

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΠΜΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ
ΑΠΛΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΚΑΥΣΗΣ
ΣΕ ΡΟΗ ΠΡΟΑΝΑΜΕΜΙΓΜΕΝΟΥ
ΜΙΓΜΑΤΟΣ n-ΕΠΤΑΝΙΟΥ ΜΕ ΑΕΡΑ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΕΥΣΤΑΘΙΟΣ ΤΙΓΓΑΣ

Επιβλέπων Καθηγητής: ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΓΚΟΥΣΗΣ, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2012

Περίληψη

Η αριθμητική προσομοίωση λεπτομερών μηχανισμών καύσης, ακόμα και σήμερα, είναι μία ιδιαίτερα υπολογιστικά απαιτητική διαδικασία, τόσο από άποψη πλήθους δεδομένων όσο και από άποψη χρόνου. Το εν λόγω πρόβλημα αντιμετωπίζεται με μεθόδους που στοχεύουν στην απλοποίηση ή μείωση των λεπτομερών μηχανισμών. Ένας τέτοιος λεπτομερής μηχανισμός είναι και το χημικό μοντέλο n-επτανίου των H. Curran, P. Gaffuri, W. Pitz, C. Westbrook που αποτελείται από 2538 αντιδράσεις και 561 είδη, από τον οποίο προέκυψαν από τους J. Prager, H. N. Najm, M. Valorani και D. A. Goussis τέσσεροι απλοποιημένοι μηχανισμοί. Με κύριο στόχο όμως την επιπλέον μείωση του υπολογιστικού κόστους, στην παρούσα εργασία, από τους παραπάνω απλοποιημένους μηχανισμούς πραγματοποιήθηκε συστηματική μείωση σε δύο εξ αυτών. Για την μείωση των υπόψη μηχανισμών χρησιμοποιήθηκε αλγόριθμος ημi-σταθερής κατάστασης (QSSA) ο οποίος χρησιμοποιεί στοιχεία από την μέθοδο CSP. Η αριθμητική προσομοίωση των μειωμένων μηχανισμών επιβεβαίωσε την αξιοπιστία τους με αποτελέσματα πολύ καλής ακρίβειας στα profiles της θερμοκρασίας, των κύριων και δευτερευόντων ειδών καθώς και της ταχύτητας φλόγας, σε όλο το εύρος της στοιχειομετρίας από μίγμα φτωχό σε καύσιμο έως και μίγμα πλούσιο σε καύσιμο, ενώ επετεύχθη και αξιοσημείωτη μείωση του υπολογιστικού χρόνου.

Abstract

The numerical simulation of detailed mechanisms of combustion is a very computationally demanding task, even nowadays, with respect to the size of the used data and time. In order to deal with this issue, many methods have been invented that aim at the simplification or reduction of the detailed mechanisms. The chemical n-heptane model of H. Curran, P. Gaffuri, W. Pitz, C. Westbrook is a detailed mechanism which involves 2538 reactions and 561 species. Four simplified (skeletal) mechanisms were developed from this detailed by J. Prager, H. N. Najm, M. Valorani and D. A. Goussis. The objective of this work was to generate reduced mechanisms given the two of the four skeletal, minimizing the computational cost. For the systematic reduction of those mechanisms the QSSA algorithm was used, which is based on the CSP method. The numerical simulation of the reduced mechanisms confirmed the validity and credibility of these mechanisms through high accuracy results at the temperature, major/minor species and flame speed profiles,

over a wide range of equivalence ratio, from fuel lean to fuel rich mixture and at the same time was achieved a remarkable reduction of the computational time.

Keywords: n-heptane, CSP, QSSA, skeletal mechanisms, reduced mechanisms

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	9
2	Χημική Κινητική	13
2.1	Στοιχειομετρία	13
2.2	Νόμος δράσης των μαζών	13
2.3	Νόμος Arrhenius	15
2.4	Ενέργεια ενεργοποίησης	15
2.5	Μηχανισμοί αλυσίδας	17
3	Φαινομενολογική Περιγραφή Τυπικής Στροτής Προαναμειγμένης Φλόγας	19
3.1	Δομή της φλόγας	19
3.2	Ορισμός των ταχυτήτων φλόγας	22
3.3	Flamelet	23
4	Φαινόμενα Μεταφοράς	25
5	Ιδιότητες Μεταφοράς και Θερμοδυναμικά Δεδομένα	27
5.1	Απλά Μοντέλα Ιδιοτήτων και Δεδομένων	27
5.2	Λεπτομερή Μοντέλα Ιδιοτήτων και Δεδομένων	29
5.2.1	Δυναμικό Ιξώδες	30
5.2.2	Θερμική Αγωγιμότητα	30
5.2.3	Συντελεστής Διάχυσης	32
5.2.4	Θερμοχωρητικότητα, Ενθαλπία και Εντροπία	33
6	Συστηματική Μείωση (<i>Systematic Reduction</i>)	35
6.1	Προσέγγιση Ημι-Σταθερής Κατάστασης (Quasi Steady-State Approximation - QSSA)	36
6.2	Προσέγγιση Μερικής Ισορροπίας (Partial Equilibrium Approximation – PEA)	37
6.3	Σχόλια πάνω στις προσεγγίσεις QSSA και PEA	37
6.4	Μηχανισμοί Καθολικοί (<i>Global</i>) και Τοπικοί (<i>Local</i>)	38
7	Αλγόριθμοι Μείωσης	40

7.1	Αλγόριθμος των Fraser και Roussel	41
7.2	Μέθοδος Computational Singular Perturbation (CSP)	42
7.2.1	Κατασκευή καθολικών μειωμένων μηχανισμών	45
7.3	Αλγόριθμος Intrinsic Low-Dimensional Manifolds (ILDm)	50
7.4	Αλγόριθμος Zero Derivative Principle (ZDP)	51
7.5	Μέθοδος των Αναλλοίωτων Πολλαπλοτήτων (Invariant Manifolds - MIM) και Μέθοδος των Αναλλοίωτων Κόμβων (Invariant Grids - MIG)	51
7.6	Μεθοδολογία Rate-Controlled Constrained Equilibrium (RCCE)	51
8	Θεμελιώδεις Εξισώσεις	53
9	Απλοποιημένοι (Skeletal) μηχανισμοί n-επτανίου	55
10	Μειωμένοι (Reduced) μηχανισμοί n-επτανίου	71
10.1	Μειωμένοι Μηχανισμοί 40 Βημάτων-Αντιδράσεων	72
10.2	Μειωμένοι Μηχανισμοί 35 Βημάτων-Αντιδράσεων	82
10.3	Μειωμένοι Μηχανισμοί 30 Βημάτων-Αντιδράσεων	93
10.4	Μειωμένοι Μηχανισμοί 25 και 20 Βημάτων-Αντιδράσεων	103
11	Συμπεράσματα	113
12	Παραρτήματα	114
12.1	Μηχανισμοί 40 Βημάτων-Αντιδράσεων	114
12.1.1	Μηχανισμός S1	114
12.1.2	Μηχανισμός S2	115
12.2	Μηχανισμοί 35 Βημάτων-Αντιδράσεων	116
12.2.1	Μηχανισμός S1	116
12.2.2	Μηχανισμός S2	118
12.3	Μηχανισμοί 30 Βημάτων-Αντιδράσεων	119
12.3.1	Μηχανισμός S1	119
12.3.2	Μηχανισμός S2	120
12.4	Μηχανισμοί 25 Βημάτων-Αντιδράσεων	121
12.4.1	Μηχανισμός S2	121
12.5	Μηχανισμοί 20 Βημάτων-Αντιδράσεων	122

12.5.1 Μηχανισμός S2	122
12.6 Καθολικοί ρυθμοί αντιδράσεων για το μηχανισμό 20 Βημάτων-Αντιδράσεων	123

1 Εισαγωγή

Είναι σημαντικό να κατανοήσουμε πρωτίστως, ότι η αξιοπιστία στη μελέτη των φαινομένων καύσης έχει να κάνει με τον ίδιο τον χημικό μηχανισμό που την διέπει καθώς πρέπει να είναι τόσο ακριβής όσο και περιεκτικός. Συγκεκριμένα, ένας λεπτομερής μηχανισμός καύσης αναμένεται να είναι ικανός να περιγράψει όλα τα είδη των φαινομένων καύσης σε σχέση με όλες τις πιθανές μεταβολές των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος, όπως θερμοκρασία, πίεση και σύνθεση αντιδρώντων. Θα πρέπει επίσης να είναι *ιεραρχικός* σε σχέση με τη δομή του καυσίμου [1]. Για παράδειγμα, καθώς το H_2 είναι ένα *ενδιάμεσο* (*intermediate*) στην οξείδωση ενός υδρογονάνθρακα, ο μηχανισμός της οξείδωσης του H_2 πρέπει να αποτελεί *υπο-μηχανισμό* του μηχανισμού του υδρογονάνθρακα. Συνεπώς, ένας ολοκληρωμένος μηχανισμός υδρογονάνθρακα πρέπει να “*εκφυλίζεται*” σε αυτόν του H_2 , όταν όλες οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που δε σχετίζονται με την οξείδωση του H_2 αφαιρεθούν.

Βέβαια, οι αριθμητικές προσομοιώσεις αντιδρώντων ροών με χρήση λεπτομερούς χημείας είναι ιδιαίτερος απαιτητικός σε σχέση με το υπολογιστικό κόστος. Κυρίως δε, εάν τα καύσιμα που μελετώνται είναι μεγίστης σημασίας για σειρές εφαρμογών, π.χ επάνιο ή οκτάνιο. Οι μηχανισμοί αντιδράσεων μπορούν πολύ εύκολα να περιλαμβάνουν εκατοντάδες *είδη* (*species*) και *χιλιάδες αντιδράσεις*. Μερικές φορές όμως είναι επιθυμητό να στοχεύουμε σε *τοπική* (*local*) αναλυτικότητα-λεπτομέρεια, η οποία και θα αποδίδεται από σημαντικά μικρότερος μηχανισμούς οι οποίοι, ωστόσο, όπως είναι προφανές, θα έχουν εφαρμογή σε περιορισμένα καύσιμα και σε περιορισμένες θερμοδυναμικές συνθήκες. Για παράδειγμα, μπορούν να αναπτυχθούν μηχανισμοί για την οξείδωση του μεθανίου σε ατμοσφαιρική πίεση για εφαρμογή σε κλιβάνους που χρησιμοποιούν φυσικό αέριο, ή για μίγματα επανίου και ισο-οκτανίου σε υψηλές πιέσεις για εφαρμογή σε μηχανές εσωτερικής καύσης που καίνε βενζίνη.

Γενικά, η ανάγκη για μείωση των λεπτομερών μηχανισμών προκύπτει από τρεις παράγοντες [1]: Πρώτον, η χρήση των μηχανισμών είναι συνήθως υπολογιστικά απαιτητική, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού *ειδών* (*species*) και αντιδράσεων, όπως προαναφέρθηκε. Δεύτερον, οι αντιδράσεις έχουν πολύ διαφορετικές *χρονοκλίμακες* (*time scales*) λόγω του όρου *Arrhenious* στις θεμελιώδεις εξισώσεις των ειδών. Αυτό αποδίδει εξισώσεις διατήρησης, που είναι στη φύση τους *δύσκαμπτες* (*stiff*), δηλαδή διαφορικές εξισώσεις, για την

επίλυση των οποίων, με αριθμητικές μεθόδους, απαιτείται πολύ μικρό βήμα, διαφορετικά είναι αριθμητικά ασταθείς. Σημειώνεται ότι ένα σύστημα συνήθων διαφορικών εξισώσεων στο οποίο αναπτύσσονται *αργές* και *γρήγορες* χρονοκλίμακες ονομάζεται *δύσκαμπτο* (*stiff*) όταν (i) οι *γρήγορες* χρονοκλίμακες είναι *αποσβετικές* (*dissipative*) και (ii) η περιοχή του πεδίου της λύσης στην οποία υπερισχύουν οι *αργές* χρονοκλίμακες είναι συγκριτικά πολύ μεγαλύτερη από την περιοχή στην οποία υπερισχύουν οι *γρήγορες* χρονοκλίμακες [2]. Το κύριο δε χαρακτηριστικό αυτών, είναι πως περιλαμβάνουν κάποιους όρους που μπορεί να οδηγήσουν σε ραγδαία μεταβολή της λύσης. Τρίτον, εφόσον οι μεταβολές των *ειδών* (*species*) και οι αντιδράσεις είναι εξαιρετικά συζευγμένες, είναι δύσκολο να αναγνωριστούν τα είδη (*species*) των κυρίαρχων αντιδράσεων μέσα από μία απλή και ευθεία μελέτη. Όλοι οι παραπάνω λόγοι κάνουν την προσομοίωση ακόμη και σχετικά απλών φλόγων αρκετά χρονοβόρα.

Τα παραπάνω προβλήματα αντιμετωπίζονται με τη χρήση *μειωμένων μηχανισμών* (*reduced mechanisms*). Οι *μειωμένοι μηχανισμοί* αποτελούνται από λίγα βημάτα-αντιδράσεις (*steps*) που περιλαμβάνουν μόνον ένα μικρό αριθμό ειδών (*species*) και οι αντίστοιχοι *ρυθμοί* (*rates*) τους είναι γραμμικές σχέσεις μεταξύ των στοιχειωδών *ρυθμών* (*elementary rates*). Συγκριτικά με τον *λεπτομερή* (*detailed*) μηχανισμό, ένας πετυχημένος *μειωμένος* μηχανισμός είναι "ελεύθερος" από τις *γρήγορες χρονοκλίμακες* και μπορεί να αναπαράγει τα βασικότερα χαρακτηριστικά του φυσικού προβλήματος που ερευνάται. Ο συνηθέστερος τύπος *μειωμένων μηχανισμών*, είναι εκείνος που ο αριθμός των *βημάτων* είναι καθορισμένος και οι στοιχειομετρικοί συντελεστές αλλά και οι συντελεστές που πολλαπλασιάζουν τους στοιχειώδεις *ρυθμούς* στις εκφράσεις των *ρυθμών*, είναι σταθεροί. Τέτοιοι μηχανισμοί υπάρχουν ήδη για ορισμένα απλά καύσιμα και τύπους φλόγας, δίνοντας αποτελέσματα υψηλής ακρίβειας.

