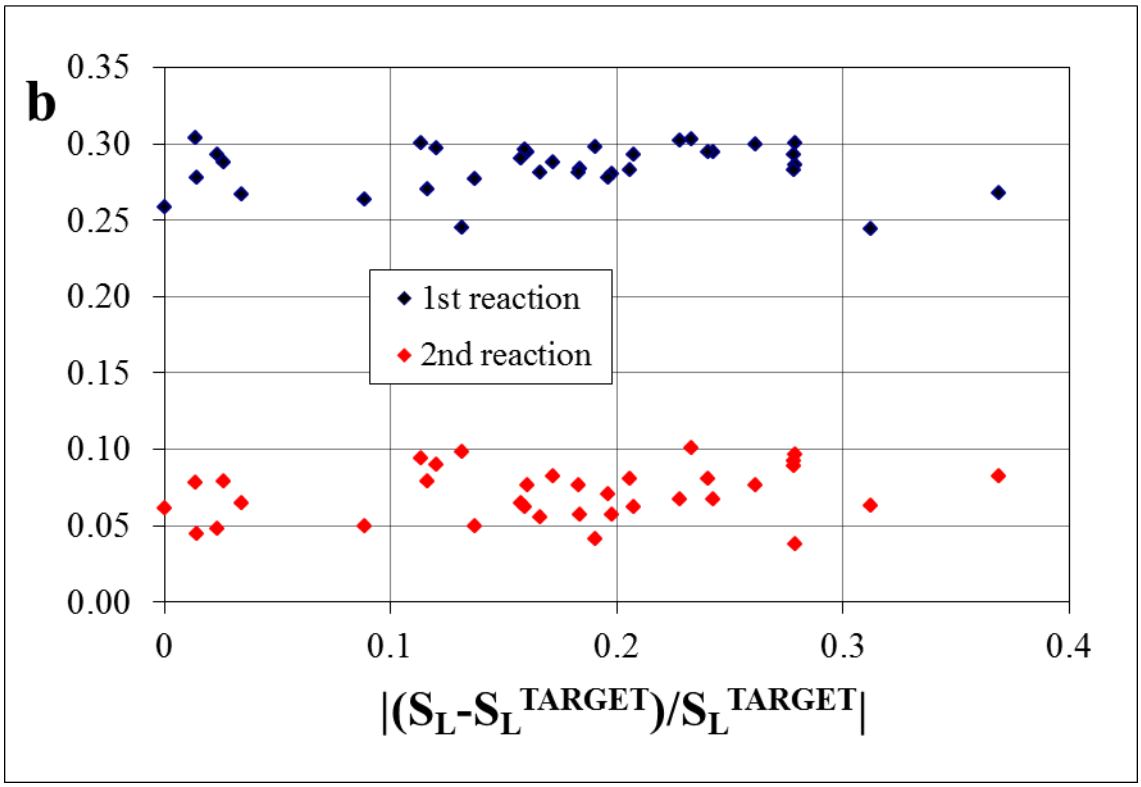
Διάγραμμα 5.99: Μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης, $\mathbf{E_a}$, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.14**.



Διάγραμμα 5.100: Μεταβολή του εκθέτη της θερμοκρασίας, **n**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.14**.



Διάγραμμα 5.101: Μεταβολή της τάξης του CH_4 και CO, **a**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.14**.



Διάγραμμα 5.102: Μεταβολή της τάξης του O_2, **b**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.14**.

Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου - αέρα Φ=1.0

Οι τιμές της στρωτής ταχύτητας αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης μεθανίου και του πάχους αυτής, με χρήση του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN, για τον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ ίσο με 1.0, σε αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 1atm και 298K αντίστοιχα, είναι:

- Στρωτή ταχύτητα φλόγας: S_L = 41.0135 cm/s
- Πάχος φλόγας: δ_F = 0.0466 cm

Στον παρόν πρόβλημα βελτιστοποίησης με χρήση χημείας δύο βημάτων, ο καθορισμός του χώρου αναζήτησης λύσεων για κάθε μεταβλητή σχεδίασης καθορίστηκε με βάση αριθμητικά πειράματα. Το τελικό πεδίο ορισμού των μεταβλητών σχεδίασης ορίστηκε σύμφωνα με τον πίνακα **5.15**.

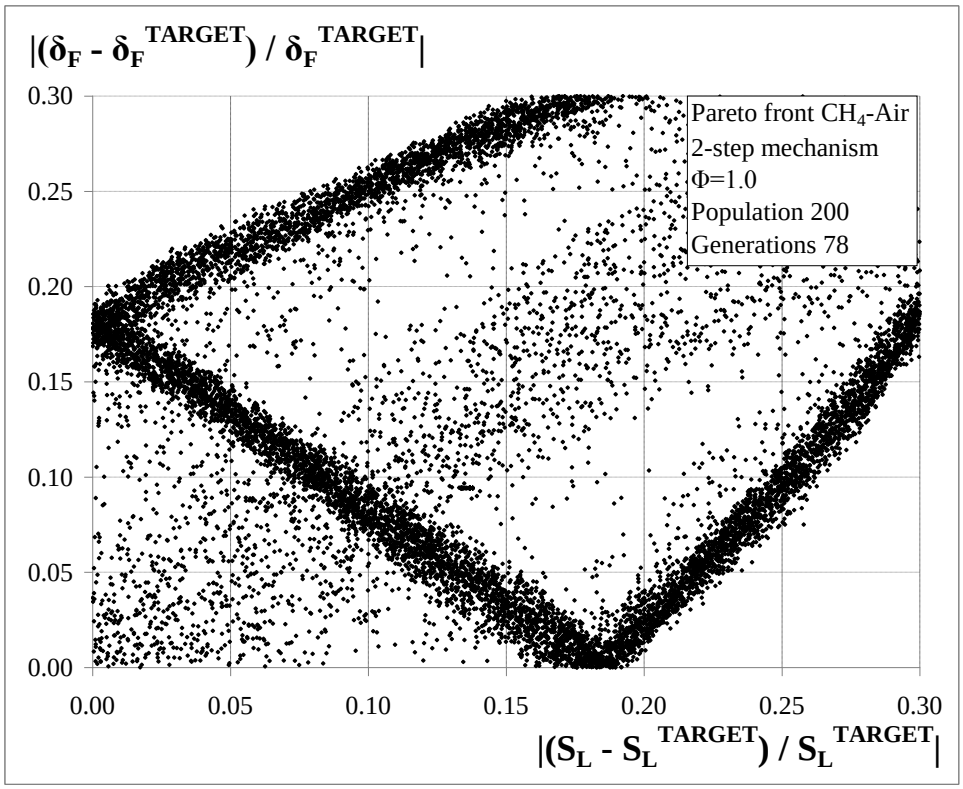
	Μεταβλητές σχεδίασης κάθε αντίδρασης (Design Variables)	**Πεδίο ορισμού**	
		Min	Max
1	**A** (mole-cm-s-K) :	0.2e16	5.0e16
2	$\mathbf{E_a}$ (cal/mole)	20,000	45,000
3	**n**	-1	1
4	CH_4 order**, a**	1.2	3.0
5	O_2 order**, b**	0.01	0.40
6	**A** (mole-cm-s-K) :	0.2e16	5.0e16
7	$\mathbf{E_a}$ (cal/mole)	20,000	45,000
8	**n**	-1	1
9	CO order**, a**	1.2	3.0
10	O_2 order**, b**	0.01	0.40

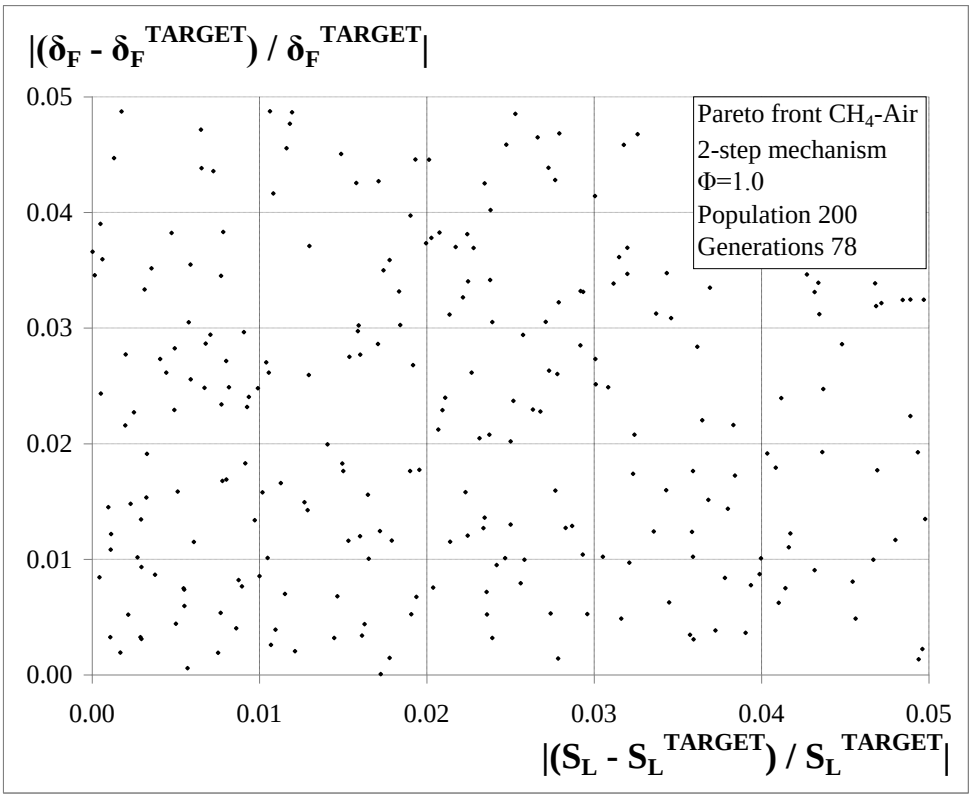
Πίνακας 5.15: Όρια των μεταβλητών σχεδίασης για το πρόβλημα βελτιστοποίησης ατμοσφαιρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ=1.0, με χρήση χημείας δύο βημάτων.