Ως *υποκατάστατο* (*surrogate*) καυσίμου στις αριθμητικές προσομοιώσεις κάποιος μπορεί να χρησιμοποιήσει με ικανοποιητικά αποτελέσματα το *n-επτάνιο* αντί για *βενζίνη* ή *diesel*. Σήμερα, υπάρχουν διαθέσιμα αρκετά τέτοια μοντέλα. Στην παρούσα εργασία ο αρχικός *λεπτομερής* μηχανισμός που χρησιμοποιήθηκε ως "βάση" είναι το μοντέλο των Curran et al [3]. Το εν λόγω μοντέλο αποτελείται από 2538 *αντιδράσεις* και 561 είδη (*species*). Ακόμα, όμως κι ένας τέτοιος μηχανισμός (*υποκατάστατον*), είναι από εξαιρετικά δύσκολο έως αδύνατο να ενσωματωθεί σε κάποιον κώδικα επίλυσης αντιδρώντων ροών. Έτσι, λοιπόν, σε πρώτη φάση γίνεται η μελέτη τεσσάρων (4) απλοποιημένων μηχανισμών όπως αυτοί

έχουν προκύψει από τη μελέτη των M. Valorani, F. Creta, F. Donato, H. Najm και Δ. Γκούση [4] και στη συνέχεια επιτυγχάνεται η περαιτέρω μείωση αυτών και προκύπτουν δηλαδή μειωμένοι (*reduced*) μηχανισμοί, περιορίζοντας σημαντικά το υπολογιστικό κόστος και δίνοντας αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας.

2 Χημική Κινητική

2.1 Στοιχειομετρία

Η ένταση της καύσης ανάμεσα σε ένα καύσιμο κι ένα οξειδωτικό μέσο εξαρτάται από τις σχετικές τους συγκεντρώσεις. Όταν ο λόγος συγκεντρώσεών τους είναι χημικά "σωστός" δηλαδή όλα τα αντιδρώντα καταναλώνονται ολοκληρωτικά στην αντίδραση, τότε η ένταση της καύσης είναι στη μέγιστη τιμή της και η εν λόγω καύση ονομάζεται στοιχειομετρική.

Για να μετρήσουμε τις σχετικές συγκεντρώσεις του καυσίμου και του οξειδωτικού σε ένα μίγμα, ορίζεται ένας λόγος καυσίμου-οξειδωτικού, F/O , ως ο λόγος της μάζας του καυσίμου προς τη μάζα του οξειδωτικού στο μίγμα. Ομοίως, μπορεί να οριστεί ένας λόγος καυσίμου-αέρα, F/A . Ως ένδειξη απόκλισης από τη στοιχειομετρία του μίγματος, ορίζεται ένας λόγος ισοδυναμίας ϕ ως εξής:

$$\phi = \frac{(F/O)}{(F/O)_{st}} \quad (2.1.1)$$

όπου ο δείκτης "st" αντιπροσωπεύει τη στοιχειομετρική κατάσταση. Έτσι, $\phi < 1$, $= 1$ και > 1 ανταποκρίνονται σε μίγμα φτωχό σε καύσιμο (fuel lean), στοιχειομετρικό και πλούσιο σε καύσιμο αντίστοιχα.

2.2 Νόμος δράσης των μαζών

Για μία ευθεία χημική αντίδραση η οποία αναπαριστάται ως [1]:



ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης c_i (moles ανά μονάδα όγκου) του είδους i :

$$\hat{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt} \quad (2.2.2)$$

συνδέεται με μοναδικό τρόπο με το ρυθμό μεταβολής του είδους j με:

$$\frac{\hat{\omega}_i}{\nu''_i - \nu'_i} = \frac{\hat{\omega}_j}{\nu''_j - \nu'_j} = \omega \quad (2.2.3)$$

Αφού το ω είναι ανεξάρτητο από το είδος μπορεί να οριστεί ως ο ρυθμός αντίδρασης της 2.2.1. Τότε σύμφωνα με το νόμο δράσης των μαζών το ω είναι ανάλογο του γινομένου των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, δηλαδή:

$$\omega = k_f(T) \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i'} \quad (2.2.4)$$

όπου ο όρος $k_f(T)$ ονομάζεται ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης και είναι κυρίως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η εξίσωση 2.2.4 βασίζεται στη μικροσκοπική άποψη ότι ο ρυθμός αντίδρασης είναι ανάλογος στη συχνότητα συγκρούσεων, η οποία με τη σειρά της είναι ανάλογη του γινομένου των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων.

Όμως, άμεσα συνδεδεμένη με την ευθεία αντίδραση (forward) είναι και η αντίστροφη της (backward)[1]:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i'' M_i \rightarrow \sum_{i=1}^N \nu_i' M_i \quad (2.2.5)$$

Έτσι, ο καθαρός ρυθμός αντίδρασης με την παρουσία και των δύο αντιδράσεων (2.2.1,2.2.5), είναι:

$$\hat{\omega}_i = \hat{\omega}_{i,f} + \hat{\omega}_{i,b} = (\nu_i'' - \nu_i')(\omega_f - \omega_b) = (\nu_i'' - \nu_i')\omega \quad (2.2.6)$$

με το ω να δίνεται από τη σχέση:

$$\omega = k_f(T) \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i'} - k_b(T) \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i''}. \quad (2.2.7)$$

Μόνο ένα εκ των k_f και k_b πρέπει να καθοριστούν καθώς στην ισορροπία της χημικής αντίδρασης, ο ρυθμός της ευθείας αντίδρασης ισοδυναμεί με τον ρυθμό της αντίστροφης και η εξίσωση 2.2.7 μέσω της $\omega \equiv 0$ γίνεται [1]:

$$\frac{k_f(T)}{k_b(T)} = \prod_{i=1}^N c_i^{(\nu_i'' - \nu_i')}. \quad (2.2.8)$$

Εξ ορισμού η παραπάνω εξίσωση 2.2.8 είναι η σταθερά ισορροπίας K_C :

$$K_C = \frac{k_f(T)}{k_b(T)}. \quad (2.2.9)$$

Αντικαθιστώντας της εξίσωση 2.2.9 στην εξίσωση 2.2.7, έχουμε:

$$\omega = k_f \left(\prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i'} - K_C^{-1} \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i''} \right). \quad (2.2.10)$$

2.3 Νόμος Arrhenius

Η ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης $k(T)$ δείχνει την συναρτησιακή σχέση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία. Για μία στοιχειώδη αντίδραση ο Νόμος του Arrhenius δηλώνει ότι [1]:

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{E_a}{R^0 T^2} \quad (2.3.1)$$

όπου E_a καλείται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, με μονάδες cal/mole ή joule/mole. Εάν E_a είναι μία σταθερά σε σχέση με τη θερμοκρασία, ολοκληρώνοντας την εξίσωση 2.3.1 παίρνουμε:

$$k(T) = A e^{-E_a/R^0 T} \quad (2.3.2)$$

όπου A συντελεστής συχνότητας ή προεκθετικός παράγοντας. Σημειώνουμε ότι αφού R^0 είναι σταθερό είναι πιο βολικό να ορίσουμε μία νέα ποσότητα:

$$T^a = \frac{E_a}{R^0} \quad (2.3.3)$$

και να την ονομάσουμε θερμοκρασία ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Για σταθερές τιμές των E_a και A , το διάγραμμα $\ln k(T)$ vs $1/T$ παρουσιάζει μία γραμμική σχέση, με τα E_a και A να καθορίζονται από την κλίση και τομή ενός τέτοιου διαγράμματος. Ωστόσο, σε πολλές στοιχειώδεις αντιδράσεις το A αποδεικνύεται ότι εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Έτσι, μέσω της [1]:

$$A = A(T) = B T^\alpha \quad (2.3.4)$$

μπορεί να εισαχθεί μία τροποποιημένη εξίσωση:

$$k(T) = B T^\alpha e^{-E_a/R^0 T}, \quad (2.3.5)$$

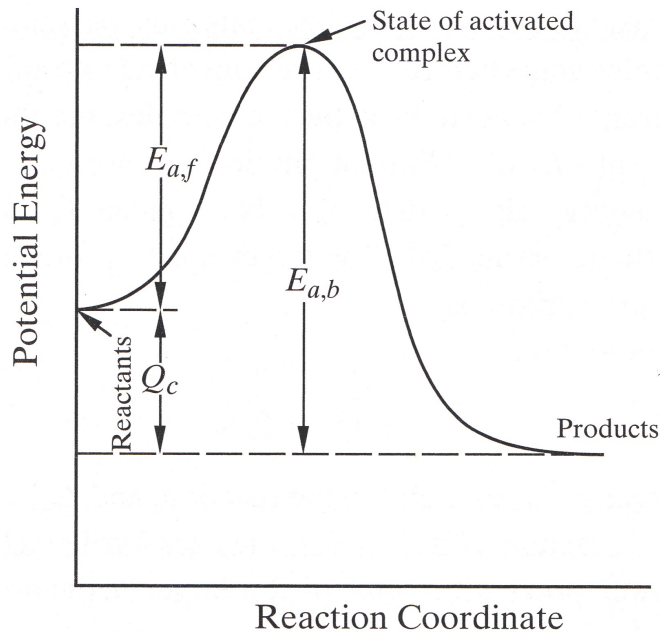
όπου B είναι μία σταθερά και α είναι ένας εκθέτης θερμοκρασίας.

Οι παράμετροι στην εξίσωση 2.3.5 καθορίζονται συνήθως από αριθμητικές δοκιμές των πειραματικών στοιχείων. Όταν αναφερόμαστε σε τέτοιες εκφράσεις κινητικής, είναι απαραίτητο να καθορίζουμε το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο εκτελούνται οι δοκιμές.

2.4 Ενέργεια ενεργοποίησης

Η ευαισθησία μίας χημικής αντίδρασης στις μεταβολές της θερμοκρασίας εξαρτάται κυρίως από την ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία αντιπροσωπεύει την ελάχιστη ενέργεια

που πρέπει να έχουν τα συγκρούμενα μόρια ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Το ακόλουθο Σχ. 1 [1] δείχνει την κατάσταση για μία ευθεία εξώθερμη αντίδραση, στην οποία τα αντιδρώντα πρέπει να υπερβούν ένα εξαιρετικά ενεργητικό στάδιο συμπλέγματος πριν μετατραπούν σε προϊόντα.



Σχήμα 1: Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας που δείχνει την ιδέα της ενέργειας ενεργοποίησης

Όπως φαίνεται η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στο ενεργητικό σύμπλεγμα και στα αντιδρώντα είναι ίσο με $E_{\alpha,f}$. Ο παράγοντας $\exp(-E_{\alpha,f}/R^0T)$ αντιπροσωπεύει το κλάσμα των συγκρούσεων που έχουν ενέργεια υψηλότερη από $E_{\alpha,f}$. Για δεδομένη θερμοκρασία T , ο παράγοντας Arrhenius μειώνεται ραγδαία με αύξηση της $E_{\alpha,f}$. Όσο μεγαλύτερη η $E_{\alpha,f}$ τόσο πιο ευαίσθητη η αντίδραση σε μεταβολές της θερμοκρασίας [1].

Το Σχ. 1 επίσης δείχνει ότι:

$$E_{\alpha,f} + Q_C = E_{\alpha,b} \quad (2.4.1)$$

όπου Q_C η θερμότητα που απελευθερώνεται στην αντίδραση και $E_{\alpha,b}$ η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίστροφη αντίδραση. Είναι φανερό ότι η αντίστροφη αντίδραση για μία εξώθερμη διαδικασία είναι μία πιο αργή διαδικασία λόγω της μεγαλύτερης ενέργειας ενεργοποίησης $E_{\alpha,b}$.

Το μέγεθος της ενέργειας ενεργοποίησης μετριέται από τον αριθμό Arrhenius που ορί-

ζετται ως εξής:

$$Ar = \frac{E_\alpha}{R^0 T_{max}} = \frac{T_\alpha}{T_{max}} \quad (2.4.2)$$

όπου T_{max} είναι μία μέγιστη θερμοκρασία αναφοράς. Έτσι ο αριθμός Ar είναι ένα μέτρο του λόγου της ενέργειας ενεργοποίησης προς την μέγιστη θερμική ενέργεια στη ροή.

2.5 Μηχανισμοί αλυσίδας

Στους περισσότερους μηχανισμούς αντιδράσεων υπάρχουν παρούσες μικρές συγκεντρώσεις εξαιρετικά αντιδρώντων ενδιάμεσων ειδών τα οποία συμμετέχουν και αναγεννώνται σε μία αλληλουχία αντιδράσεων. Μέσω της συμμετοχής αυτών των ειδών, που αποκαλούνται φορείς αλυσίδας, τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα [1].

Έστω για παράδειγμα το σύστημα υδρογόνου-αλογόνου το οποίο στην απλοποιημένη του μορφή είναι:



με ρυθμό παραγωγής του HX που δίνεται από:

$$\frac{d[HX]}{dT} = 2k_0[H_2][X_2] \quad (2.5.1)$$

όπου X_2 είναι κάποιο εκ των F_2, Cl_2, Br_2 ή I_2 . Έχει βρεθεί ωστόσο ότι η αντίδραση ανάμεσα στο H_2 και στο X_2 ακολουθεί ένα πιο σύνθετο σχέδιο που αποτελείται από τα εξής πέντε κύρια βήματα:



Στον παραπάνω μηχανισμό, αντίδραση (X_{1f}) είναι το βήμα έναρξης της αλυσίδας μέσω του οποίου ένα μόριο αλογόνου, χωρίζεται σε δύο άτομα αλογόνου. Εφόσον δημιουργηθεί λίγο X μέσω της (X_{1f}), η παραγωγή του HX επηρεάζεται από τις αντιδράσεις (X_{2f}) και (X_{3f}) διαμέσου των ενδιάμεσων (H, X) των αντιδράσεων που αποκαλούνται φορείς

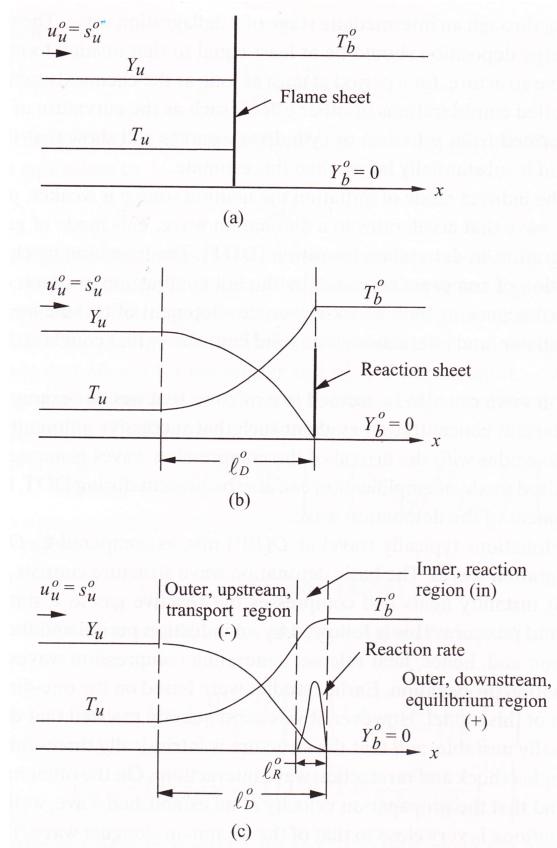
αλυσίδας (chain carrier). Αυτές οι αντιδράσεις αποκαλούνται αντιδράσεις φορέων αλυσίδας διότι σε κάθε μία από αυτές η καταστροφή του ενός φορέα οδηγεί στη δημιουργία του άλλου, έτσι ώστε ο αριθμός των φορέων σε κάθε βήμα να παραμένει σταθερός. Αυτές οι δύο αντιδράσεις δημιουργούν μία κλειστή ακολουθία έτσι ώστε στο τέλος αυτής (X_{3f}), ένα νέο X παράγεται το οποίο μπορεί να ξεκινήσει τη διαδικασία ξανά από την αρχή (X_{2f}). Έτσι, πράγματι, το καθαρό αποτέλεσμα των (X_{2f}) και (X_{3f}) είναι το ίδιο με αυτό της (X_0) [1].

Οι αντιδράσεις (X_{1b}) και (X_{2b}) είναι απλά οι αντίστροφες των (X_{1f}) και (X_{2f}) αντίστοιχα. Η αντίδραση (X_{1b}) είναι το βήμα τερματισμού στο οποίο δύο άτομα ανασυνδυάζονται μέσω συγκρούσεων με το τρίτο σώμα M . Η αντίδραση (X_{2b}) είναι ένα βήμα φορέα αλυσίδας αν και περιορίζει την καθαρή παραγωγή του HX . Τέλος, η αντίστροφη αντίδραση της (X_{3f}) είναι εξαιρετικά ενδόθερμη και γι' αυτό ασήμαντη.

3 Φαινομενολογική Περιγραφή Τυπικής Στρωτής Προαναμεμιγμένης Φλόγας

3.1 Δομή της φλόγας

Στη φλόγα σταθερού πλαισίου (*stationary frame*), Σχ. 2 [1], το μίγμα προσεγγίζει τη φλόγα με ταχύτητα $u_u = s_u^0$ και θερμοκρασία T_u και αφήνει τη φλόγα με ταχύτητα u_b^0 και θερμοκρασία T_b^0 .



Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση της δομής προαναμεμιγμένης φλόγας σε διαδοχικά επίπεδα λεπτομέρειας (a) Το υδροδυναμικό, flame-sheet επίπεδο (b) Reaction-sheet επίπεδο (c) Λεπτομερής δομή συμπεριλαμβανομένης της ζώνης αντίδρασης (reaction zone)

Αν υποθέσουμε πως το μίγμα είναι αρκετά εκτός στοιχειομετρίας, έτσι ώστε η αντίδραση να καθορίζεται από τη συγκέντρωση Y του υπολειπόμενου αντιδρώντος, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία αντίδραση με ένα αντιδρών, με Y_u να είναι η συγκέντρωση του

νέου μίγματος και $Y_b^0 \equiv 0$ να υποδηλώνει την ολική του κατανάλωση μετά τη διέλευση της φλόγας. Εφόσον η s_u^0 είναι πολύ μικρότερη από την ταχύτητα του ήχου, η διεργασία της καύσης μπορεί να θεωρηθεί ισοβαρής [1].

Η δομή της φλόγας μπορεί να εξεταστεί σε τρία λεπτομερή επίπεδα. Στο υδροδυναμικό επίπεδο των σχέσεων Rankine-Hugoniot Σχ. 2a, η φλόγα είναι απλώς μια διασύνδεση (*interface*) που χωρίζει δύο υδροδυναμικές καταστάσεις άκαυστων και καιόμενων αερίων που βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Συνδέονται με τη συνολική διατήρηση της μάζας, των συγκεντρώσεων των ειδών (*species*) και της ενέργειας. Σε αυτό το φύλλο φλόγας (*flame sheet*), η θερμοκρασία και η συγκέντρωση αντιδρώντος μεταβάλλονται ασυνεχώς από T_u σε T_b^0 και από Y_u σε $Y_b^0 = 0$ αντίστοιχα [1].

Στο επόμενο, πιο λεπτομερές, επίπεδο περιγραφής που ορίζεται από φαινόμενα μεταφοράς, το flame sheet του Σχ. 2b επεκτείνεται για να αποκαλύψει μία ζώνη προθέρμανσης (*preheat zone*), χαρακτηριστικής πυκνότητας l_D^0 και καθοριζόμενη από διεργασίες διάχυσης θερμότητας και μάζας, όπως φαίνεται και στο Σχ. 2b. Εδώ, καθώς το μίγμα πλησιάζει τη φλόγα, θερμαίνεται σταδιακά από την θερμότητα της περιοχής που απελευθερώνει χημική θερμότητα, οδηγώντας σε ένα συνεχώς αυξανόμενο θερμικό προφίλ ωσότου να φτάσει την T_b^0 [1]. Το προφίλ δεν είναι γραμμικό εξαιτίας της συναγωγής. Η συνεχόμενη θέρμανση του μίγματος τελικά θα οδηγήσει στην ανάφλεξη και στην ακόλουθη αντίδραση. Από την εξέταση της μεγάλης ενέργειας ενεργοποίησης (*activation energy*), περιμένουμε πως η αντίδραση θα ενεργοποιηθεί μόνο όταν η θερμοκρασία του αερίου κοντεύει στη μέγιστη τιμή της. Μόλις η αντίδραση ξεκινήσει, ολοκληρώνεται ταχύτατα καθώς το υπολειπόμενο αντιδρών εξαντλείται. Έτσι, σε επίπεδο μεταφοράς, η ζώνη αντίδρασης (*reaction zone*) μπορεί να θεωρηθεί πως συγκεντρώνεται σε μία διεπιφάνεια (*interface*, ή αλλιώς *reaction sheet*, που λειτουργεί ως πηγή θερμότητας και χοάνη για το αντιδρών. Σε αυτή την επιφάνεια, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του αντιδρώντος είναι συνεχείς και λαμβάνουν τις σχετικές burned τιμές τους στην περιοχή *downstream*. Οι κλίσεις τους όμως, μεταβάλλονται ασυνεχώς.

Η εξαφάνιση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος στο reaction sheet, θεμελιώνει μία βαθμίδα (*gradient*) συγκέντρωσης στην προ-θερμασμένη ζώνη (*preheat zone*). Για τα μίγματα των οποίων ο αριθμός Lewis είναι κοντά στη μονάδα, οι όμοιες τιμές των διάχυσης θερμότητας και μάζας, υπονοούν πως ο ρυθμός της αύξησης της θερμοκρασίας θα πρέπει να είναι αντιστοίχως όμοιος με το ρυθμό της μείωσης των συγκεντρώσεων. Για μίγμα με

$Le = 1$, το ένα προφίλ αποτελεί καθρέφτης του άλλου (Σχ. 2b).

Η περιγραφή μιας προαναμεμιγμένης φλόγας σε επίπεδο μεταφοράς διάχυσης, είναι όμοια με εκείνη του reaction-sheet ορίου μιας μη προαναμεμιγμένης φλόγας. Παρόλα αυτά, αν και οι καθολικές ιδιότητες μιας μη προαναμεμιγμένης φλόγας μπορούν να καθοριστούν εντελώς σ' αυτό το επίπεδο με τη χρήση της στοιχειομετρικής αντίδρασης, αυτή η κατάσταση δεν υπάρχει για μια προαναμεμιγμένη φλόγα. Έτσι, ένας ολοκληρωμένος χαρακτηρισμός μιας προαναμεμιγμένης φλόγας δεν μπορεί να επιτευχθεί σε αυτό το επίπεδο και απαιτείται περιγραφή της διεργασίας της αντίδρασης.

Αυτό μας φέρνει στο τρίτο και πιο λεπτομερές επίπεδο περιγραφής φλόγας [1]. Εδώ (Σχ. 2c), το reaction sheet εκτείνεται για να αποκαλύψει το προφίλ του ρυθμού αντίδρασης, που έχει χαρακτηριστική πυκνότητα $l_R^0 \ll l_D^0$ και είναι μια συνάρτηση υψηλής κορυφωσης, αποτελούμενη από ένα ταχύτατα αυξανόμενο τμήμα λόγω της ενεργοποίησης της αντίδρασης, που ακολουθείται από ένα ραγδαία μειούμενο τμήμα εξαιτίας της εξάντλησης του αντιδρώντος. Αυτός ο γρήγορος ρυθμός αλλαγής της ιδιότητας μέσα σε μία μικρή περιοχή, υποδηλώνει πως η μεταφορά διάχυσης, που περιγράφεται από 2ης τάξης διαφορικό, έχει μεγαλύτερη επιρροή από την μεταφορά συναγωγής, η οποία περιγράφεται από ένα 1ης τάξης διαφορικό.

Ως εκ τούτου, η δομή της φλόγας μπορεί να θεωρηθεί πως αποτελείται από δύο διακριτές ζώνες [1], δηλαδή τη ζώνη προ-θέρμανσης (*preheat zone*) στην οποία συναγωγή και διάχυση επικρατούν και ισορροπούν, και τη ζώνη αντίδρασης (*reaction zone*) στην οποία αντίδραση και διάχυση ισορροπούν. Εφόσον $l_R^0 \ll l_D^0$, όλο το πάχος της φλόγας, που εκφράζει τις διεργασίες μη-ισορροπίας της αντίδρασης και της διάχυσης, μπορεί να ταυτιστεί με l_D^0 . Κατά μήκος αυτής της φλόγας ισχύει η συνολική διατήρηση της μάζας και της ενέργειας. Έτσι, από την Εξ. συνέχειας, $\frac{d(\rho u)}{dx} = 0$, έχουμε

$$f^0 = \rho u = \rho_u u_u^0 = \rho_b u_b^0, \quad (3.1.1)$$

όπου f^0 είναι η σταθερά της ροής της μάζας (mass flux). Η Εξ. 3.1.1 δείχνει πως η θεμελιώδης παράμετρος χαρακτηρισμού του ρυθμού διάδοσης της φλόγας είναι η ροή μάζας f^0 αντί της ταχύτητας διάδοσης u_u^0 ή s_u^0 .

Από τη διατήρηση ενέργειας κατά μήκος της φλόγας, εφόσον όλο το υπολειπόμενο αντιδρών έχει καταναλωθεί, και αν υποθέσουμε πως δεν υπάρχει απώλεια θερμότητας,

τότε για τη σταθερά c_p έχουμε

$$c_p = (T_b^0 - T_u) = q_c Y_u, \quad (3.1.2)$$

Η Εξ. 3.1.2 δείχνει πως όλη η χημική θερμότητα που ελευθερώνεται χρησιμοποιείται για να θερμάνει το εισερχόμενο αέριο [1]. Άρα η θερμοκρασία T_b^0 στην περιοχή downstream είναι απλώς η αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας T_{ad} , που δίνεται από τη σχέση:

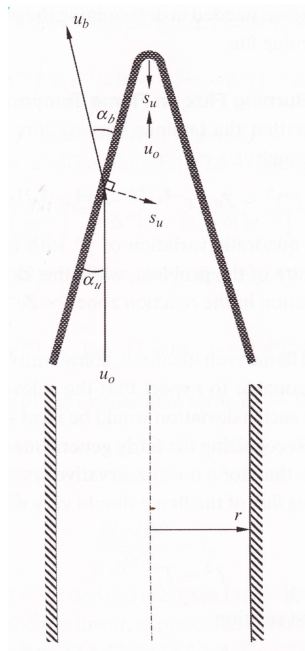
$$T_b^0 = T_{ad} = T_u + \frac{q_c Y_u}{c_p}, \quad (3.1.3)$$

3.2 Ορισμός των ταχυτήτων φλόγας

Λόγω της θεμελιώδους σημασίας της ταχύτητας καύσης μιας προαναμεμιγμένης φλόγας έχει μελετηθεί πολύ ο καθορισμός της. Μια μεγάλη δυσκολία στον καθορισμό της είναι πως μια επίπεδη, στατική και αδιαβατική φλόγα είναι σπάνιο να επιτευχθεί. Συνήθως, η ροή του άκαυστου μίγματος είναι ανομοιόμορφη και η φλόγα είτε διαδίδεται και/ή είναι καμπυλωτή. Γι' αυτό είναι χρήσιμο να μιλήσουμε για μία στιγμιαία, τοπική ταχύτητα φλόγας s_u , η οποία δεν είναι απαραίτητα και s_u^0 . Έτσι, για ένα απειροελάχιστο τμήμα της φλόγας μπορούμε να σχεδιάσουμε μια στιγμιαία γραμμή ροής όπως φαίνεται στο Σχ. 3 για μια φλόγα Bunsen[1].

Εδώ, το upstream άκαυτο μείγμα πλησιάζει το μέτωπο της φλόγας με ταχύτητα u_u και υπό γωνία a_u . Αφού διαπεράσει τη φλόγα, η ροή διαθλάται και το καμένο μείγμα απομακρύνεται από τη φλόγα με ταχύτητα u_b και υπό γωνία a_b . Επομένως, αν υποθέσουμε πως, στη διέλευση της φλόγας, η συνέχεια της ροής της μάζας ισχύει στην τυπική κατεύθυνση ενώ η συνέχεια της ταχύτητας ισχύει στην εφαπτόμενη, τότε η ταχύτητα της στρωτής φλόγας μπορεί να οριστεί ως η κάθετη συνιστώσα της u_u , με προσανατολισμό μακριά από τη φλόγα.

Άλλη μία δυσκολία στη μέτρηση της ταχύτητας της φλόγας είναι ο ορισμός του μετώπου της φλόγας και πώς μπορεί να προσδιοριστεί. Γεωμετρικά, μιας και η φλόγα έχει πεπερασμένο πάχος και δομή, γίνεται αρκετά ασαφής ο προσδιορισμός είτε του upstream ορίου της ζώνης προ-θέρμανσης για s_u , ή για το downstream όριο της ζώνης αντίδρασης για s_b . Αν η φλόγα είναι καμπυλωτή, τότε υπάρχει η πρόσθετη ασάφεια στον προσδιορισμό ενός τοπικού εφαπτόμενου επιπέδου για την εκτίμηση των ταχυτήτων ροής. Επίσης,



Σχήμα 3: Ορισμοί των upstream και downstream ταχυτήτων φλόγας ενός στιγμιαίου ημιεπίπεδου τμήματος φλόγας μίας φλόγας Bunsen

παρουσιάζεται ασάφεια και στην ειδική παράμετρο που επιλέγεται να συμβολίσει μια επιφάνεια φλόγας. Οι πιο προφανείς παράμετροι είναι η σταθερή θερμοκρασία και η πυκνότητα επιφανειών (density surfaces) [1]. Για την τελευταία, το πάχος και η δομή της φλόγας που καταγράφονται φωτογραφικά, εξαρτώνται επίσης από την οπτική μέθοδο που χρησιμοποιείται, είτε είναι σκιαγράφιση, φωτογράφιση Schlieren ή συμβολομετρία - όπως για παράδειγμα προτάθηκε από τους Gaydon και Wolfhard (1970). Επιφάνειες με σταθερή συγκέντρωση βασικών ριζών (π.χ, CH και OH), έχουν επίσης καθοριστεί να αντιπροσωπεύουν επιφάνειες φλόγας με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, χρησιμοποιώντας τη διαγνωστική με laser.