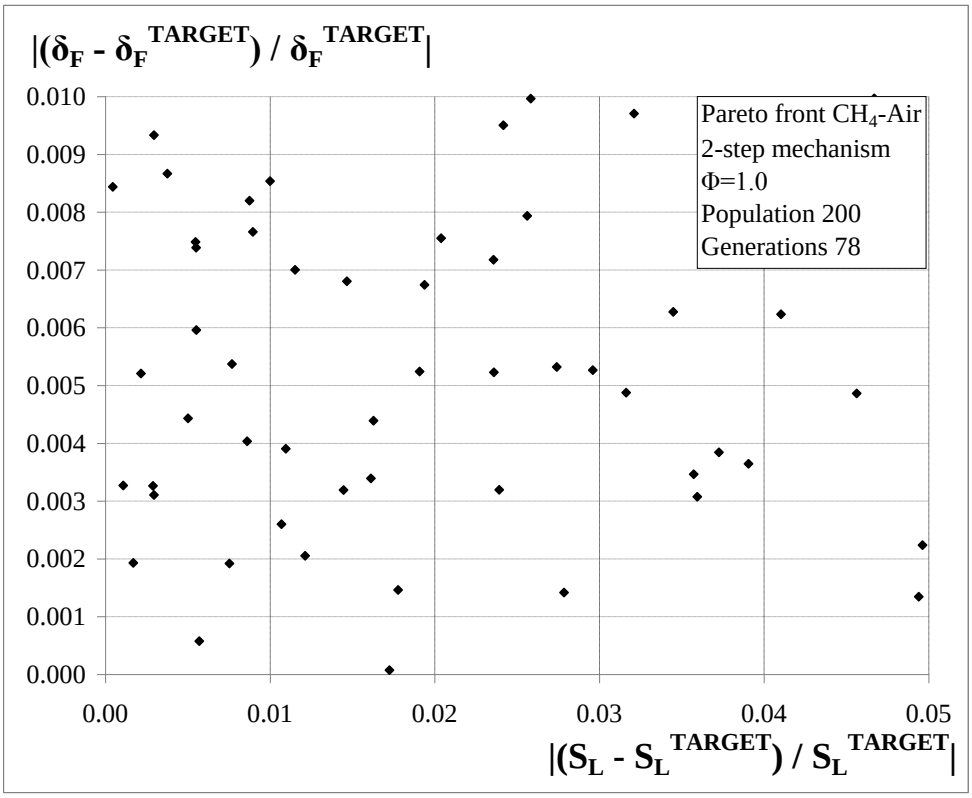
Στα διαγράμματα **5.103** και **5.104** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προβλήματος βελτιστοποίησης, για Φ=1.0, με χρήση χημείας δύο βημάτων. Για γενιές αποτελούμενες από 200 άτομα, το μέτωπο Pareto παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο μετά από 78 γενιές. Παρατηρείται, όπως και στην περίπτωση του μηχανισμού ενός βήματος, εξαιρετικά καλή σύγκλιση των τελικών λύσεων σε αυτές του πλήρους μηχανισμού.

Στα διαγράμματα **5.105** έως **5.109** παρουσιάζεται η μεταβολή των μεταβλητών σχεδίασης του προβλήματος βελτιστοποίησης κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για τα χρησιμοποιηθέντα όρια των μεταβλητών σχεδίασης. Παρατηρείται ότι, για τη δεύτερη αντίδραση, οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης,

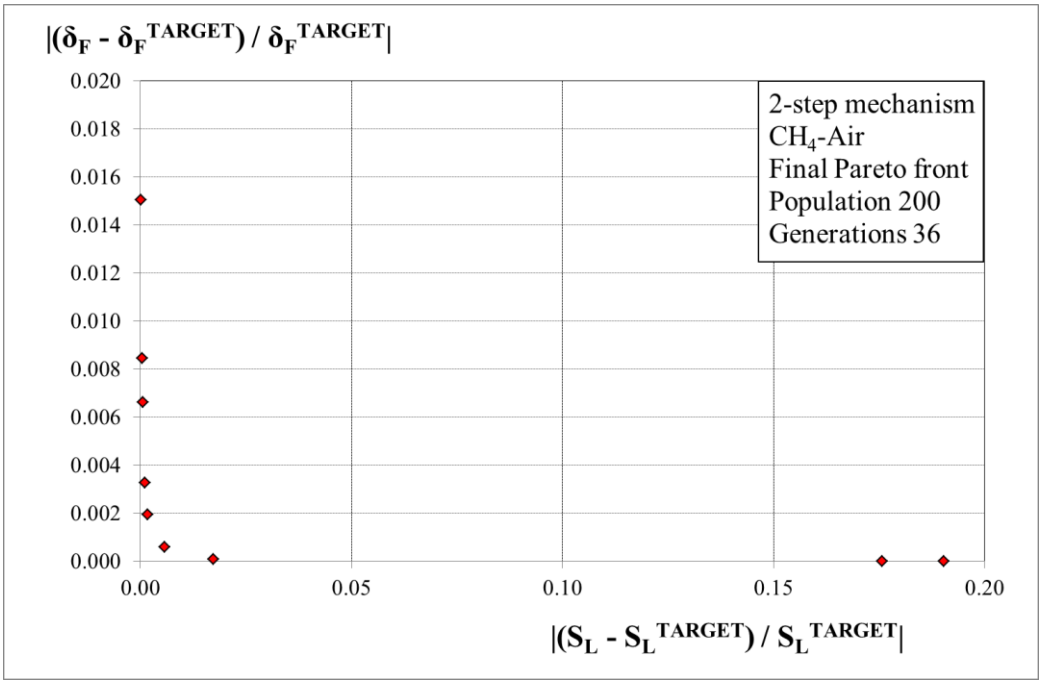
E_a, προκύπτουν στο άνω όριο του πεδίου ορισμού, ωστόσο η σύγκλιση του γενετικού αλγόριθμου είναι σχεδόν απόλυτη (απόκλιση στις τιμές S_L, δ_F μικρότερη από 1.0%), και συνεπώς δεν επαναλήφθηκε η διαδικασία της βελτιστοποίησης με νέα διευρυμένα όρια. Έτσι, οι τιμές των νέων μεταβλητών σχεδίασης κρίνονται επαρκείς, και δεν μεταβάλλονται περαιτέρω για την παρούσα περίπτωση, Φ=1.0.