3.3 Flamelet

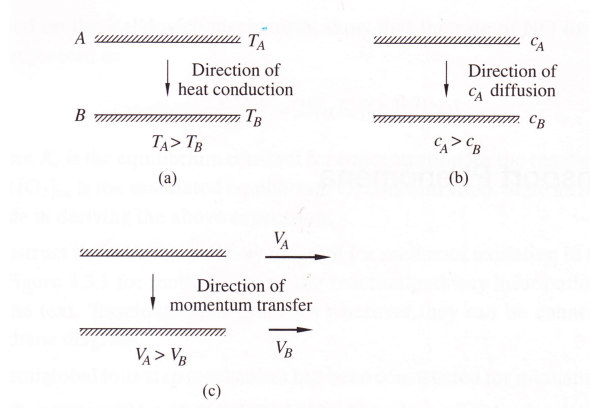
Ο όρος *flamelet* που συχνά αναφέρεται και ως “laminar flamelet”, είναι μία στρωτή φλόγα της οποίας η χημεία είναι αρκούντως γρήγορη και επιπλέον τοπικά και στιγμιαία υπάρχει μέσα σε μια τυρβώδη ροή. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η ιδιότητα που της αποδίδεται, η “αρκετά γρήγορη χημεία”. Έτσι, ενώ σε μια συγκεκριμένη θέση μέσα σε μία τυρβώδη ροή,

σε μια χρονική στιγμή μπορεί να υπάρξει flamelet, σε μια άλλη χρονική στιγμή στο ίδιο σημείο μπορεί να μην υπάρξει. Σαν συνέπεια των διακυμάνσεων της τυρβώδους ταχύτητας, τα flamelets υπόκεινται σε στρέψη και αναπτύσσουν καμπυλότητα. Σε γενικές γραμμές διακρίνουμε τα προαναμεμιγμένα flamelets και τα μη προαναμεμιγμένα flamelets, τα πρώτα ως στρωτές προαναμεμιγμένες φλόγες και τα τελευταία σαν στρωτές φλόγες διάχυσης. Η βασική διαφορά ανάμεσα σε προαναμεμιγμένα (premixed) και μη προαναμεμιγμένα (nonpremixed) flamelets είναι πως τα πρώτα διαδίδονται κάθετα στον εαυτό τους ενώ τα δεύτερα μένουν προσκολλημένα στην τοπική, στιγμιαία επιφάνεια του στοιχειομετρικού μίγματος.

4 Φαινόμενα Μεταφοράς

Όταν τα μόρια σε οποιαδήποτε περιοχή ενός υγρού μέσου έχουν πλεόνασμα ενέργειας, συγκέντρωσης ή ορμής, τέτοια που οι βαθμίδες (*gradients*) αυτών των ιδιοτήτων υπάρχουν στη γειτονιά αυτής της περιοχής, το σύστημα θα προσπαθήσει να επαναφέρει τη χωρική ομοιομορφία μεταφέροντας τη σχετική ιδιότητα στην κατεύθυνση της ελλιπούς περιοχής. Η μεταφορά συμβαίνει ακόμη και όταν απουσιάζει οποιαδήποτε μαζική κίνηση σε αυτή την κατεύθυνση.

Για να κατανοήσουμε καλύτερα τα παραπάνω, ας φανταστούμε μία ποσότητα στάσιμου αερίου ανάμεσα σε δύο παράλληλες πλάκες όπως στο Σχήμα 4 [1].



Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση διάχυσης (i) θερμότητας (ii) μάζας (iii) ορμής

Αν η πλάκα A ξαφνικά αυξήσει τη θερμοκρασία της σε $T_A > T_B$ τότε και η περιοχή περιμετρικά της πλάκας B θα θερμανθεί σύντομα. Έτσι, μπορεί να υπάρξει καθαρή μεταφορά θερμότητας από το A στο B παρά την απουσία μαζικής κίνησης υγρών. Ομοίως, αν αρχικά υπάρχει μια μεγάλη συγκέντρωση ενός είδους (*species*) στο A σε σχέση με το B, τότε τα μόριά του θα μετακινηθούν αργά από το A στο B, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4 (ii). Τελικά, αν η πλάκα A άρχισε να κινείται προς μία κατεύθυνση παράλληλη στον εαυτό της (Σχήμα 4 (iii)), τότε η B θα "αισθανόταν" την κίνηση και, αν δεν δεσμεύονταν από κάτι, θα έτεινε να παρασυρθεί. Σημειώνεται, πως στην τελευταία περίπτωση αν και υπάρχει μαζική ροή σε κατεύθυνση παράλληλα στις πλάκες, η μεταφορά συμβαίνει σε κατεύθυνση κάθετη στις πλάκες, εκεί που δεν υπάρχει κίνηση. Τα φαινόμενα που περιγράφηκαν είναι γνωστά αντιστοίχως σαν *θερμική αγωγιμότητα (heat conduction)*, *διάχυση μάζας (mass diffusion)* και *κινηματικό ιξώδες*. Ο βασικός φυσικός μηχανισμός υπεύθυνος για τη μεταφορά είναι

η αδιάκοπη σύγκρουση μεταξύ των μορίων του αερίου, που βρίσκονται σε τυχαία, συνεχή κίνηση.

5 Ιδιότητες Μεταφοράς και Θερμοδυναμικά Δεδομένα

Οι ιδιότητες μεταφοράς που απαιτούνται για την προσομοίωση στρωτών, χημικά αντιδρώσων ροών είναι το δυναμικό ιξώδες η του αέριου μίγματος, η θερμική αγωγιμότητα λ του αέριου μίγματος, και οι συντελεστές της συνήθους θερμικής διάχυσης D_i και D_i^T αντίστοιχα, $i = 1, \dots, N$. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα που απαιτούνται είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα σε σταθερή πίεση των καθαρών ειδών, c_{pi} , και οι ενθαλπίες των καθαρών ειδών:

$$h_i = h_i^0 + \int_{T^0}^T c_{pi} dT, \quad (5.0.1)$$

Η T^0 είναι μια καθορισμένη πρότυπη (σταθερή) θερμοκρασία αναφοράς και h_i^0 είναι η ενθαλπία σχηματισμού των ειδών (*species*) i σε θερμοκρασία T^0 και σε πρότυπη (σταθερή) πίεση. Η κοινώς αποδεκτή πρότυπη πίεση είναι μία ατμόσφαιρα, και σαν θερμοκρασία αναφοράς συνήθως επιλέγεται $T^0 = 298 \text{ K}$. Για πολλά χημικά είδη η h_i^0 μπορεί να βρεθεί μέσα από τους πίνακες JANAF.

Σε όλους τους τύπους, πλην των απλών, τα δυναμικά ιξώδη και οι θερμικές αγωγιμότητες των καθαρών ειδών είναι απαραίτητα για να εκτιμηθούν οι αντίστοιχες ιδιότητες του μίγματος. Ομοίως, αν απαιτείται μία σχετικά ρεαλιστική παράσταση των συντελεστών D_i , τότε θα χρειάζονται και οι δυαδικοί συντελεστές διάχυσης D_{ij} . Ωστόσο, για έναν αριθμό μελετών σε προβλήματα καύσης, ένας απλός τύπος των ιδιοτήτων διάχυσης και των θερμοδυναμικών δεδομένων είναι επαρκής. Συνήθως, τα απλά μοντέλα είναι επαρκή, αν οι καθολικές (*global*) αντιδράσεις ενός και δύο βημάτων, λαμβάνονται για να παραστήσουν τη χημεία της καύσης. Παρακάτω, θα μιλήσουμε για μια πιο λεπτομερή αποτύπωση ιδιοτήτων μεταφοράς και θερμοδυναμικών, που επαρκούν για λεπτομερείς είτε συστηματικά μειωμένους μηχανισμούς κινητικής στοιχειωδών αντιδράσεων.

5.1 Απλά Μοντέλα Ιδιοτήτων και Δεδομένων

Μια δημοφιλής και απλή προσέγγιση είναι να θεωρήσουμε σταθερές και ίσες θερμοχωρητικότητες (υπό σταθερή πίεση) για όλα τα είδη και το μίγμα, και σταθερές αλλά όχι ίσες ειδικές ενθαλπίες h_i , $i = 1, \dots, N$. Ένας συνεπής τρόπος να υπολογίσουμε τις αριθμητικές τιμές για τις σταθερές c_{pi} και h_i είναι (i) να επιλέξουμε ένα χημικό είδος i του οποίου η c_{pi} να θεωρείται αντιπροσωπευτική για κείνη του μίγματος και των άλλων ειδών, (ii) να

συμβολίσουμε την ειδική θερμοχωρητικότητα των ειδών με c_p , (iii) να επιλέξουμε θερμοκρασία, έστω T_f , που αναμένεται να είναι κοντά στη μέγιστη θερμοκρασία φλόγας και, iv) να υπολογίσουμε τα c_{pi} και h_i σύμφωνα με

$$c_{pi} = c_p(T_f) , \quad h_i = h_i^0 + c_{pi} (T_f - T^0) , \quad i = 1, \dots, N \quad (5.1.1)$$

Πιο κάτω, δίνονται οι τύποι υπολογισμού των εξαρτώμενων από τη θερμοκρασία c_{pi} και h_i .

Απλές σχέσεις μεταξύ των η , λ και του D μπορούν να εξαχθούν θεωρώντας σταθερούς, αλλά όχι απαραίτητα ίσους, τους αριθμούς Lewis για όλα τα είδη:

$$L_i = \frac{\lambda}{\rho c_p D_i} = constant , \quad i = 1, \dots, N \quad (5.1.2)$$

και ένας σταθερός αριθμός Prandtl,

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = constant \quad (5.1.3)$$

Για τον αριθμό Prandtl είναι καλύτερο να θεωρηθεί τιμή μεταξύ του 0.7 και της μονάδας. Οι αριθμοί Lewis συνήθως ποικίλουν στη φλόγα, ιδιαίτερα σε μη προαναμεμιγμένα συστήματα. Γι' αυτό, ελλείψει καλύτερων πληροφοριών για όλα τα είδη, θεωρούμε αριθμούς Lewis σταθερούς και ίσους με τη μονάδα. Πρόκειται για μια προσέγγιση συνεπή με τις άλλες απλοποιήσεις στα απλά μοντέλα μοριακής μεταφοράς και θερμοδυναμικών δεδομένων. Εναλλακτικά, στις προαναμεμιγμένες φλόγες, οι αριθμοί Lewis των ελαφρών ειδών H_2 και μπορούν να λάβουν την τιμή περίπου 0.25. Σε προαναμεμιγμένες φλόγες CO και φλόγες υδρογονάνθρακα με καύσιμα μέχρι το αιθάνιο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αριθμός Lewis για όλα τα είδη ίσος με μονάδα. Σε προαναμεμιγμένες φλόγες υδρογονάνθρακα με καύσιμα υψηλότερα του αιθανίου, θα χρειαστούν περισσότεροι του ενός αριθμοί Lewis για το μόριο του καυσίμου, για παράδειγμα $Le = 2$ για n-επτάνιο, και αριθμοί Lewis ίσοι με τη μονάδα για όλα τα άλλα είδη εκτός του H_2 και H . Μία επιπλέον εναλλακτική για τις προαναμεμιγμένες φλόγες είναι να εκτιμήσουμε τον αριθμό Lewis για i είδη (*species*), χρησιμοποιώντας σχέσεις όπως

$$L_i \approx 0.2 \sqrt{10^3 W_i} \quad (5.1.4)$$

όπου W_i είναι η μοριακή μάζα σε μονάδες kg/mol .

Αν στην Εξ. 5.1.2, L_i , c_p και λ είναι γνωστά, τότε η Εξ. 5.1.2 μπορεί να επιλυθεί για το γινόμενο ρD_i , το οποίο απαιτείται για να υπολογιστεί η τροποποιημένη Fickian ροή διάχυσης

$$j_i = -\rho D_i \frac{\nabla X_i}{X_i} \approx -\rho D_i \nabla Y_i \quad (5.1.5)$$

Στην Εξ. 5.1.5 γράφοντας την προσεγγιστική ισότητα παραβλέψαμε μεταβολές της μοριακής μάζας του αέριου μίγματος. Από την Εξ. 5.1.2, φαίνεται πως αν L_i , c_p και λ ληφθούν σαν σταθερές, τότε το γινόμενο ρD_i είναι σταθερό. Διαφορετικά, το λ μπορεί ληφθεί σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, π.χ.,

$$\frac{\lambda}{c_p} = \left(\frac{\lambda}{c_p} \right)_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^\omega \quad (5.1.6)$$

όπου T_0 είναι μια θερμοκρασία αναφοράς όπου ο δείκτης ω υποδηλώνει πως η αντίστοιχη ποσότητα πρέπει να εκτιμηθεί σε T_0 . Γενικά, οι κατάλληλες τιμές για τον εκθέτη ω που παρουσιάζονται στο δεξί μέρος της εξίσωσης Εξ. 5.1.6 κυμαίνονται μεταξύ 0.5 και 1. Με γνωστά τον αριθμό Prandtl και το λ/c_p , το λ δίνεται από την Εξ. 5.1.3. Αλλιώς, αντί καθορισμού του λ πρώτα και μετά του η , μπορεί να καθοριστεί πρώτα το η , από μια εμπειρική σχέση όπως αυτή του νόμου Sutherland, και μετά το λ/c_p μπορεί να δοθεί από την Εξ. 5.1.3.

5.2 Λεπτομερή Μοντέλα Ιδιοτήτων και Δεδομένων

Τα μοντέλα ιδιότητας και δεδομένων που περιγράφησαν, είναι αρκούτως ακριβή για την ανάπτυξη κώδικα ή για την ποσοτική περιγραφή και προσομοίωση συγκεκριμένων προβλημάτων καύσης. Παρόλα αυτά, απαιτούνται περισσότερο ρεαλιστικά μοντέλα αν επιδιώκουμε αριθμητικές προσομοιώσεις με στόχο μια βέβαιη πρόβλεψη δομών φλόγας και ροής, όπως για παράδειγμα, για μια επακόλουθη σύγκριση με εμπειρικά δεδομένα. Στην καύση, οι πρώτες ενιαίες προσεγγίσεις σε λεπτομερή μοντελοποίηση μοριακής μετακίνησης και θερμοδυναμικών δεδομένων, με ένα τρόπο κατάλληλο για εκτέλεση σε κώδικες υπολογιστών, ξεκίνησαν από τους Dixon-Lewis [51] και Warnatz [52]. Αυτές οι προσεγγίσεις λήφθησαν τροποποιήθηκαν, βελτιώθηκαν και συνοψίστηκαν από άλλους. Τα μοντέλα που παρουσιάζονται εδώ, είναι αυτά που δημοσιεύτηκαν από τα SANDIA National Laboratories [53].

5.2.1 Δυναμικό Ιξώδες

Τα δυναμικά ιξώδη καθαρών αερίων ειδών (*species*) i υπολογίζονται από [54]

$$\eta_i = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m_i k_B T}}{\pi \sigma_i^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (5.2.1)$$

όπου σ_i συμβολίζει τη διάμετρο σύγκρουσης *Lennard-Jones*, m_i τη μοριακή μάζα, και k_B είναι η σταθερά *Boltzmann*. Το ολοκλήρωμα της σύγκρουσης $\Omega^{(2,2)*}$ είναι μια γνωστή συνάρτηση της μειωμένης θερμοκρασίας T^* και της μειωμένης διπολικής ορμής δ^* . Και οι δύο ποσότητες T^* και δ^* περιλαμβάνουν ιδιότητες των ειδών που λαμβάνονται υπόψιν, και δίνονται από τις σχέσεις

$$T^* = T_i^* \equiv \frac{k_B T}{\epsilon_i} \quad (5.2.2)$$

και

$$\delta^* = \delta_i^* \equiv \frac{1}{2} \frac{\mu_i^2}{\epsilon_i \sigma_i^3} \quad (5.2.3)$$

Το μ_i είναι η διπολική ορμή των ειδών (*species*) i και ϵ_i είναι το *Lennard-Jones* δυναμικό. Το δυναμικό ιξώδες του μίγματος υπολογίζεται από τις αντίστοιχες ιδιότητες των καθαρών ειδών (*species*), σύμφωνα με την σχέση:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N X_i \eta_i + \frac{1}{\sum_{i=1}^N X_i / \eta_i} \right). \quad (5.2.4)$$

5.2.2 Θερμική Αγωγιμότητα

Η θερμική αγωγιμότητα ενός καθαρού είδους (*species*) i υπολογίζεται από την σχέση:

$$\lambda = \frac{\eta_i}{W_i} (f_{trans} c_{v,trans} + f_{rot} c_{v,rot} + f_{vib} c_{v,vib}), \quad (5.2.5)$$

όπου f_{trans} , f_{rot} και f_{vib} συμβολίζουν τους βαθμούς ελευθερίας μεταφοράς, περιστροφής και δόνησης των ειδών (*species*), και $c_{v,trans}$, $c_{v,rot}$ και $c_{v,vib}$ η αντίστοιχη συμμετοχή στη μοριακή θερμοχωρητικότητα σε σταθερό όγκο c_v των ειδών (*species*) i , $i = 1, \dots, N$. Για μονοατομικά είδη (*species*), δεν υπάρχει συμβολή περιστροφής και μεταφοράς στο c_v . Συγκεκριμένα, για μονοατομικά έχουμε $f_{trans} = 1/2$, και $f_{rot} = f_{vib} = 0$. Για γραμμικά και μη γραμμικά μόρια οι ατομικοί αριθμοί ελευθερίας δίνονται από τις σχέσεις:

$$f_{trans} = \frac{5}{2} \left(1 - \frac{2}{\pi} \frac{c_{v,rot}}{c_{v,trans}} \frac{A}{B} \right), \quad (5.2.6)$$

$$f_{rot} = \frac{\rho D_{ii}}{\eta_i} \left(1 + \frac{2A}{\pi B} \right) \quad (5.2.7)$$

και

$$f_{vib} = \frac{\rho D_{ii}}{\eta_i} \quad (5.2.8)$$

αντίστοιχα. Οι ποσότητες A και B ορίζονται ως

$$A = \frac{5}{2} - \frac{\rho D_{ii}}{\eta_i}, \quad (5.2.9)$$

$$B = z_{rot} + \frac{2}{\pi} \left(\frac{5}{3} \frac{c_{v,rot}}{R} + \frac{\rho D_{ii}}{\eta_i} \right) \quad (5.2.10)$$

όπου R είναι η ειδική σταθερά αερίων των ειδών (*species*) i . Για όλα τα είδη (*species*), το κομμάτι του c_v που οφείλεται στη μεταφορά δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{c_{v,trans}}{R} = \frac{3}{2} \quad (5.2.11)$$

Για ένα γραμμικό μόριο, η μοριακή θερμοχωρητικότητα σε σταθερό όγκο c_v και τα μέρη της μεταφοράς, περιστροφής και δόνησης, σχετίζονται ως ακολούθως:

$$\frac{c_{v,rot}}{c_{v,trans}} = \frac{2}{3}, \quad \frac{c_{v,rot}}{R} = 1, \quad \frac{c_v - c_{v,vib}}{R} = \frac{5}{2}. \quad (5.2.12)$$

Για ένα μη γραμμικό μόριο, οι αντίστοιχες σχέσεις είναι

$$\frac{c_{v,rot}}{c_{v,trans}} = 1, \quad \frac{c_{v,rot}}{R} = \frac{3}{2}, \quad \frac{c_v - c_{v,vib}}{R} = 3. \quad (5.2.13)$$

Η πυκνότητα ρ και ο συντελεστής “αυτο-διάχυσης” D_{ii} που εμφανίζονται στις παραπάνω εξισώσεις, υπολογίζονται από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων ενός και μόνου είδους (*species*):

$$\rho = \frac{p}{RT}, \quad (5.2.14)$$

και τη σχέση

$$D_{ii} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi k_B^3 T^3 / W_i}}{p \pi \sigma_i^2 \Omega^{(1.1)*}}. \quad (5.2.15)$$

Ο αριθμός περιστροφικής σύγκρουσης z_{rot} των ειδών (*species*) i , λαμβάνεται ως δεδομένη συνάρτηση της θερμοκρασίας T . Η θερμική αγωγιμότητα του αερίου μίγματος, υπολογίζεται από τις αντίστοιχες ιδιότητες των καθαρών ειδών (*species*) σύμφωνα με την σχέση:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N X_i \lambda_i + \frac{1}{\sum_{i=1}^N X_i / \lambda_i} \right). \quad (5.2.16)$$

5.2.3 Συντελεστής Διάχυσης

Συνήθης Διάχυση Οι δυαδικοί συντελεστές διάχυσης δίνονται από τη σχέση

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi k_B^3 T^3 / W_{ij}}}{p\pi\sigma_{ij}^2 \Omega^{(1,1)*}}. \quad (5.2.17)$$

Εδώ

$$W_{ij} = \frac{2W_i W_j}{W_i + W_j} \quad (5.2.18)$$

είναι η μειωμένη μοριακή μάζα για το ζεύγος των ειδών (i, j) , και σ_{ij} είναι η μέση διάμετρος σύγκρουσης. Το ολοκλήρωμα σύγκρουσης $\Omega^{(1,1)*}$ εξαρτάται από τη μειωμένη θερμοκρασία T_{ij}^* ,

$$T_{ij}^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{ij}} \quad (5.2.19)$$

που με τη σειρά της μπορεί να εξαρτηθεί από τις μειωμένες διπολικές ορμές και πολωσιμότητες των ειδών (*species*). Το ϵ_{ij} είναι ένα μέσο δυναμικό βάθος πηγαδιού *Lennard-Jones*. Υπολογίζοντας τις μέσες ποσότητες, δύο περιπτώσεις λαμβάνονται υπόψιν ανάλογα με το αν τα μόρια της σύγκρουσης είναι πολικά ή μη πολικά. Στην περίπτωση όπου και τα δύο είναι είτε πολικά ή μη πολικά, θεωρούμε:

$$\frac{\epsilon_{ij}}{k_B} = \sqrt{\frac{\epsilon_i}{k_B} \frac{\epsilon_j}{k_B}}, \quad (5.2.20)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j), \quad (5.2.21)$$

$$\mu_{ij} = \mu_i \mu_j. \quad (5.2.22)$$

Για την περίπτωση όπου ένα πολικό μόριο αλληλεπιδρά με ένα μη πολικό, θεωρούμε

$$\frac{\epsilon_{pn}}{k_B} = \xi^2 \sqrt{\frac{\epsilon_p}{k_B} \frac{\epsilon_n}{k_B}}, \quad (5.2.23)$$

$$\sigma_{pn} = \frac{1}{2\xi^6} (\sigma_p + \sigma_n), \quad (5.2.24)$$

$$\mu_{pn} = 0, \quad (5.2.25)$$

όπου

$$\xi = 1 + \frac{1}{4} \alpha_n^* m u_p^* \sqrt{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_n}}. \quad (5.2.26)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις α_n^* είναι η μειωμένη πολικότητα του μη πολικού μορίου και μ_p^* είναι η μειωμένη διπολική ορμή για το πολικό μόριο, δηλαδή:

$$\alpha_n^* = \frac{\alpha_n}{\sigma_n^3}, \quad \mu_p^* = \sqrt{\frac{\mu_p}{\epsilon_p \sigma_p^3}} \quad (5.2.27)$$

Οι μέσοι συντελεστές διάχυσης του μίγματος δίνονται ρητά σε σχέση με τους συντελεστές δυαδικής διάχυσης D_{ij} με τη σχέση

$$D_i = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^N X_j / D_{ij}} \quad (5.2.28)$$

Θερμική Διάχυση Ο συντελεστής θερμικής διάχυσης των ειδών (*species*) i λαμβάνεται ως

$$D_i^T = \frac{\Theta_i D_i}{X_i}, \quad (5.2.29)$$

όπου Θ_i είναι η αναλογία της θερμικής διάχυσης των ειδών (*species*) i , D_i είναι ο συντελεστής διάχυσης και X_i το γραμμομοριακό κλάσμα των ειδών (*species*) i , $i = 1, \dots, N$.

5.2.4 Θερμοχωρητικότητα, Ενθαλπία και Εντροπία

Για κάθε είδος (*species*) i , $i = 1, \dots, N$, πολυωνυμικές σχέσεις τύπου NASA χρησιμοποιούνται για να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, η μοριακή θερμοχωρητικότητα σε σταθερή πίεση δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{c_{pi}}{R^0} = \alpha_1 + \alpha_2 T + \alpha_3 T^2 + \alpha_4 T^3 + \alpha_5 T^4, \quad (5.2.30)$$

η μοριακή ενθαλπία δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{H_i}{R^0} = \alpha_6 + \alpha_1 T + \frac{\alpha_2}{2} T^2 + \frac{\alpha_3}{3} T^3 + \frac{\alpha_4}{4} T^4 + \frac{\alpha_5}{5} T^5 \quad (5.2.31)$$

και η μοριακή εντροπία από τη σχέση:

$$\frac{S_i}{R^0} = \alpha_7 + \alpha_1 \ln T + \alpha_2 T + \frac{\alpha_3}{2} T^2 + \frac{\alpha_4}{3} T^3 + \frac{\alpha_5}{4} T^4 \quad (5.2.32)$$

Υπάρχουν δύο ζεύγη των συντελεστών $\alpha_0 - \alpha_7$, ένα για τη διακύμανση της θερμοκρασίας μεταξύ $300K$ και $1000K$ και ένα για την κλίμακα από $1000K$ έως $5000K$. Οι μοριακές

ποσότητες c_{pi} , H_i και S_i συνδέονται με τις αντίστοιχες ποσότητες με βάση τη μάζα, μέσα από τις σχέσεις $c_{pi} = c_{pi}W_i$, $H_i = h_iW_i$ και $S_i = s_iW_i$, όπου W_i είναι η μοριακή μάζα των ειδών i . Η ειδική θερμοχωρητικότητα του μίγματος με βάση τη μάζα, η ενθαλπία και η εντροπία δίνονται από τις σχέσεις:

$$c_p = \sum_{i=1}^N Y_i c_{pi} \quad , \quad h = \sum_{i=1}^N Y_i h_i \quad , \quad s = \sum_{i=1}^N Y_i s_i \quad (5.2.33)$$

6 Συστηματική Μείωση (*Systematic Reduction*)

Ο διαδικασία *συστηματικής μείωσης* συχνά διενεργείται σε δύο επίπεδα προσέγγισης [1]. Ξεκινάμε με έναν λεπτομερή μηχανισμό που μπορεί να αποτελείται από δεκάδες έως και εκατοντάδες είδη (*species*) και εκατοντάδες έως και χιλιάδες στοιχειώδεις αντιδράσεις. Το μέγεθος αυτού του λεπτομερούς μηχανισμού αρχικά μειώνεται εξαλείφοντας τα είδη (*species*) και τις αντιδράσεις που έχουν αμελητέα επίδραση στα φαινόμενα ενδιαφέροντος, καταλήγοντας έτσι σε έναν απλοποιημένο (*skeletal*), όπως ονομάζεται, μηχανισμό. Η εξάλειψη αυτών των μερών μπορεί να εκτελεστεί είτε μέσα από την εμπειρία, που είναι μια απαιτητική και δύσκολη εργασία για έναν μεγάλο μηχανισμό, ή μέσα από μια συστηματική εκτίμηση των επιδράσεων διαφορετικών μεμονωμένων ειδών (*species*) και αντιδράσεων ως αποτέλεσμα συγκεκριμένων φαινομένων καύσης.

Πριν από 100 περίπου χρόνια, ο Bodenstein [5, 6] παρατήρησε ότι μερικές χημικές αντιδράσεις είναι τόσο γρήγορες που μερικά χημικά είδη στο σύστημα των αντιδράσεων είναι σε ημισταθερή κατάσταση (*quasi-steady state*). Συγκρίνοντας τις *χρονοκλίμακες* (*time scales*) των χημικών αντιδράσεων με τις αντίστοιχες φυσικές (χρόνοι μίξης, μοριακής μεταφοράς, χρόνος παραμονής) κάποιος μπορεί να παρατηρήσει ότι οι *χρονοκλίμακες* (*time scales*) εκτείνονται σε ένα μεγαλύτερο εύρος [7] και καθώς μόνο χρονοκλίμακες ίδιας τάξης συζεύγονται, οι γρήγορες μπορούν να αποσυζευχθούν από τις υπόλοιπες θεωρώντας ότι είναι σε σταθερή κατάσταση (*steady state*) και ταυτόχρονα θεωρώντας ότι οι αργές είναι “παγωμένες” (*frozen*). Πάνω στην ιδέα του Bodenstein έχουν βασιστεί πολλές προσπάθειες προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης απλοποιημένων περιγραφών πάνω σε συστήματα χημικών αντιδράσεων [57]. Γενικά, θα λέγαμε ότι μπορούμε να διακρίνουμε δύο (2) τρόπους απλοποίησης. Ο ένας είναι να χρησιμοποιήσουμε την γνώση μας για το αντιδρών σύστημα, δηλαδή το ποια είδη είναι σε *ημι-σταθερή κατάσταση* (*quasi-steady state*) ή ποιες αντιδράσεις είναι σε *μερική ισορροπία*. Ο άλλος είναι να εξάγουμε τις παραπάνω πληροφορίες από τον λεπτομερή μηχανισμό μέσω μαθηματικών μεθόδων. Οι παραδοσιακές μεθοδολογίες για την απλοποίηση μηχανισμών χημικής κινητικής περιλαμβάνουν τη χρήση της προσέγγισης *ημι-σταθερής κατάστασης* (*Quasi Steady-State Approximation, QSSA*) ή/και την *προσέγγιση μερικής ισορροπίας* (*Partial Equilibrium Approximation, PEA*) [1, 8, 9].