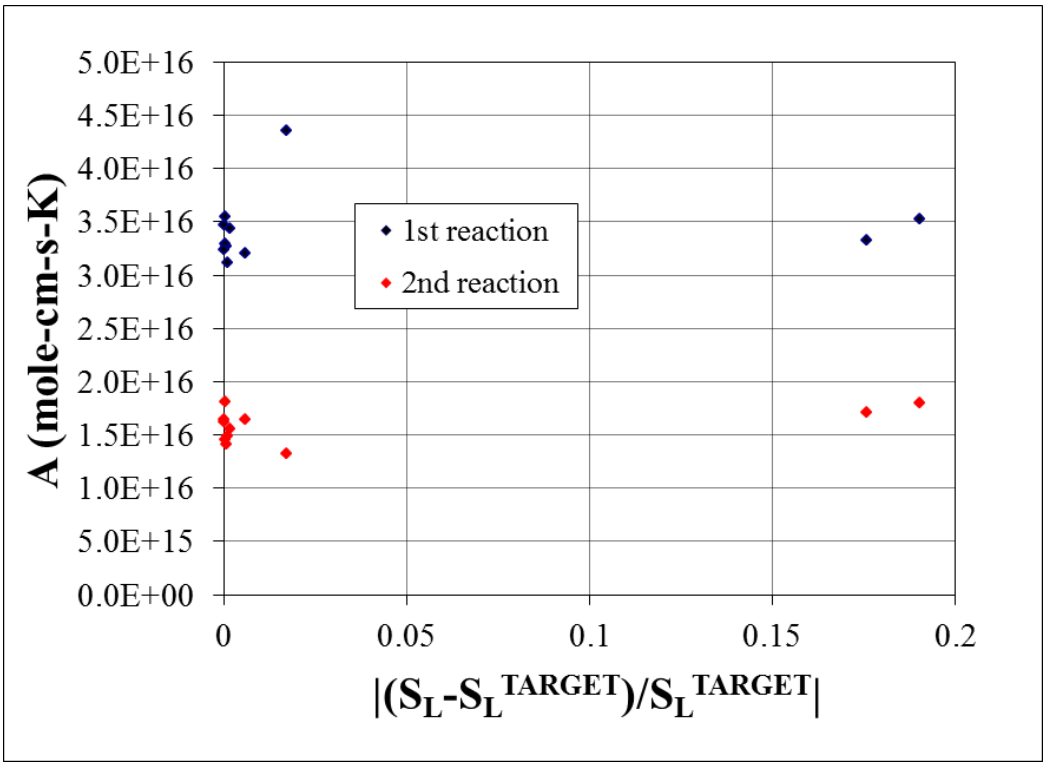




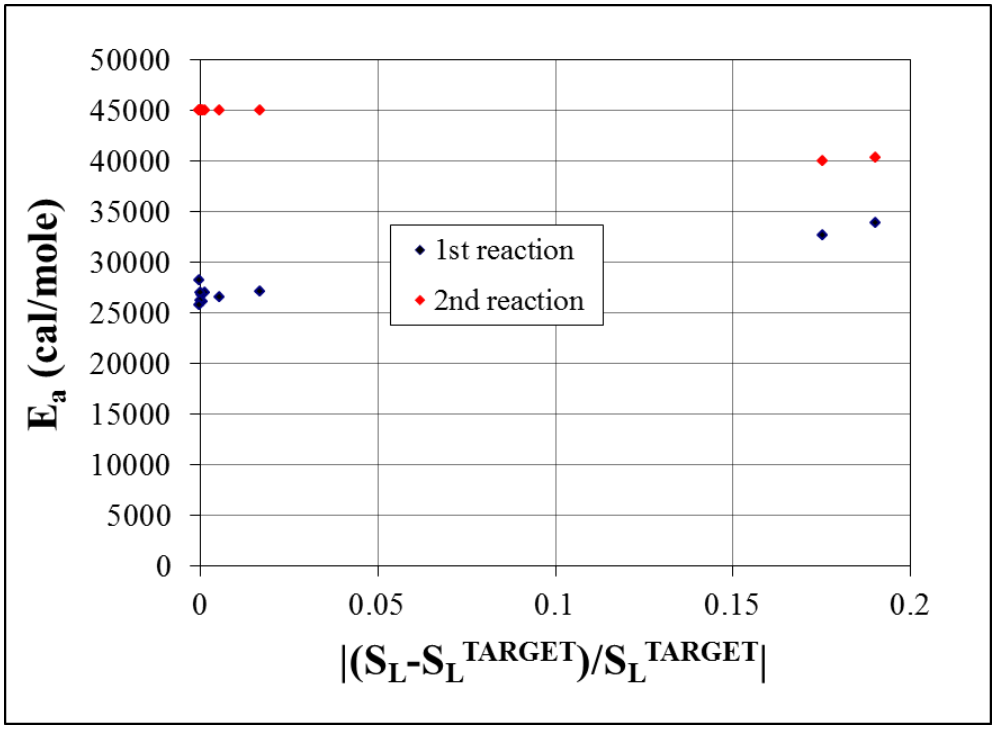
Διάγραμμα 5.103: Τιμές των αντικειμενικών συναρτήσεων για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων, για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.14**.



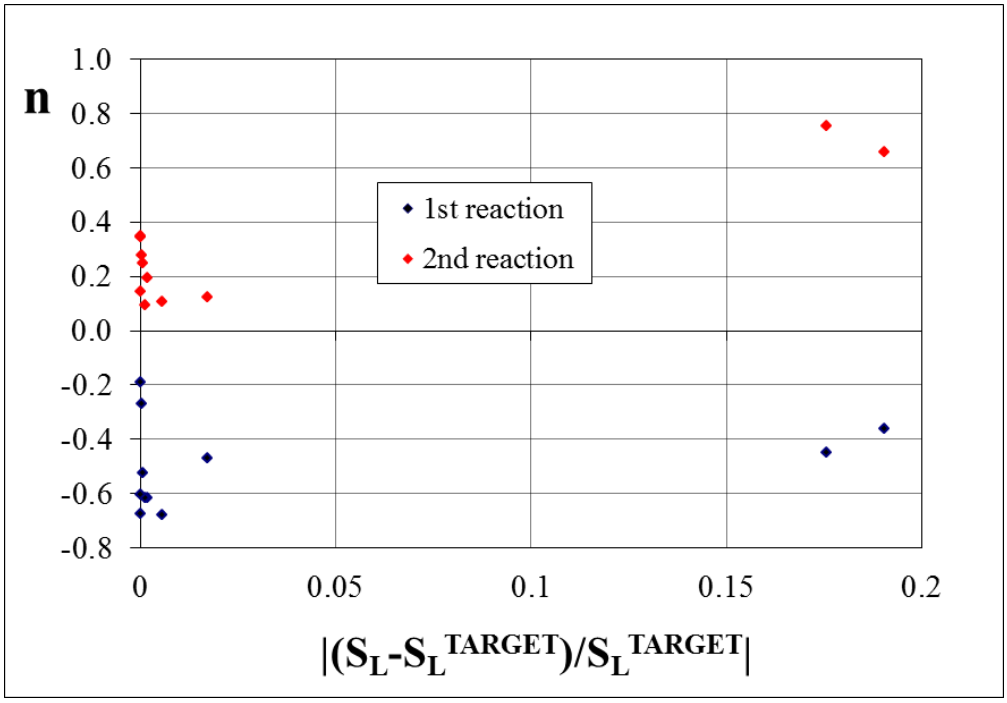
Διάγραμμα 5.104: Τελικό μέτωπο Pareto στρωτής αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων, για λόγο ισοδυναμίας Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.14**.



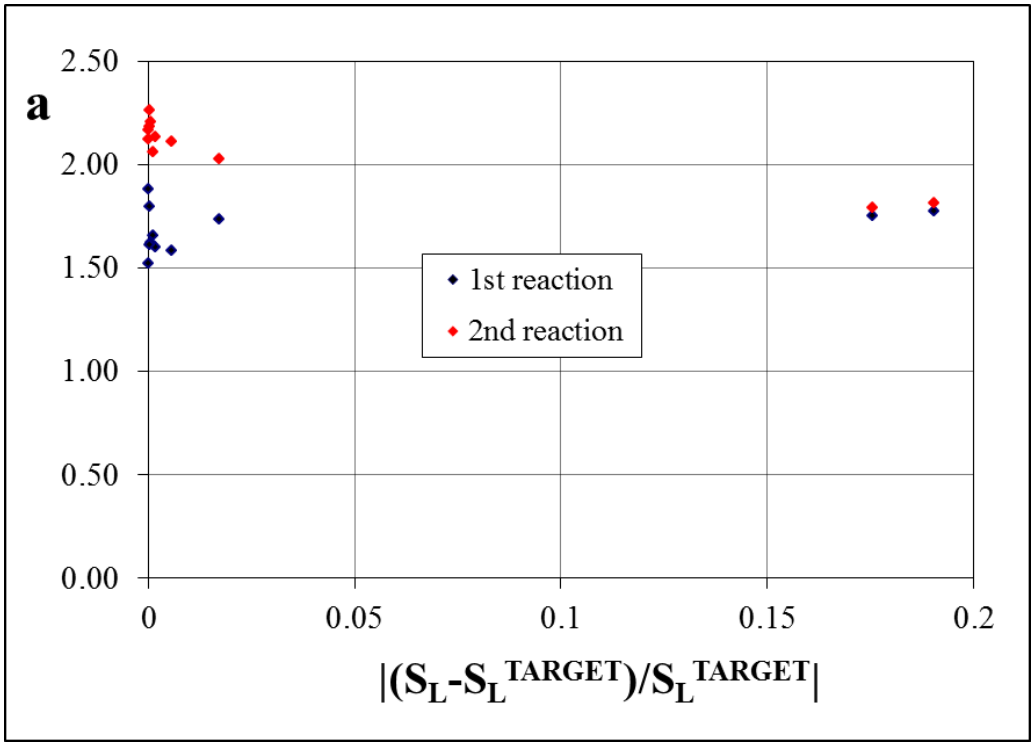
Διάγραμμα 5.105: Μεταβολή του προ-εκθετικού παράγοντα, **A**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.15**.