6.1 Προσέγγιση Ημι-Σταθερής Κατάστασης (Quasi Steady-State Approximation - QSSA)

Κατά τη διάρκεια των χημικών αντιδράσεων που καθορίζουν την μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα, δημιουργούνται πολλές φορές ενδιάμεσα (*intermediate*) είδη (*species*). Κάποια από αυτά τα ενδιάμεσα είδη παίζουν σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη του συστήματος των χημικών αντιδράσεων καθώς αποτελούν σύνδεσμοι μεταξύ των αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις στις οποίες αυτά τα ενδιάμεσα (*intermediate*) είδη (*species*) συμμετέχουν συχνά εξελίσσονται με ραγδαίους ρυθμούς, αν και οι συγκεντρώσεις αυτών των ενδιάμεσων και συνεπώς οι καθαροί ρυθμοί μεταβολής τους είναι αρκετά χαμηλές. Με άλλα λόγια, η κατανάλωση και η δημιουργία των ενδιάμεσων συμβαίνουν με ραγδαίους αλλά σχεδόν ίδιους ρυθμούς έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις τους να θεωρούνται ότι παραμένουν σταθερές [1]. Έτσι, εάν υποθέσουμε ότι i είναι ένα τέτοιο ενδιάμεσο και εκφράσουμε το ρυθμό αντίδρασης μέσω της εξίσωσης:

$$\hat{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt} = \hat{\omega}_i^+ - \hat{\omega}_i^-, \quad (6.1.1)$$

όπου $\hat{\omega}_i^+$ και $\hat{\omega}_i^-$ εκφράζουν τους ρυθμούς παραγωγής και αποδόμησης αντίστοιχα όλων των αντιδράσεων,

τότε η Προσέγγιση Ημι-Σταθερής Κατάστασης (QSSA) υποθέτει ότι:

$$\left| \frac{dc_i}{dt} \right| \ll (\hat{\omega}_i^+, \hat{\omega}_i^-), \quad (6.1.2)$$

τέτοιο ώστε

$$\hat{\omega}_i^+ = \hat{\omega}_i^-. \quad (6.1.3)$$

Αυτή η προσέγγιση με αυτό τον τρόπο μειώνει την επίλυση μίας διαφορικής εξίσωσης σε μία αλγεβρική. Η αλγεβρική έκφραση, ωστόσο, που εξάγεται από την Εξ. (6.1.3) μπορεί να περιέχει έμμεσα τη συγκέντρωση c_i . Συνεπώς, ο καθορισμός της συγκέντρωσης μπορεί να περιλαμβάνει αλγεβρικές επαναλήψεις (*iterations*), οι οποίες μπορεί να είναι εξίσου δαπανηρές υπολογιστικά, ειδικά όταν δεν επιτυγχάνεται εύκολα η σύγκλιση (*convergence*). Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι η Προσέγγιση Ημι-Σταθερής Κατάστασης (QSSA) δεν υπονοεί ότι $\frac{dc_i}{dt} = 0$, αλλά ότι τα μεγέθη των $\hat{\omega}_i^+$ και $\hat{\omega}_i^-$ είναι αρκετά μεγάλα σε σχέση

με το $\frac{dc_i}{dt}$. Επιπλέον, ο προσδιορισμός των ενδιάμεσων στα οποία έχει εφαρμογή η Προσέγγιση Ημ-Σταθερής Κατάστασης (QSSA) δεν είναι πάντα προφανής. Η προσέγγιση επίσης μπορεί να ισχύει περιορισμένα, είτε χωρικά είτε κατά τη διάρκεια μίας μεταβατικής διαδικασίας. Έτσι, είναι απαραίτητος ο έλεγχος της εγκυρότητας της προσέγγισης χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα από την προσεγγιστική λύση [1].

6.2 Προσέγγιση Μερικής Ισορροπίας (Partial Equilibrium Approximation – PEA)

Η προσέγγιση μερικής ισορροπίας (PEA) υποθέτει ότι οι ρυθμοί παραγωγής και αποδόμησης μιας αντίδρασης k είναι πολύ μεγαλύτεροι από τον καθαρό ρυθμό αντίδρασης ω_k έτσι ώστε μπορούμε να θέσουμε $\omega_k \approx 0$. Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι ο καθαρός ρυθμός αντίδρασης ω_k είναι μικρός μόνο σε σχέση με τους ρυθμούς παραγωγής και αποδόμησης. Δεν είναι απαραίτητα μικρός όταν συγκρίνεται με το ρυθμό μεταβολής $\hat{\omega}_i$ της συγκέντρωσης ενός είδους [1]. Έτσι, ενώ η σχέση:

$$k_{k,f} \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_{i,k}^r} \simeq k_{k,b} \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_{i,k}^p} \quad (6.2.1)$$

όπου $k_{k,f}$, $k_{k,b}$ η ειδικές σταθερές ρυθμού αντίδρασης και c_i η μοριακή συγκέντρωση του είδους i και οι δείκτες f και b υποδηλώνουν την κατεύθυνση της αντίδρασης (forward και backward), προέρχεται εάν θέσουμε $\omega_k = 0$, δεν υπονοείται ότι το ω_k είναι απαραίτητα μικρό στην εξίσωση:

$$\hat{\omega}_i = \sum_{k=1}^K (\nu_{i,k}^p - \nu_{i,k}^r) \omega_k \quad (6.2.2)$$

6.3 Σχόλια πάνω στις προσεγγίσεις QSSA και PEA

Οι προσεγγίσεις QSSA και PEA είναι συστηματικές μειώσεις ενός σύνθετου χημικού συστήματος σε ένα απλούστερο το οποίο περιέχει λιγότερες αντιδράσεις και μη σταθερά (*unsteady*) είδη. Τα τελικά αποτελέσματα, φυσικά, εξαρτώνται από τις κινητικές σταθερές των αρχικών στοιχειωδών αντιδράσεων. Η έσχατη περίπτωση μίας τέτοιας μείωσης θα ήταν ένας μηχανισμός με μία μόνο αντίδραση, η οποία σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται καθολική (*global*) αντίδραση. Έτσι, βασιζόμενοι στον απλοποιημένο *skeletal* μηχανισμό

και εφαρμόζοντας στη συνέχεια QSSA σε συγκεκριμένα είδη και PEA σε συγκεκριμένες αντιδράσεις, καταλήγουμε στον τελικό μειωμένο μηχανισμό με έναν ελάχιστο αριθμό εξισώσεων προς επίλυση. Οι μεμονωμένες αντιδράσεις στο μειωμένο μηχανισμό είναι τώρα συγκεντρωμένες, με τους αντίστοιχους ρυθμούς αντίδρασης να εξαρτώνται από εκείνους των στοιχειωδών που απαρτίζουν τον απλοποιημένο (*skeletal*) μηχανισμό [1]. Προφανώς, ο μειωμένος μηχανισμός θα μπορούσε αυθαίρετα να καταστεί μικρός σε μια συνολική αντίδραση ενός βήματος, μιας και αρκετά είδη (*species*) έχουν μπει σε ημι-σταθερή κατάσταση και αρκετές αντιδράσεις θεωρούνται πως βρίσκονται σε μερική ισορροπία. Αυτό βέβαια θα ήταν εις βάρος της πιστότητας του μηχανισμού. Η ακρίβεια του απλοποιημένου (*skeletal*) μηχανισμού πρέπει να εκτιμάται μετά από σύγκριση των υπολογισμένων αποτελεσμάτων με εκείνα του λεπτομερούς μηχανισμού, και αντίστοιχα η ακρίβεια του μειωμένου μηχανισμού εκτιμάται με τη σύγκριση των δικών του υπολογισμών με εκείνα του απλοποιημένου (*skeletal*). Είναι σημαντικό να διατηρείται και να επιβεβαιώνεται η περιεκτικότητα σε κάθε επίπεδο της μείωσης.

6.4 Μηχανισμοί Καθολικοί (*Global*) και Τοπικοί (*Local*)

Εφόσον, οι μηχανισμοί, της ανωτέρω παραγράφου, είναι έγκυροι σε όλη την υπολογιστική περιοχή, είναι *καθολικού* χαρακτήρα (*global*). Ένας πιο πρόσφατος τύπος μειωμένου μηχανισμού αποτελείται από στοιχειομετρικούς συντελεστές - συντελεστές στις εκφράσεις των ρυθμών - που μεταβάλλονται στο χρόνο ή στο χώρο και πιθανώς στον αριθμό των βημάτων. Τέτοιοι μηχανισμοί μπορούν να χαρακτηριστούν ως “*τοπικοί*” (*local*) [10] και δημιουργούνται με τις μεθόδους *Computational Singular Perturbation* [11, 12, 13, 14, 15], *Intrinsic Low-Dimensional Manifolds* [16, 17, 18, 19, 20] και *Invariant Manifolds* [21, 22] που θα δούμε παρακάτω. Οι τοπικοί (*local*) μηχανισμοί είναι πιο ακριβείς από τους καθολικούς (*global*) [23, 24]. Όμως, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων γίνεται εις βάρος των πολυάριθμων υπολογισμών. Όταν η αποδοτικότητα είναι πιο επιθυμητή από την ακρίβεια, πρέπει να προτιμώνται οι καθολικοί (*global*) μηχανισμοί.

Όταν δίνεται ένας λεπτομερής μηχανισμός, η δημιουργία καθολικών (*global*) μειωμένων μηχανισμών βασίζεται στην εισαγωγή QSSA και/ή PEA [25]. Τέτοιες προσεγγίσεις είναι έγκυρες όταν οι γρήγορες χρονοκλίμακες «εξαντληθούν». Ένας καθολικός (*global*) μειωμένος μηχανισμός όπου μόνο ένας μικρός αριθμός των ειδών (*species*) εμφανίζεται στη

στοιχειομετρία των βημάτων του, μπορεί να δημιουργηθεί μόνον με τη χρήση QSSA. Αυτό δεν ισχύει πάντα, όταν περιλαμβάνονται και PEA [23]. Σε κάθε περίπτωση, σε έναν μειωμένο μηχανισμό το mass fraction των ειδών (*species*) που εμφανίζονται στη στοιχειομετρία του καθολικού (*global*) μηχανισμού (δηλ κύρια είδη (*major species*)), υπολογίζονται από τις κατάλληλες διαφορικές εξισώσεις διατήρησης, ενώ τα εναπομείναντα είδη (δηλ δευτερεύοντα (*minor*) ή σταθερής κατάστασης (*steady state*)) που απαιτούνται για να λογαριαστούν οι καθολικοί (*global*) ρυθμοί, υπολογίζονται από τις σταθερής κατάστασης (*steady state*) ή μερικής ισορροπίας (*partial equilibrium*) σχέσεις. Η δημιουργία ενός μειωμένου καθολικού (*global*) μηχανισμού ξεκινά με τον προσδιορισμό ενός λεπτομερούς μηχανισμού, τις συνθήκες λειτουργίας (τύπος φλόγας, αρχική σύνθεση του μίγματος, αρχική θερμοκρασία κτλ) και τον επιθυμητό αριθμό βημάτων-αντιδράσεων (*steps*). Στη συνέχεια, αναγνωρίζονται τα σταθερής κατάστασης *steady state* είδη (*species*) και οι γρήγορες (ταχείες) αντιδράσεις.

Εάν ο λεπτομερής μηχανισμός περιλαμβάνει είδη (*species*) και στοιχεία, και ο καθολικός (*global*) μηχανισμός θέλουμε να αποτελείται από S βήματα (*steps*), τότε “σταθερής κατάστασης (*steady state*)” είδη (*species*) και γρήγορες στοιχειώδεις αντιδράσεις πρέπει να αναγνωριστούν, όπου $M = N - E - S$. Σύμφωνα με τα παραπάνω, μειωμένοι μηχανισμοί μπορούν να δημιουργηθούν με έναν αριθμητικό αλγόριθμο ο οποίος να περιλαμβάνει απλές γραμμικές πράξεις άλγεβρας [23, 26, 27]. Το τελικό βήμα στη δημιουργία αυτών των μηχανισμών είναι η *απλοποίηση* (*truncation*) των εκφράσεων για τις σταθερής κατάστασης (*steady state*) ή μερικής ισορροπίας (*partial equilibrium*) σχέσεις των καθολικών (*global*) ρυθμών, έτσι ώστε ο μηχανισμός να καταλήγει σε γρηγορότερους υπολογισμούς [28, 29] και πιο ακριβή αποτελέσματα [30, 31].

Συνοπτικά, τα βασικά βήματα για την περάτωση της παραπάνω διαδικασίας για τη δημιουργία καθολικού (*global*) μηχανισμού είναι [10]: I) ο καθορισμός του αριθμού των καθολικών (*global*) βημάτων-αντιδράσεων (*steps*), II) η αναγνώριση των “σταθερής κατάστασης (*steady state*)” ειδών (*species*) και των γρήγορων στοιχειωδών αντιδράσεων, και III) η απλοποίηση (*truncation*). Στόχος του μειωμένου καθολικού (*global*) μηχανισμού είναι η αποδεκτή ακρίβεια των αποτελεσμάτων με το μικρότερο αριθμό βημάτων-αντιδράσεων (*steps*) S . Γενικά, ο αριθμός S καθορίζεται πειραματικά και δοκιμαστικά ή σε σχέση με τον αριθμό των ειδών (*species*) που πιθανότερα ταιριάζουν στο προφίλ των σταθερής κατάστασης (*steady state*).

7 Αλγόριθμοι Μείωσης

Ας θεωρήσουμε έναν λεπτομερή μηχανισμό που αποτελείται από K αντιδράσεις, N είδη (*species*) και E στοιχεία [7]. Θεωρώντας ένα ομογενές και ισοθερμικό μίγμα, οι θεμελιώδεις εξισώσεις για τη συγκέντρωση των ειδών (*species*) μπορούν να απότυπωθούν ως:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{S}\mathbf{R}(\mathbf{y}) = \mathbf{S}_1 R^1 + \mathbf{S}_2 R^2 + \dots + \mathbf{S}_K R^K = \mathbf{g}(\mathbf{y}) \quad (7.0.1)$$

όπου y είναι ένα N -διάστατο άνυσμα των συγκεντρώσεων, S είναι ο $(N \times K)$ -διάστατος πίνακας των N -διάστατων στοιχειομετρικών ανυσμάτων S_i , και R είναι το K -διάστατο άνυσμα των ρυθμών αντιδράσεως R^i :

$$\mathbf{S} = [\mathbf{S}_1 \ \mathbf{S}_2 \ \dots \ \mathbf{S}_K] \quad \mathbf{R} = \begin{bmatrix} R^1 \\ \vdots \\ R^K \end{bmatrix} \quad (7.0.2)$$

Ας υποθέσουμε πως για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα υπάρχουν αποσβενόμενες γρήγορες χρονοκλίμακες, οι οποίες είναι πιο γρήγορες από τις εναπομείναντες χρονοκλίμακες που τοπικά χαρακτηρίζουν την εξέλιξη του συστήματος. Ας μετρήσουμε αυτό το κενό των χρονοκλιμάκων με την αναλογία της πιο αργής από τις γρήγορες χρονοκλίμακες προς τη γρηγορότερη από τις αργές: $\epsilon = \tau_M / \tau_{M+1}$. Ας εισάγουμε επίσης τα N -διάστατα διανύσματα βάσης \mathbf{a}_i :

$$\mathbf{a}_M = [\mathbf{a}_1 \ \dots \ \mathbf{a}_M] \quad \mathbf{a}_S = [\mathbf{a}_{M+1} \ \dots \ \mathbf{a}_{N-M-E}] \quad \mathbf{a}_C = [\mathbf{a}_{N-M-E+1} \ \dots \ \mathbf{a}_N] \quad (7.0.3)$$

με βάση τα οποία η 7.0.2 αποτυπώνεται ως:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{a}_M \mathbf{f}^M + \mathbf{a}_S \mathbf{f}^S + \mathbf{a}_C \mathbf{f}^C \quad (7.0.4)$$

όπου $\mathbf{b}^i \cdot \mathbf{a}_j = \delta_j^i$ είναι τα ορθοκανονικά διανύσματα βάσης και:

$$\mathbf{f}^M = \mathbf{b}^M \mathbf{g}(\mathbf{y}) \quad \mathbf{f}^S = \mathbf{b}^S \mathbf{g}(\mathbf{y}) \quad \mathbf{f}^C = \mathbf{b}^C \mathbf{g}(\mathbf{y}) \quad (7.0.5)$$

$$\mathbf{b}^M = \begin{bmatrix} \mathbf{b}^1 \\ \vdots \\ \mathbf{b}^M \end{bmatrix} \quad \mathbf{b}^S = \begin{bmatrix} \mathbf{b}^{M+1} \\ \vdots \\ \mathbf{b}^{N-M-E} \end{bmatrix} \quad \mathbf{b}^C = \begin{bmatrix} \mathbf{b}^{N-M-E+1} \\ \vdots \\ \mathbf{b}^N \end{bmatrix} \quad (7.0.6)$$

Τα στοιχεία των ανυσμάτων \mathbf{f}_M , \mathbf{f}_S και \mathbf{f}_C είναι τα μεγέθη της προβολής του ανυσματικού πεδίου $\mathbf{g}(\mathbf{y})$ κατά μήκος των κατευθύνσεων των ανυσμάτων των \mathbf{a}_M , \mathbf{a}_S και \mathbf{a}_C αντίστοιχα. Ας υποθέσουμε πως τα ανύσματα του \mathbf{a}_M και τα ορθοκανονικά τους ανύσματα \mathbf{b}_i ($i = 1, M$) ορίζουν τον υποχώρο όπου δρουν οι γρήγορες χρονοκλίμακες. Οπότε, όταν αυτές οι χρονοκλίμακες εξαντληθούν:

$$\mathbf{f}^M = \mathbf{b}^M \mathbf{S} \mathbf{R} \approx 0 \quad (7.0.7)$$

όπου το σύμβολο " \approx " υποδηλώνει την πιθανότητα τα διανύσματα βάσης του \mathbf{a}_M και τα αντίστοιχα ορθοκανονικά ανύσματα να δίνουν μια προσέγγιση μόνο από τον γρήγορο υποχώρο. Επιπλέον, ας δεχθούμε πως τα ανύσματα βάσης στο \mathbf{a}_C ορίζουν τον υποχώρο όπου οι νόμοι διατήρησης δρουν (δηλ., η διατήρηση των στοιχείων σε μια στοιχειώδη αντίδραση), ώστε $\mathbf{f}^C \equiv 0$. Έτσι, όταν οι γρήγορες χρονοκλίμακες εξαντλούνται, η εξίσωση της εξέλιξης 7.0.4 μειώνεται σε:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} \approx \mathbf{a}_S \mathbf{f}^S = [\mathbf{I} - \mathbf{a}_M \mathbf{b}^M] \mathbf{g}(\mathbf{y}) \quad (7.0.8)$$

όπου \mathbf{I} είναι ο μοναδιαίος πίνακας.

Αυτό το μειωμένο σύστημα είναι ελεύθερο από γρήγορες χρονοκλίμακες και είναι έγκυρο μέσα στους περιορισμούς που τίθενται από την Εξ. 7.0.7, που ορίζει την *αργή πολλαπλότητα* (*slow manifold*). Οι περισσότεροι αλγόριθμοι για τη δημιουργία της *πολλαπλότητας* και του μειωμένου συστήματος δίνουν αποτελέσματα με την μορφή των Εξ. 7.0.7 και 7.0.8, δηλαδή άμεσα ή έμμεσα, παράγουν ένα σύστημα συντεταγμένων για το διανυσματικό πεδίο $\mathbf{g}(\mathbf{y})$, απ' όπου το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων μειώνεται σε κανονικό (normal form).

7.1 Αλγόριθμος των Fraser και Roussel

Η επαναληπτική διαδικασία για τον ορισμό της αργής πολλαπλότητας των Fraser και Roussel μέσα από την αμετάβλητη εξίσωση [32], μπορεί να δοθεί στη μορφή της Εξ. 7.0.5. Επίσης, αυτή η επαναληπτική διαδικασία μπορεί να αναπτυχθεί για να δώσει το μειωμένο μοντέλο [33]. Τόσο η πολλαπλότητα όσο και το μειωμένο μοντέλο μπορούν να δώσουν ακρίβεια οποιασδήποτε τάξης, αφού η επαναληπτική διαδικασία παράγει, όρο με όρο, το ασυμπτωτικό ανάπτυγμα της αργής πολλαπλότητας δοσμένο μέσα από τη θεωρία *Geometric Singular Perturbation* [33, 34].

7.2 Μέθοδος Computational Singular Perturbation (CSP)

Η CSP μέθοδος [11, 12, 13] αρχικά αναπτύχθηκε για την επίλυση και ανάλυση δύσκαμπτων συνήθων διαφορικών εξισώσεων και στη συνέχεια επεκτάθηκε και στη χρήση δύσκαμπτων μερικών διαφορικών εξισώσεων όπου η δυσκαμψία προκαλείται από έναν πηγαιό όρο (*source term*) [15]. Μέχρι τώρα η μέθοδος έχει εφαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα προβλημάτων καύσης. Εδώ θα παρουσιαστεί μία περίληψη της μεθόδου με σκοπό να τονιστούν τα μέρη της μεθόδου που ενσωματώνονται στον αλγόριθμο για την κατασκευή μειωμένων καθολικών μηχανισμών που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Η γενική μορφή της εξίσωσης διατήρησης των ειδών είναι:

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial t} = \mathbf{L}(\mathbf{y}) + \mathbf{g}(\mathbf{y}) \quad (7.2.1)$$

$$= \mathbf{L}(\mathbf{y}) + \mathbf{W}[\mathbf{S}_1 R^1(\mathbf{y}) + \dots + \mathbf{S}_K R^K(\mathbf{y})] \quad (7.2.2)$$

$$= \mathbf{L}(\mathbf{y}) + \mathbf{W}\mathbf{S}\mathbf{R}(\mathbf{y}) \quad (7.2.3)$$

όπου \mathbf{y} N -διάστατο διάνυσμα κλασμάτων μαζών των ειδών, \mathbf{L} είναι ένας χωρικός διαφορικός τελεστής (συναγωγή - διάχυση), \mathbf{g} μη γραμμική συνάρτηση χημικής κινητικής, \mathbf{W} ένας $N \times N$ διαγώνιος πίνακας των μοριακών βαρών διαιρεμένα με τη συνολική μαζική πυκνότητα. Όπως υποδεικνύεται από την εξίσωση 7.2.2, υποθέτουμε επίσης ότι ο λεπτομερής μηχανισμός περιλαμβάνει N είδη και K στοιχειώδη βήματα που αναπαριστώνται από τα στοιχειομετρικά διανύσματα \mathbf{S}_i και τους ρυθμούς αντίδρασης R^i . Υποθέτουμε επίσης ότι τα N είδη σχηματίζονται από E στοιχεία. Στην εξίσωση 7.2.3 οι στήλες του $N \times K$ πίνακα \mathbf{S} είναι τα K στοιχειομετρικά διανύσματα \mathbf{S}_i και τα K στοιχεία του διανύσματος \mathbf{R} είναι οι K στοιχειώδεις ρυθμοί R^i . Σε κάθε σημείο στο χώρο και στο χρόνο η CSP παρέχει 2 σετ N -διάστατων διανυσμάτων \mathbf{a}_i που ορίζουν τον αργό και γρήγορο υποχώρο του \mathbf{y} :

$$\mathbf{a}_r = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_M] \quad \mathbf{a}_s = [\mathbf{a}_{M+1}, \mathbf{a}_{M+2}, \dots, \mathbf{a}_N] \quad (7.2.4)$$

όπου M ο αριθμός των χρονοκλιμάκων που είναι γρηγορότερες από τις κυρίαρχες από τις τοπικά κυρίαρχες και ποικίλει από 0 έως $N - 1$. Με βάση αυτά τα διανύσματα η 7.2.1 μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial t} = \mathbf{a}_r \mathbf{h}^r + \mathbf{a}_s \mathbf{h}^s \quad (7.2.5)$$

όπου

$$\mathbf{h}^r = \mathbf{b}^r(\mathbf{L} + \mathbf{g}) \quad \mathbf{h}^s = \mathbf{b}^s(\mathbf{L} + \mathbf{g}) \quad (7.2.6)$$

και τα N διανύσματα στα \mathbf{b}^r και \mathbf{b}^s σχηματίζουν τη δυική βάση. Αυτά τα διανύσματα παράγονται από τις σχέσεις:

$$\mathbf{a}_r = \mathbf{J}\mathbf{a}_{or}\tau_{or}^{or} \quad (7.2.7)$$

$$\mathbf{b}^s = \mathbf{b}^{os}[\mathbf{I} - \mathbf{a}_r\mathbf{b}^{or}] \quad (7.2.8)$$

$$\mathbf{b}^r = \tau_r^{or}\mathbf{b}^{or}\mathbf{J} \quad (7.2.9)$$

$$\mathbf{a}_s = [\mathbf{I} - \mathbf{a}_r\mathbf{b}^r]\mathbf{a}_{os} \quad (7.2.10)$$

όπου

$$\tau_{or}^{or} = (\mathbf{b}^{or}\mathbf{J}\mathbf{a}_{or})^{-1} \quad \tau_r^{or} = (\mathbf{b}^{or}\mathbf{J}\mathbf{a}_r)^{-1} \quad (7.2.11)$$

και \mathbf{J} η Ιακωβιανή του όρου \mathbf{g} και τα διανύσματα στα \mathbf{a}_{or} και \mathbf{a}_{os} (και η δυικές βάσεις \mathbf{b}^{or} και \mathbf{b}^{os}) είναι κάποιες κατάλληλες αρχικές εκτιμήσεις. Σημειώνεται ότι εάν τα δεξιά και αριστερά ιδιοδιανύσματα της \mathbf{J} επιλέγονται για τα διανύσματα στα $(\mathbf{a}_{or}, \mathbf{a}_{os})$ και $\mathbf{b}^{or}, \mathbf{b}^{os}$ αντίστοιχα, τα διανύσματα στα $(\mathbf{a}_r, \mathbf{a}_s)$ και $(\mathbf{b}^r, \mathbf{b}^s)$ είναι επίσης τα δεξιά και αριστερά ιδιοδιανύσματα της \mathbf{J} . Τα διανύσματα βάσης που παράγονται από τη CSP εγγυώνται ότι τα M γρήγορα εύρη στο \mathbf{h}^r είναι αμελητέα, δηλαδή:

$$\mathbf{h}^i = \mathbf{b}^i \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{g}) \approx 0 \quad i = 1, \dots, M \quad (7.2.12)$$

Το βαθμωτό μέγεθος M καθορίζεται από τον αριθμό των πλατών των \mathbf{h}^i που ικανοποιούν την ανισότητα:

$$|\mathbf{a}_r\mathbf{h}^r| \Delta t_{M+1} < c_1|\mathbf{y}| + \mathbf{y}_{cut} \quad (7.2.13)$$

όπου "!" υποδηλώνει τις απόλυτες τιμές των στοιχείων σε ένα διάνυσμα, Δt_{M+1} είναι ένα κλάσμα της χρονοκλίμακας σε σχέση με το $(M + 1)$ πλάτος, c_1 είναι ένας θετικός αριθμός

μικρότερος της μονάδας και \mathbf{y}_{cut} είναι ένα διάνυσμα του οποίου τα στοιχεία είναι θετικοί και κατ' απόλυτη τιμή μικρότεροι από το \mathbf{y} .