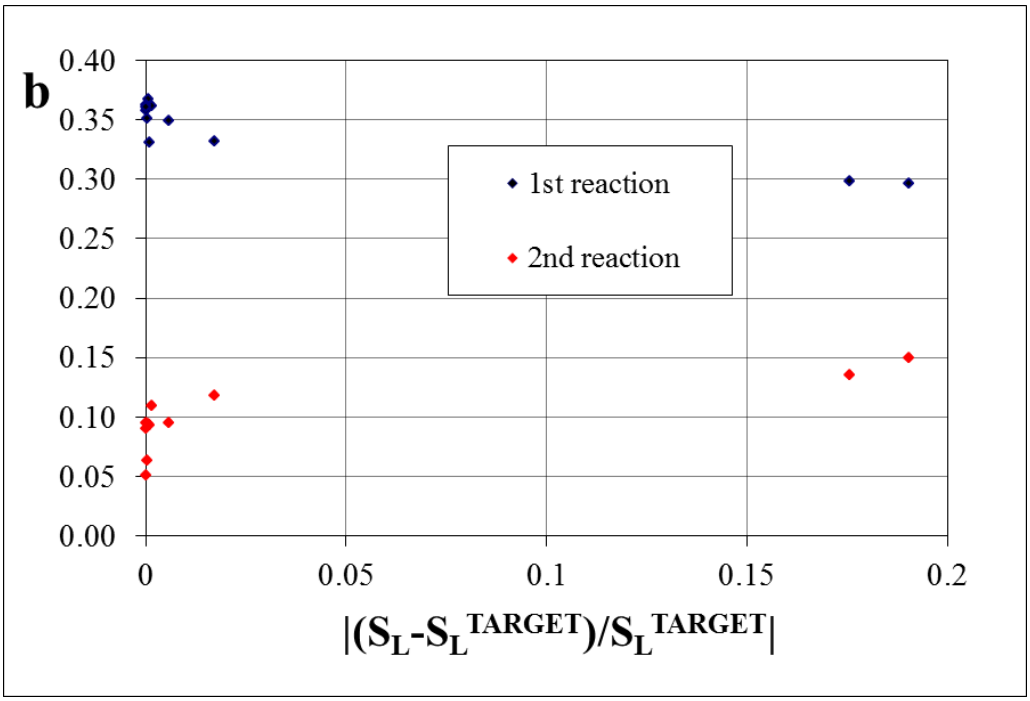
Διάγραμμα 5.106: Μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης, $\mathbf{E_a}$, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.15**.



Διάγραμμα 5.107: Μεταβολή του εκθέτη της θερμοκρασίας, **n**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.15**.



Διάγραμμα 5.108: Μεταβολή της τάξης του CH_4 και CO, **a**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.15**.



Διάγραμμα 5.109: Μεταβολή της τάξης του O_2, **b**, κατά μήκος του τελικού μετώπου Pareto, για αδιαβατική φλόγα προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με μηχανισμό χημικής κινητικής δύο βημάτων και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=1.0, για τα όρια των μεταβλητών σχεδίασης του πίνακα **5.15**.

5.2.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων λεπτομερούς και απλοποιημένων μηχανισμών

Όπως και στην περίπτωση της καύσης υδρογόνου, για κάθε πρόβλημα βελτιστοποίησης (τιμή του Φ) καύσης μεθανίου, επιλέχθηκε μία αντιπροσωπευτική λύση, χαρακτηριζόμενη από μέσες τιμές των δύο αντικειμενικών συναρτήσεων (περί το «μέσον» του μετώπου Pareto). Για τις λύσεις αυτές, οι τιμές των μεταβλητών σχεδίασης και των αντικειμενικών συναρτήσεων των μηχανισμών ενός βήματος και δύο βημάτων παρατίθενται στους πίνακες **5.16** (μηχανισμός ενός βήματος), **5.17** ($1^{η}$ αντίδραση μηχανισμού δύο βημάτων) και **5.18** ($2^{η}$ αντίδραση μηχανισμού δύο βημάτων). Οι αντίστοιχες τιμές S_L και δ_F, για τον λεπτομερή μηχανισμό και τους μηχανισμούς ενός και δύο βημάτων, παρουσιάζονται στον πίνακα **5.19**.

Φ	**Pre-exponential factor, A (mole-cm-s-K)**	**Activation energy, E_a (cal/mole)**	**Temperature order, n**	**CH_4 order, a**	**O_2 order, b**	**Αντικειμενική Συνάρτηση 1** $\left\lvert \frac{S_L - S_L^{TARGET}}{S_L^{TARGET}} \right\rvert$	**Αντικειμενική Συνάρτηση 2** $\left\lvert \frac{\delta_F - \delta_F^{TARGET}}{\delta_F^{TARGET}} \right\rvert$
0.6	4.63868E+15	42944.60	-0.43366	1.60320	0.19879	0.147249	0.14945
1.0	3.72075E+16	20001.30	-0.28013	2.25369	0.08013	0.00096802	0.00052698

Πίνακας 5.16: Τιμές των μεταβλητών σχεδίασης και των αντικειμενικών συναρτήσεων, για αντιπροσωπευτικές βέλτιστες λύσεις φλόγας προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με χρήση μηχανισμού ενός βήματος, για Φ=0.6 και Φ=1.0.

Φ	Pre-exponential factor, A (mole-cm-s-K)	Activation energy, E_a (cal/mole)	Temperature order, n	CH_4 order, a	O_2 order, b	Αντικειμενική Συνάρτηση 1 $\left\lvert\frac{S_L - S_L^{TARGET}}{S_L^{TARGET}}\right\rvert$	Αντικειμενική Συνάρτηση 2 $\left\lvert\frac{\delta_F - \delta_F^{TARGET}}{\delta_F^{TARGET}}\right\rvert$
0.6	4.19E+16	44860.90	-1.66E-01	1.83764	0.245049	0.131868	0.137823
1.0	3.27E+16	26774.01	-0.523551	1.6248675	0.36769591	0.0006086	0.00662404

Πίνακας 5.17: Τιμές των μεταβλητών σχεδίασης της 1ης αντίδρασης και των αντικειμενικών συναρτήσεων, για αντιπροσωπευτικές βέλτιστες λύσεις φλόγας προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με χρήση μηχανισμού δύο βημάτων, για Φ=0.6 και Φ=1.0.

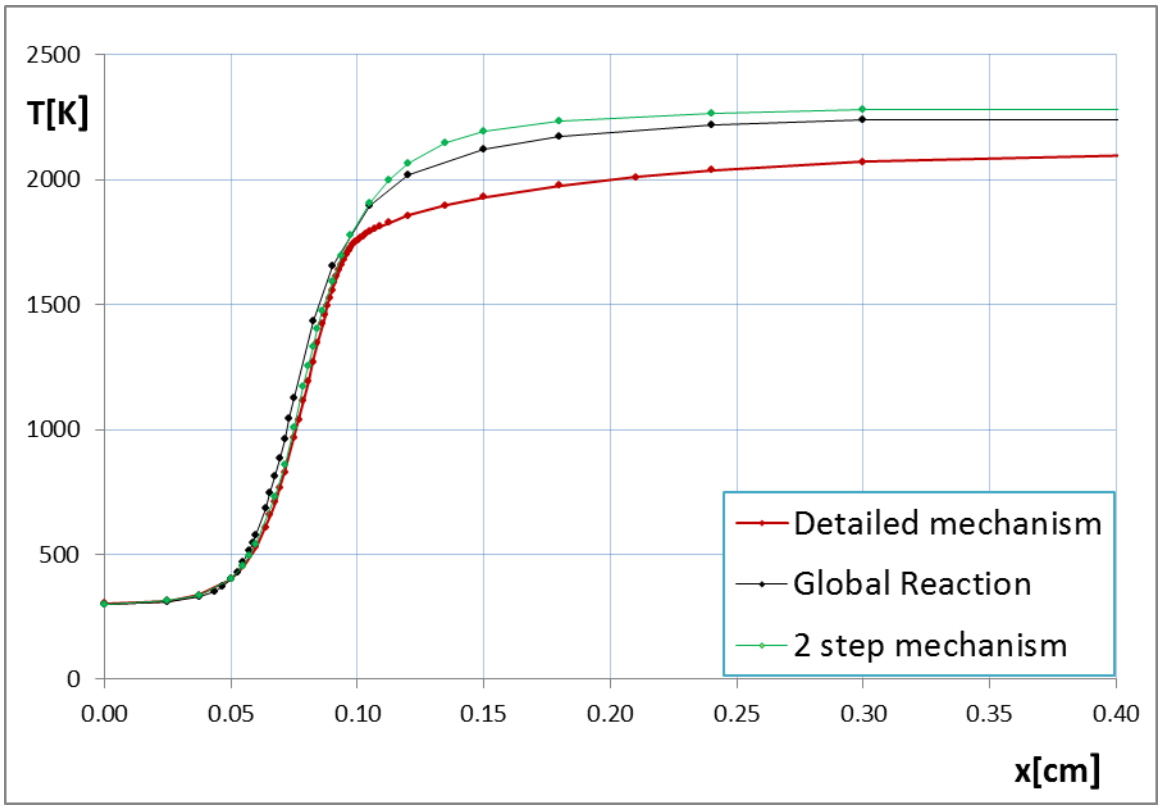
Φ	Pre-exponential factor, A (mole-cm-s-K)	Activation energy, E_a (cal/mole)	Temperature order, n	CO order, a	O_2 order, b	Αντικειμενική Συνάρτηση 1 $\left\lvert\frac{S_L - S_L^{TARGET}}{S_L^{TARGET}}\right\rvert$	Αντικειμενική Συνάρτηση 2 $\left\lvert\frac{\delta_F - \delta_F^{TARGET}}{\delta_F^{TARGET}}\right\rvert$
0.6	1.31E+16	44039	9.86E-01	1.31674	0.0981267	0.131868	0.137823
1.0	1.42E+16	46118.125	0.250364	2.2084329	0.09433614	0.0006086	0.00662404

Πίνακας 5.18: Τιμές των μεταβλητών σχεδίασης της 2ης αντίδρασης και των αντικειμενικών συναρτήσεων, για αντιπροσωπευτικές βέλτιστες λύσεις φλόγας προανάμιξης CH_4 σε αέρα, με χρήση μηχανισμού δύο βημάτων, για Φ=0.6 και Φ=1.0.

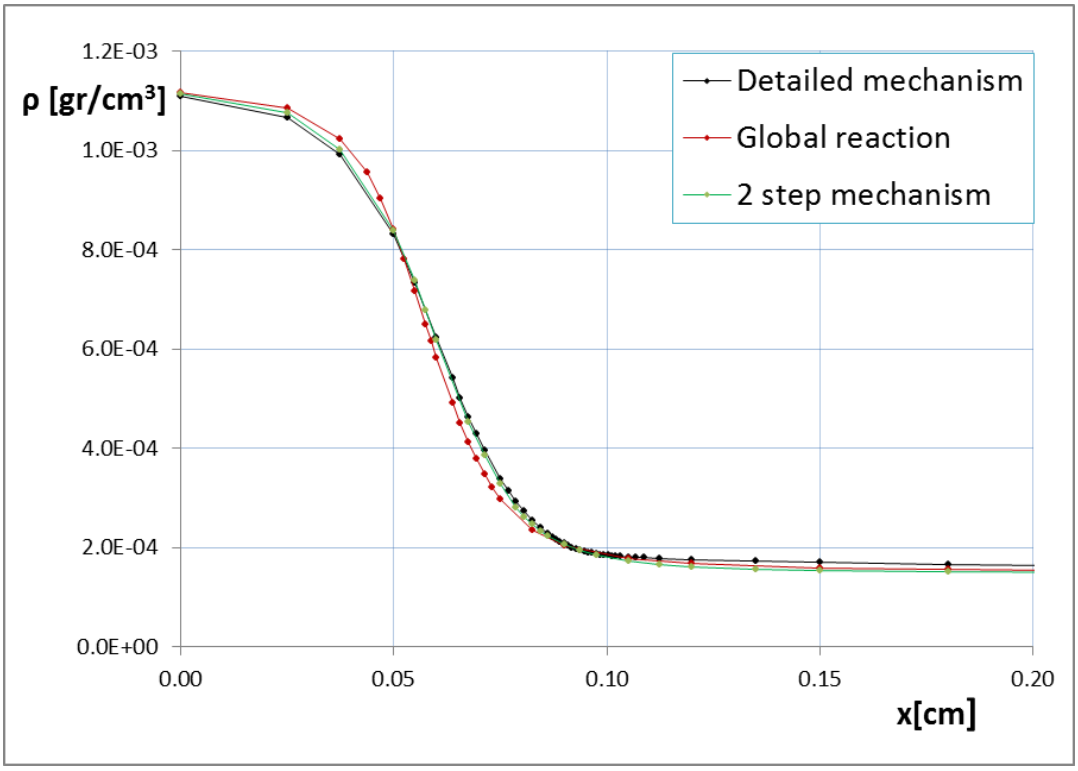
Φ	S_L (cm/s)			δ_F (cm)		
	Detailed mechanism	1-step mechanism	2-step mechanism	Detailed mechanism	1-step mechanism	2-step mechanism
0.6	11.7561	13.49	13.30666	0.0940	0.1080	0.10695
1.0	41.0135	40.97	41.01111	0.0466	0.0466	0.04622

Πίνακας 5.19: Υπολογισθείσες τιμές ταχύτητας και πάχους στρωτής φλόγας προανάμιξης CH_4 σε αέρα, για μηχανισμό με λεπτομερή χημεία και για αντιπροσωπευτικές βέλτιστες λύσεις με μηχανισμούς χημικής κινητικής ενός και δύο βημάτων, για τιμές λόγου ισοδυναμίας καυσίμου – αέρα, Φ, ίσες με 0.6 και 1.0.

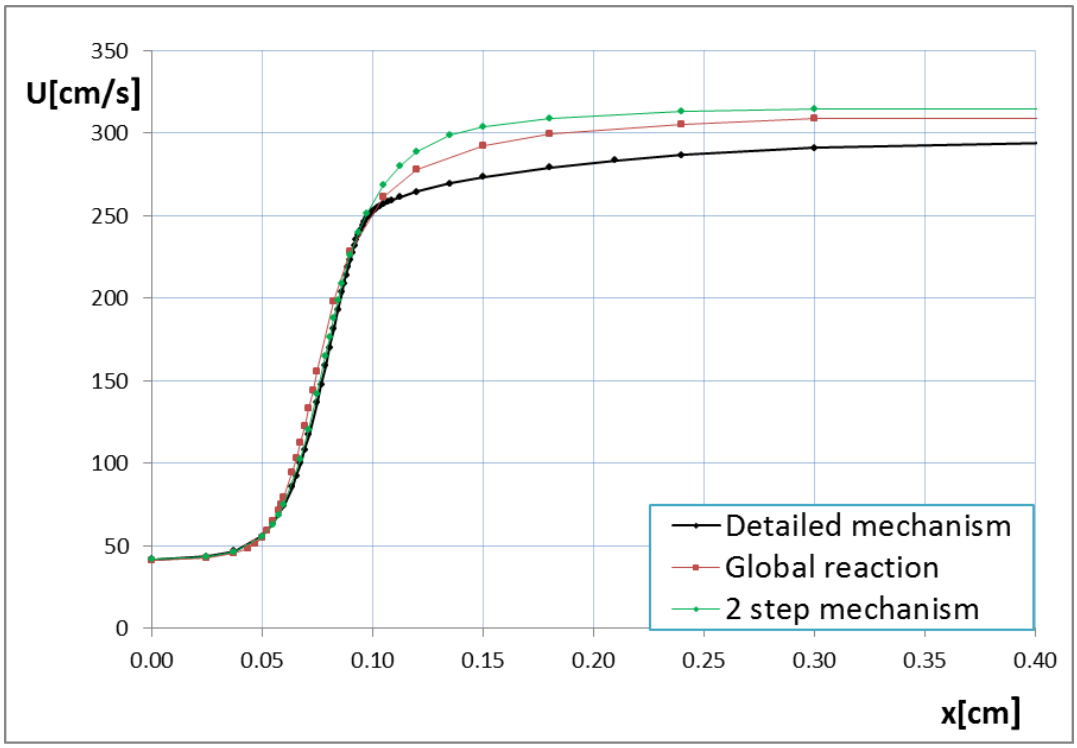
Στα διαγράμματα **5.110** έως **5.118** παρουσιάζονται οι χωρικές κατανομές της θερμοκρασίας, της πυκνότητας, της ταχύτητας και του κλάσματος μάζας όλων των ενώσεων που συμμετέχουν στους μηχανισμούς ενός και δύο βημάτων, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση στρωτής αδιαβατικής φλόγας προανάμιξης υδρογόνου σε αέρα, για λόγο ισοδυναμίας Φ=1.0, με χρήση λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής [**21**], και με χρήση των απλοποιημένων μηχανισμών ενός και δύο βημάτων, για τις αντιπροσωπευτικές λύσεις του μετώπου Pareto (βλ. πίνακες **5.16, 5.17** και **5.18)**. Από τα παρουσιαζόμενα αποτελέσματα, είναι σαφές ότι η τελλική θερμοκρασία προκύπτει χαμηλότερη στην περίπτωση του λεπτομερούς μηχανισμού, εξαιτίας της δυνατότητας διάσπασης των βασικών προϊόντων της καύσης. Αντίστοιχα, η προκύπτουσα πυκνότητα είναι υψηλότερη για τον πλήρη μηχανισμό, και, σε συμφωνία με τη διατήρηση της μάζας, η ταχύτητα των προϊόντων χαμηλότερη.



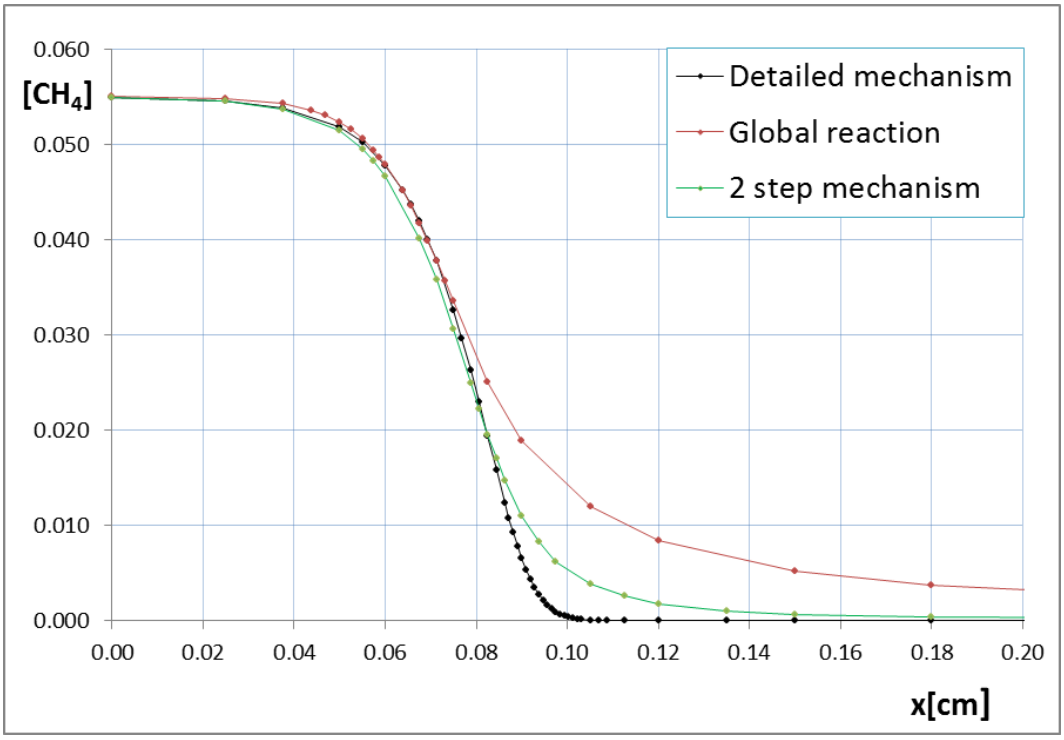
Διάγραμμα 5.110: Χωρική κατανομή της θερμοκρασίας, **T**, στοιχειομετρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, με χρήση λεπτομερούς χημείας και απλοποιημένων μηχανισμών ενός και δύο βημάτων.



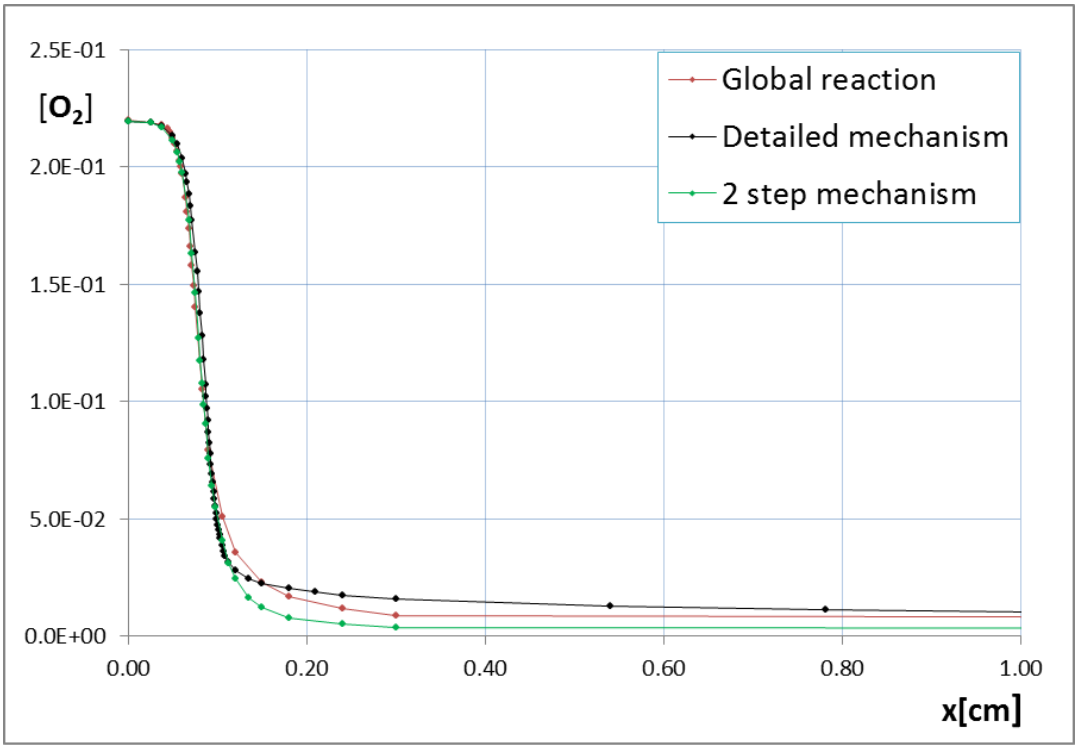
Διάγραμμα 5.111: Χωρική κατανομή της πυκνότητας, **ρ**, στοιχειομετρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, με χρήση λεπτομερούς χημείας και απλοποιημένων μηχανισμών ενός και δύο βημάτων.



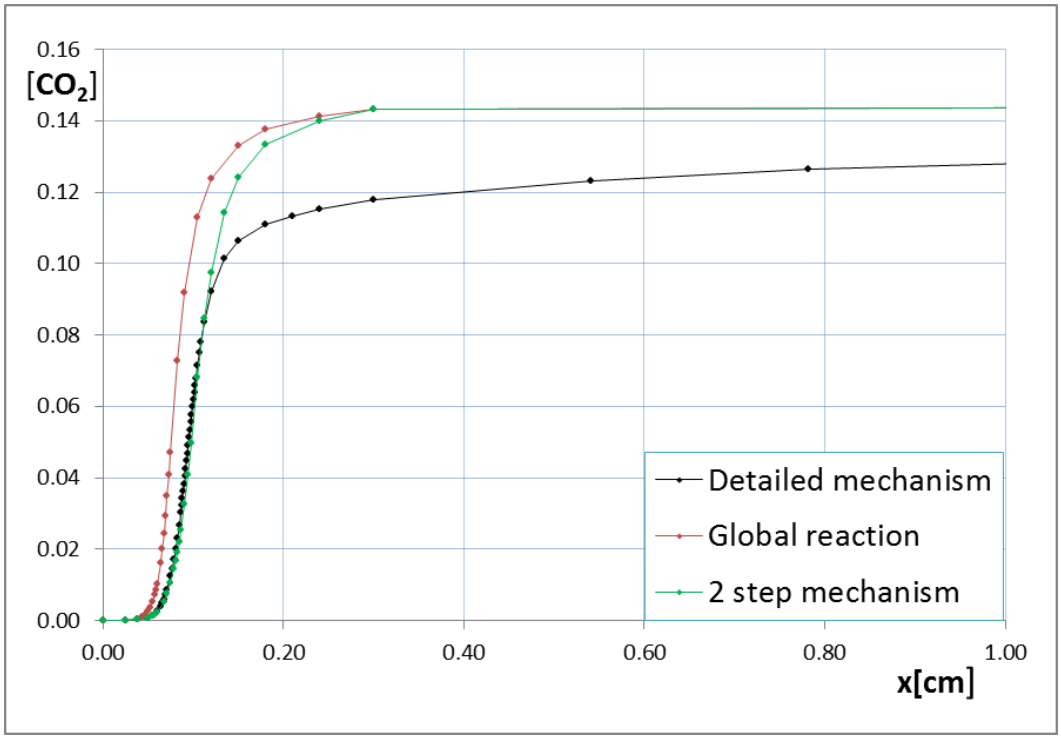
Διάγραμμα 5.112: Χωρική κατανομή της ταχύτητας, **U**, στοιχειομετρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, με χρήση λεπτομερούς χημείας και απλοποιημένων μηχανισμών ενός και δύο βημάτων.



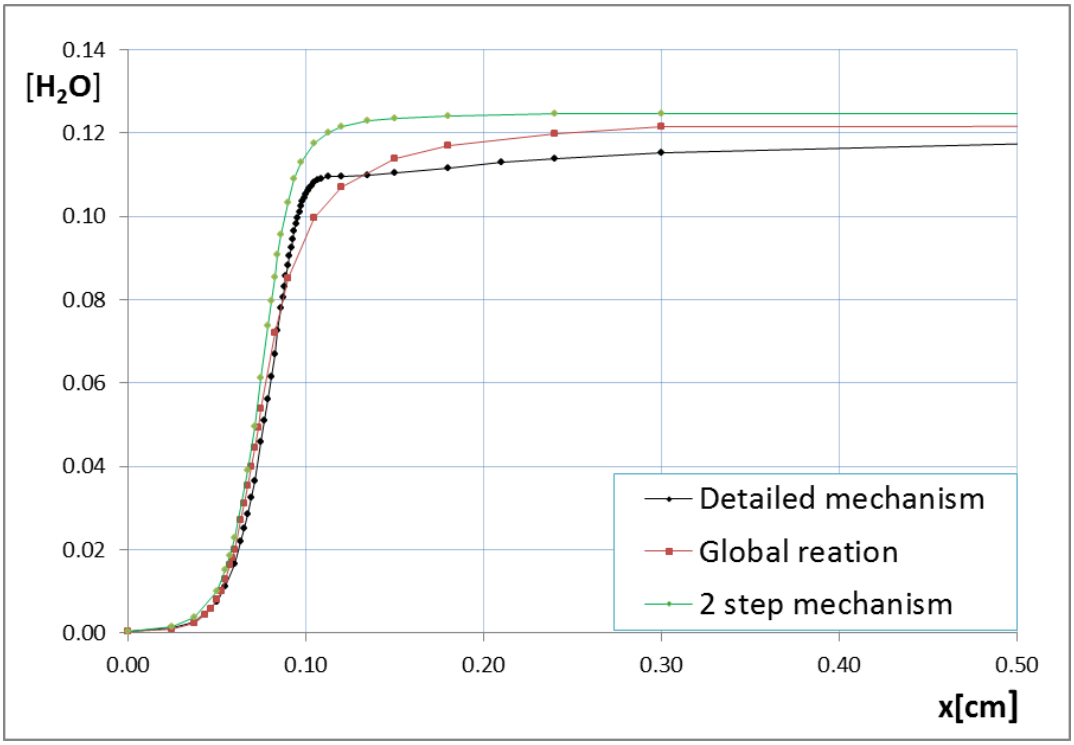
Διάγραμμα 5.113: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **CH_4**, στοιχειομετρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, με χρήση λεπτομερούς χημείας και απλοποιημένων μηχανισμών ενός και δύο βημάτων.



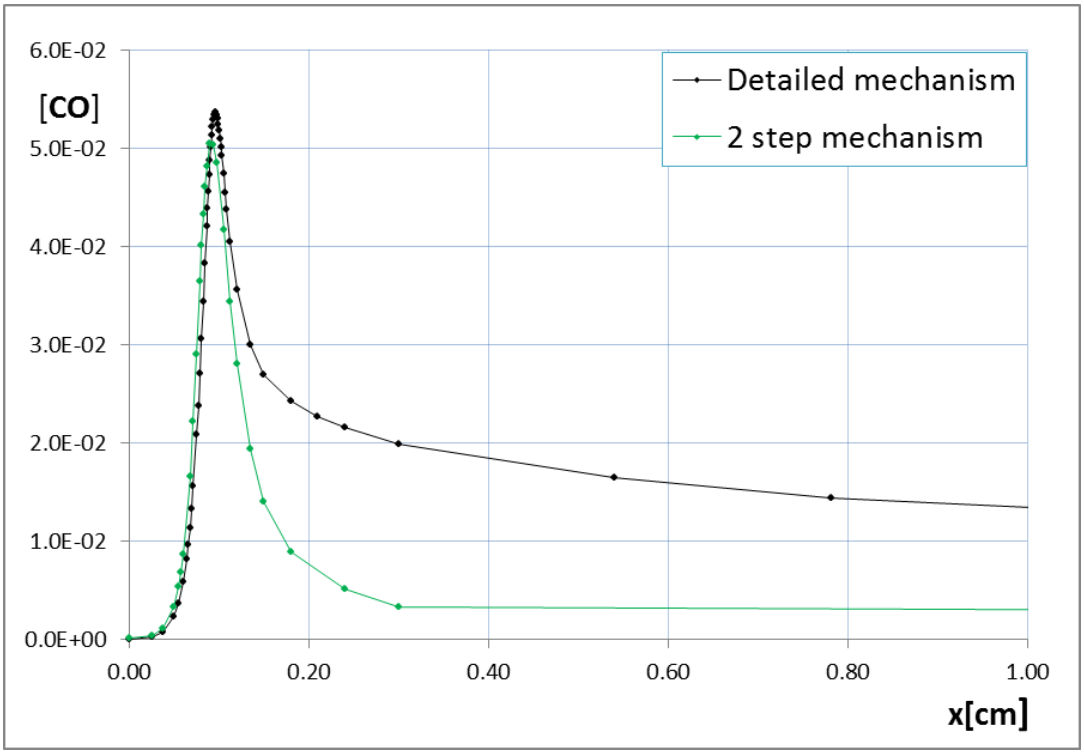
Διάγραμμα 5.114: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **O_2**, στοιχειομετρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, με χρήση λεπτομερούς χημείας και απλοποιημένων μηχανισμών ενός και δύο βημάτων.



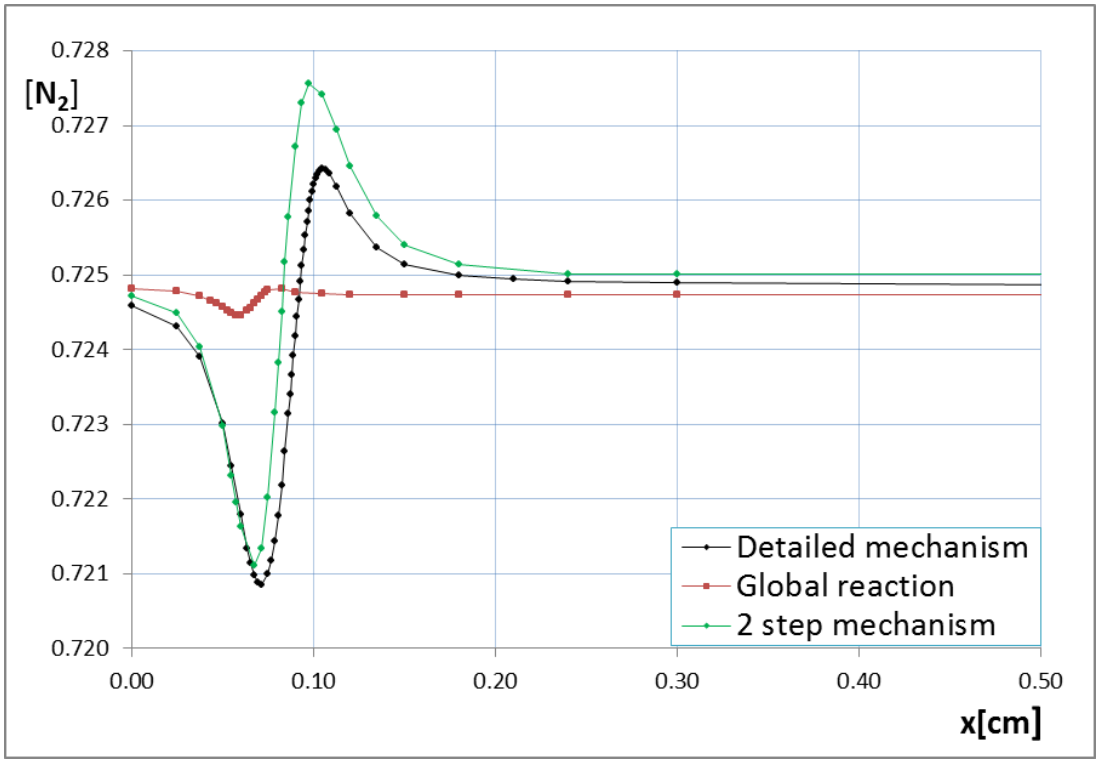
Διάγραμμα 5.115: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{CO_2}$, στοιχειομετρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, με χρήση λεπτομερούς χημείας και απλοποιημένων μηχανισμών ενός και δύο βημάτων.



Διάγραμμα 5.116: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας $\mathbf{H_2O}$, στοιχειομετρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, με χρήση λεπτομερούς χημείας και απλοποιημένων μηχανισμών ενός και δύο βημάτων.



Διάγραμμα 5.117: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας **CO**, στοιχειομετρικής φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, με χρήση λεπτομερούς χημείας και απλοποιημένου μηχανισμού δύο βημάτων.



Διάγραμμα 5.118: Χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας N_2, στοιχειομετρικης φλόγας προανάμιξης CH_4/Air, με χρήση λεπτομερούς χημείας και απλοποιημένων μηχανισμών ενός και δύο βημάτων.

Κεφάλαιο 6^{ο}: Συμπεράσματα - Προτάσεις

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η δυνατότητα δημιουργίας κατάλληλων μηχανισμών χημικής κινητικής μειωμένης τάξης, ώστε αυτοί να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μελέτες Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής διάδοσης φλόγας προανάμιξης. Συγκεκριμένα, στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η δημιουργία απλών μηχανισμών χημικής κινητικής, ενός βήματος ή δύο βημάτων, που να δίδουν ρεαλιστικά χαρακτηριστικά στρωτής μονοδιάστατης φλόγας προανάμιξης, συγκεκριμένα ταχύτητα και πάχος της φλόγας. Για τον σκοπό αυτόν, αναπτύχθηκε μια μεθοδολογία, η οποία εφαρμόστηκε στην καύση υδρογόνου και μεθανίου σε αέρα. Εδώ, διαμορφώθηκε ένα πολυκριτηριακό πρόβλημα βελτιστοποίησης, με αντικειμενικές συναρτήσεις την απόκλιση της στρωτής ταχύτητας φλόγας και του πάχους αυτής, σε σχέση με τις τιμές που προκύπτουν από την προσομοίωση μονοδιάστατης φλόγας προανάμιξης με χρήση λεπτομερούς χημείας. Οι μεταβλητές σχεδίασης ήταν οι παράμετροι της χημικής κινητικής, συγκεκριμένα οι παράμετροι της ειδικής σταθεράς (ή των ειδικών σταθερών) του απλοποιημένου μηχανισμού, καθώς και η τάξη του κάθε αντιδρώντος (στον νόμο δράσης των μαζών). Για την υλοποίηση της μεθοδολογίας, έγινε σύζευξη του υπολογιστικού πακέτου CHEMKIN με κώδικα βελτιστοποίησης, βασισμένο σε γενετικούς αλγορίθμους.

Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε στις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Καύση υδρογόνου σε αέρα, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6÷1.4, με χημεία ενός βήματος.
- Καύση μεθανίου σε αέρα, για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ=0.6, 1.0, με χημεία ενός βήματος, και δύο βημάτων.

Σε όλες τις περιπτώσεις, η διαδικασία βελτιστοποίησης συνέκλινε στο τελικό σύνολο των βέλτιστων λύσεων (μέτωπο Pareto). Στην περίπτωση της φλόγας υδρογόνου, η προκύπτουσα σύγκλιση είναι καλή για χαμηλές τιμές του Φ, με την απόκλιση από τον πλήρη μηχανισμό να αυξάνεται με αύξηση του Φ. Στην περίπτωση της φλόγας μεθανίου Φ=0.6, η σύγκλιση είναι καλή, τόσο για μηχανισμό ενός βήματος, όσο και για μηχανισμό δύο βημάτων, με την ακρίβεια να είναι κατά τι υψηλότερη για τον μηχανισμό δύο βημάτων. Για στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου, η σύγκλιση είναι εξαιρετικά καλή καί για τους δύο μηχανισμούς μειωμένης τάξης που χρησιμοποιήθηκαν.

Σημειώνεται ότι, με βάση την εμπειρία της παρούσας εργασίας, η χρήση μηχανισμών χημικής κινητικής μειωμένης τάξης μειώνει την απαίτηση υπολογιστικού χρόνου σε εφαρμογές μονοδιάστατης φλόγας προανάμιξης με χρήση του πακέτου CHEMKIN κατά περίπου 60%. Έτσι, σε εφαρμογές διάδοσης διδιάστατης και τρισδιάστατης (στρωτής και τυρβώδους) φλόγας προανάμιξης, αναμένεται εξαιρετικά σοβαρή μείωση του απαιτούμενου υπολογιστικού χρόνου σε διατάξεις παράλληλων υπολογιστών.

Σε συνέχεια της παρούσας εργασίας, προτείνεται η εφαρμογή της μεθοδολογίας, με χρήση του αναπτυχθέντος συζευγμένου λογισμικού, σε εφαρμογές φλόγας προανάμιξης πολυπλοκότερων υδρογρανανθράκων, καθώς και η επέκταση της μελέτης για τα παρόντα καύσιμα (υδρογόνο και μεθάνιο) σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Τέλος, προτείνεται η χρήση των μηχανισμών

χημικής κινητικής μειωμένης τάξης που προέκυψαν, στη διδιάστατη και τρισδιάστατη προσομοίωση διάδοσης φλόγας προανάμιξης, με χρήση Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής.

Πηγές

1. Bibrzycki J. and Poinsot T., "*Reduced chemical kinetic mechanisms for methane combustion in O_2/N_2 and O_2/CO_2 atmosphere*". Working note ECCOMET WN/CFD/1017, CERFACS, 2010.
2. Cahon S., Melab N. and Talbi E.G., "*ParadisEO: A framework for the reusable design of parallel and distributed metaheuristics*", Journal of Heuristics 10, pp. 357–380, 2004.
3. ΄O Conaire M., Curran H.J., Simmie J. M., Pitz W.J. and Westbrook C. K. "*A modeling study of hydrogen oxidation*", National University of Ireland internal report, 2004.
4. Deb K., Pratap A., Agarwal S. and Meyarivan T., "*A fast and elitist multi-objective genetic algorithm*", T. NSGA-II. IEEE Transactions on Evolutionary Computation 6, pp. 182-197, 2002.
5. Elliott L., Ingham D.B., Kyne A.G., Mera N.S., Pourkashanian M. and Wilson C.W., "*Genetic algorithms for optimization of chemical kinetics reaction mechanisms*", Progress in Energy and Combustion Science 30, pp. 297–328, 2004.
6. Elliott L., Ingham D. B., Kyne A. G., Mera N. S., Pourkashanian M. and Wilson C. W., "*A novel approach to mechanism reduction optimization for an aviation fuel/air reaction mechanism using a genetic algorithm*", DOI: 10.1115/1.2131887, 2006.
7. Fernandez-Galisteo D., Alamo G., Sanchez A.L. and Linan A., ''*Zeldovich analysis of hydrogen-air premixed flames*'', Third European Combustion Meeting ECM, 2007.
8. Fernandez-Galisteo D., Sanchez A.L., Linan A. and Williams F.A., "*One-step reduced kinetics for lean hydrogen–air deflagration*", Combustion and Flame 156, pp. 985–99, 2009.
9. Glassman I. and Yetter R.A. "*Combustion. 4th edition*", Academic Press, 2008.
10. Haupt R.L., Haupt S.E., "*Practical Genetic Algorithms*", Wiley-Interscience, 2004.
11. Heravi H.M., Azarinfar A., Kwon S.I., Bowen P.J. and Syred N., "*Determination of laminar flame thickness and burning velocity of methane – air mixture*", Third European Combustion Meeting ECM, 2007.
12. Hernández J. J., Ballesteros R. and Sanz-Argent J., "*Reduction of kinetic mechanisms for fuel oxidation through genetic algorithms*", Mathematical and Computer Modelling 52-11851193, 2010.
13. Khaniki V.L. and Mehdizadeh N.S., "*Applying of genetic algorithm for optimizing methane combustion reactions*", Engineering Computations: International Journal for Computer-Aided Engineering and Software, 27 No. 4, pp. 464-484, 2010.
14. Law C.K. and Sung C.J. "*Structure, aerodynamics, and geometry of premixed flamelets*", Progress in Energy and Combustion Science 26, pp. 459–505, 2000.
15. Marinov N.M., Westbrook C.K. and Pik W.J., "*Detailed and global chemical kinetics model for hydrogen*", UCRL-JC-l20677 Preprint, 1995.
16. Mauss F., Peters N., Rogg B. and Williams F.A., "*Reduced kinetics mechanisms for premixed hydrogen flames*", in Reduced Kinetic Mechanisms For Applications In Combustion Systems, Lecture Notes in Physics, 15 Springer Verlag, pp. 29-43, 1993.
17. Mitchell M., "*An Introduction to Genetic Algorithms*", MIT Press, 1999.

18. Montgomery C.J., Yang C., Parkinson A.R., Chen J.Y., "*Selecting the optimum quasi-steady-state species for reduced chemical kinetic mechanisms using a genetic algorithm*", Combustion and Flame 144, pp. 37–52, 2006.
19. Poinsot T., Veynante D., "*Theoretical and Numerical Combustion*", R. T. Edwards Inc., 2001.
20. Polifke W., Geng W. and Dobbeling K., "*Optimization of rate coefficients for simplified reaction mechanisms with genetic algorithms*", Combustion and Flame 113, pp. 119–135, 1998.
21. CHEMKIN Collection Release 3.6, "*Premix. A program for modeling steady, laminar, one-dimensional premixed flames*", Reaction Design, September 2000.
22. Reeves C.R. and Rowe J.E., "*Genetic Algorithms - Principles and Perspectives. A Guide to GA Theory*", Kluwer Academic Publishers, 2003.
23. Rothlauf F. "*Representations for Genetic and Evolutionary Algorithms*", Springer, 2005.
24. Warnatz J., Maas U. and Dibble R.W., "*Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*", 3rd Edition, Springer, 2001.
25. Westbrook C.K., Pitz W.J., Curran H.J. and Mehl M., "*The Role of Comprehensive Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanisms in Combustion Research*", LLNL-BOOK-405431, 2008.
26. Zhao L.J., Kazakov Z. and Dryer F.L., "*An Updated Comprehensive Kinetic Model for H_2 Combustion*", Technical Meeting of the Eastern States Section of the Combustion Institute, 2003.
27. http://diesel.me.berkeley.edu/~gri_mech/new21/version21/text21.html