Όταν η ακαμψία της εξίσωσης 7.2.1 οφείλεται στον όρο \mathbf{g} , τότε ο όρος $\mathbf{b}^i \cdot L$ δεν επηρεάζει πολύ τις απλοποιήσεις της εξίσωσης 7.2.12. Γι' αυτό η εξίσωση 7.2.12 μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω:

$$\mathbf{h}^i \approx (\mathbf{b}^i \cdot \mathbf{WS}_1)R^1 + (\mathbf{b}^i \cdot \mathbf{WS}_2)R^2 + \dots + (\mathbf{b}^i \cdot \mathbf{WS}_K)R^K \approx 0 \quad (7.2.14)$$

όπου $i = 1, \dots, M$. Οι εξισώσεις 7.2.14 είναι ισοδύναμες με τις συμβατικές σχέσεις σταθερής κατάστασης και σχηματίζουν μία πολλαπλότητα πάνω στην οποία κινείται η τροχιά. Καθώς ο όρος $\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{h}^r$ είναι ασήμαντος, η τροχιά κινείται πάνω στην πολλαπλότητα με τις αργές χρονοκλίμακες σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial t} \approx \mathbf{a}_s \mathbf{h}^s \quad (7.2.15)$$

Αναπτύσσοντας το δεξί μέρος της 7.2.15 έχουμε:

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial t} \approx \mathbf{a}_s \mathbf{b}^s \mathbf{L} + \mathbf{a}_s \mathbf{b}^s \mathbf{g} \quad (7.2.16)$$

Η εξίσωση 7.2.16 μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω λαμβάνοντας υπόψη ότι το σετ των $N - M$ διανυσμάτων στα \mathbf{a}_s και \mathbf{b}^s περιέχουν E σταθερά διανύσματα που εκφράζουν τη διατήρηση των στοιχείων στις στοιχειώδεις αντιδράσεις. Ορίζοντας το σετ των διανυσμάτων:

$$\mathbf{a}_s = [\hat{\mathbf{a}}_s, \mathbf{a}_c] \quad \mathbf{b}^s = [\hat{\mathbf{b}}^s, \mathbf{b}^c]^T \quad (7.2.17)$$

όπου τα E διανύσματα στα \mathbf{a}_c και \mathbf{b}^c αντιστοιχούν στην διατήρηση των ειδών, το απλοποιημένο σύστημα της εξίσωσης 7.2.16 απλοποιείται επιπλέον σε:

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial t} \approx \mathbf{a}_s \mathbf{b}^s \mathbf{L} + \hat{\mathbf{a}}_s \hat{\mathbf{b}}^s \mathbf{g} \quad (7.2.18)$$

Στην τελευταία εξίσωση φαίνεται ότι περιέχεται ένας απλοποιημένος χωρικός τελεστής και ένας απλοποιημένος πηγαίος όρος. Πιο συγκεκριμένα, τα $N - M - E$ διανύσματα στο $\hat{\mathbf{a}}_s$ είναι τα στοιχειομετρικά διανύσματα του μειωμένου μηχανισμού και τα $N - M - E$ βαθμωτά μεγέθη στο $\hat{\mathbf{b}}^s \mathbf{g}$ είναι οι αντίστοιχοι ρυθμοί τους. Καθώς τα διανύσματα βάσης και το βαθμωτό M είναι ρητές συναρτήσεις του \mathbf{y} , το ακριβές μέγεθος (αριθμός βημάτων) και η μορφή του μειωμένου μηχανισμού στην εξίσωση 7.2.18 είναι συναρτήσεις του χώρου

και του χρόνου. Δεδομένων των M αλγεβρικών σχέσεων (7.2.14) και των N διαφορικών (7.2.18) υπάρχουν δύο τρόποι για να εξαχθεί προσεγγιστική λύση στην αρχική εξίσωση 7.2.1. Η πρώτη μέθοδος είναι να υπολογιστούν όλα τα N στοιχεία του \mathbf{y} από την εξίσωση 7.2.18. Σε αυτή την περίπτωση πρέπει να εφαρμοστεί μία ομογενής διόρθωση:

$$\mathbf{y} \leftarrow \mathbf{y} - \mathbf{a}_r \tau_r^r (\mathbf{b}^r \mathbf{g}) \quad (7.2.19)$$

σε κάθε κόμβο στο χώρο στην αρχή κάθε νέου χρονικού βήματος. Η διόρθωση 7.2.19 αντιστοιχεί στις γρήγορες χρονοκλίμακες που αγνοούνται από την εξίσωση 7.2.18 και διατηρεί την τροχιά στην πολλαπλότητα που καθορίζεται από τις σχέσεις 7.2.14. Η δεύτερη μέθοδος για να εξαχθεί προσεγγιστική λύση στο συνολικό πρόβλημα είναι να χρησιμοποιηθούν οι M αλγεβρικές σχέσεις 7.2.14 για τον υπολογισμό των M στοιχείων του \mathbf{y} και $N - M$ στοιχεία των διαφορικών εξισώσεων 7.2.18 για τα υπόλοιπα. Η επιλογή των στοιχείων που θα του \mathbf{y} που θα υπολογιστούν από τις αλγεβρικές σχέσεις δεν είναι τυχαία. Λόγοι ακρίβειας και ευστάθειας απαιτούν αυτές οι σχέσεις να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των M στοιχείων του \mathbf{y} των οποίων οι άξονες είναι περισσότερο κάθετοι στην πολλαπλότητα και οι στοιχειώδεις ρυθμοί στους οποίους συμμετέχουν επηρεάζουν σημαντικά τις απλοποιήσεις των εξισώσεων 7.2.14. Τα στοιχεία των οποίων οι άξονες είναι περισσότερο κάθετοι στην πολλαπλότητα αναγνωρίζονται από τον CSP δείκτη, δηλαδή τα διαγώνια στοιχεία του $N \times N$ πίνακα:

$$[\mathbf{a}_1 \mathbf{b}^1 + \mathbf{a}_2 \mathbf{b}^2 + \dots + \mathbf{a}_M \mathbf{b}^M], \quad (7.2.20)$$

που αθροίζονται σε M . Συγκεκριμένα, τα M μεγαλύτερα διαγώνια στοιχεία αντιστοιχούν στα στοιχεία του \mathbf{y} των οποίων οι άξονες είναι περισσότερο κάθετοι στην πολλαπλότητα.

7.2.1 Κατασκευή καθολικών μειωμένων μηχανισμών

Καθώς το βαθμωτό M και τα διανύσματα της CSP \mathbf{a}_i και \mathbf{b}^i εξαρτώνται από το \mathbf{y} , το μέγεθος και η μορφή του $N - M - E$ μηχανισμού στην εξίσωση 7.2.18 εξαρτάται επίσης από το \mathbf{y} . Αυτό είναι το χαρακτηριστικό που διαχωρίζει τους τοπικούς μειωμένους μηχανισμούς που δημιουργούνται από την CSP μέθοδο σε σχέση με τους καθολικούς οι οποίοι περιέχουν σταθερά \mathbf{a}_i και \mathbf{b}^i διανύσματα. Αν και θα καταλήξουν σε μειωμένη ακρίβεια είναι φανερό ότι η διαθεσιμότητα σταθερών διανυσμάτων \mathbf{a}_i και \mathbf{b}^i θα επιταχύνει τους υπολογισμούς. Η κατασκευή καθολικών μειωμένων μηχανισμών με βάση προσεγγίσεις σταθερής

κατάστασης ή μερικής ισορροπίας είναι ισοδύναμη με τον ορισμό τριών σετ γραμμικώς ανεξάρτητων σταθερών N -διάστατων διανυσμάτων βάσης \mathbf{a}_i :

$$\mathbf{a}_r = [\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_M] \quad \mathbf{a}_s = [\mathbf{a}_{M+1}, \dots, \mathbf{a}_{N-E}] \quad \mathbf{a}_c = [\mathbf{a}_{N-E+1}, \dots, \mathbf{a}_N] \quad (7.2.21)$$

όπου N ο αριθμός των ειδών στον λεπτομερή μηχανισμό, E ο αριθμός των στοιχείων και M ο αριθμός των προσεγγίσεων που εισάγονται. Αυτά τα σετ διανυσμάτων συνοδεύονται από τα δυνικά τους σετ σταθερών N -διάστατων διανυσμάτων \mathbf{b}^i :

$$\mathbf{b}^r = \begin{bmatrix} \mathbf{b}^1 \\ \vdots \\ \mathbf{b}_M \end{bmatrix} \quad \mathbf{b}^s = \begin{bmatrix} \mathbf{b}^{M+1} \\ \vdots \\ \mathbf{b}_{N-E} \end{bmatrix} \quad \mathbf{b}^c = \begin{bmatrix} \mathbf{b}^{N-E+1} \\ \vdots \\ \mathbf{b}_N \end{bmatrix} \quad (7.2.22)$$

Αναπτύσσοντας τον όρο \mathbf{g} με βάση αυτά τα διανύσματα, η αρχική εξίσωση 7.2.1 απλοποιείται σε:

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial t} = \mathbf{L} + \mathbf{a}_s \mathbf{f}^s \quad (7.2.23)$$

όπου

$$\mathbf{f}^s = \mathbf{b}^s \cdot \mathbf{g} \quad (7.2.24)$$

Η εξίσωση 7.2.23 συνοδεύεται από τις M ακόλουθες αλγεβρικές σχέσεις:

$$\mathbf{f}^r = \mathbf{b}^r \cdot \mathbf{g} \approx \mathbf{0} \quad (7.2.25)$$

και τις ακόλουθες E ταυτοτικές σχέσεις:

$$\mathbf{f}^c = \mathbf{b}^c \cdot \mathbf{g} \equiv \mathbf{0} \quad (7.2.26)$$

Οι M αλγεβρικές εξισώσεις (7.2.25) εκφράζουν τις προσεγγίσεις μερικής ισορροπίας ή/και σταθερής κατάστασης και οι ταυτοτικές σχέσεις (7.2.26) εκφράζουν τη διατήρηση των στοιχείων στα στοιχειώδη βήματα του λεπτομερούς μηχανισμού. Ο μειωμένος μηχανισμός σχηματίζεται από το δεύτερο όρο του δεξιού μέρους της εξίσωσης 7.2.23. Τα $N - M - E$ διανύσματα του \mathbf{a}_s είναι τα στοιχειομετρικά διανύσματα και τα πλάτη των \mathbf{f}^s οι αντίστοιχοι ρυθμοί τους. Όταν ισχύουν μόνο προσεγγίσεις σταθερής κατάστασης, μπορούν να εκφραστούν στη μορφή των εξισώσεων 7.2.25 και τα στοιχειομετρικά διανύσματα στο \mathbf{a}_s περιέχουν μόνο τα $N - M$ μη σταθερής κατάστασης (δηλαδή κύρια) είδη. Ωστόσο, όταν ισχύουν προσεγγίσεις μερικής ισορροπίας δεν μπορούν να εκφραστούν πάντα σε αυτή τη μορφή και ο μειωμένος μηχανισμός στην εξίσωση 7.2.23 δεν μπορεί να

σχηματιστεί. Αυτός είναι ο λόγος που συναντώνται πιο συχνά οι προσεγγίσεις σταθερής κατάστασης και θα χρησιμοποιηθούν πιο κάτω.

Έστω ότι ένας μειωμένος καθολικός μηχανισμός είναι να κατασκευαστεί με βάση M προσεγγίσεις σταθερής κατάστασης. Ας υποθέσουμε επίσης ότι τα M σταθερής κατάστασης είδη και οι αντίστοιχες M γρήγορες αντιδράσεις έχουν επιλεχτεί. Με βάση αυτές τις υποθέσεις η εξίσωση 7.2.1 μπορεί να γίνει:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \mathbf{y}_{ss} \\ \mathbf{y}_{ns} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{L}_{ss} \\ \mathbf{L}_{ns} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{g}_{ss} \\ \mathbf{g}_{ns} \end{bmatrix} \quad (7.2.27)$$

όπου \mathbf{y}_{ss} και \mathbf{y}_{ns} είναι M και $N - M$ διαστάσεων διανύσματα, τα στοιχεία των οποίων είναι τα κλάσματα μαζών των σταθερής κατάστασης και των υπολοίπων ειδών αντίστοιχα. Τα διανύσματα \mathbf{L}_{ss} , \mathbf{g}_{ss} , \mathbf{L}_{ns} και \mathbf{g}_{ns} ορίζονται αντίστοιχα. Τότε τα \mathbf{a}_i και \mathbf{b}^i διανύσματα υπολογίζονται σύμφωνα με τα ακόλουθα βήματα:

(1). Τα M N -διάστατα διανύσματα του \mathbf{b}^r έχουν τη μορφή:

$$\mathbf{b}^r = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_{MM}, \mathbf{0}_{M(N-M)} \end{bmatrix} \quad (7.2.28)$$

όπου \mathbf{I}_{MM} ένας $M \times M$ μοναδιαίος πίνακας και $\mathbf{0}_{M(N-M)}$ ένας $M \times (N - M)$ μηδενικός πίνακας. Με αυτό τον ορισμό, η εξίσωση 7.2.25 αποφέρει $\mathbf{g}_{ss} = \mathbf{0}$, το οποίο εκφράζει τις υποθέσεις σταθερής κατάστασης για τα M είδη στο \mathbf{y}_{ss} .

(2). Τα E N -διάστατα διανύσματα στο \mathbf{b}^c ανταποκρίνονται στα E στοιχεία του λεπτομερούς μηχανισμού.

(3). Τα M N -διάστατα διανύσματα του \mathbf{a}_r υπολογίζονται από τη σχέση:

$$\mathbf{a}_r = \mathbf{W}\mathbf{S}_r(\mathbf{b}^r\mathbf{W}_r)^{-1} \quad (7.2.29)$$

όπου \mathbf{S}_r είναι ένας $N \times M$ πίνακας του οποίου οι στήλες είναι στοιχειομετρικά διανύσματα των M γρήγορων αντιδράσεων και του οποίου τα διανύσματα πρέπει να είναι γραμμικώς ανεξάρτητα ώστε να είναι γραμμικώς ανεξάρτητα και τα διανύσματα του \mathbf{a}_r . Επίσης, όπως φαίνεται από την εξίσωση 7.2.29, τα στοιχειομετρικά διανύσματα των γρήγορων αντιδράσεων πρέπει να παράγουν ένα πίνακα $\mathbf{b}^r\mathbf{W}\mathbf{S}_r$ αντιστρέψιμο. Με την αρχική κατηγοριοποίηση των ειδών (σταθερής κατάστασης και μη) όπως στην εξίσωση 7.2.27 και τον ορισμό του \mathbf{b}_r αυτό σημαίνει ότι ο $N \times M$ πίνακας $\mathbf{S}_{r,ss}$ είναι αντιστρέψιμος, όπου:

$$\mathbf{W}\mathbf{S}_r = \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{r,ss} \\ \mathbf{S}_{r,ns} \end{bmatrix} \quad (7.2.30)$$

και ο $\mathbf{S}_{r,ns}$ είναι ένας $(N - M) \times M$ πίνακας. Με βάση αυτό ο πίνακας \mathbf{a}_r παίρνει τη μορφή:

$$\mathbf{a}_r = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_{MM} \\ \mathbf{S}_{r,ns} \mathbf{S}_{r,ss}^{-1} \end{bmatrix} \quad (7.2.31)$$

(4). Ο υπολογισμός των $(N - M - E)$ N -διάστατων διανυσμάτων του \mathbf{b}_s εκτελείται σε 2 βήματα. Δεδομένων των $M + E$ διανυσμάτων των \mathbf{b}^r και \mathbf{b}^c , πρώτα τα συμπλωματικά και γραμμικώς ανεξάρτητα $(N - M - E)$ διανύσματα καθορίζονται και αποθηκεύονται ως, για παράδειγμα, $\hat{\mathbf{b}}^s$. Έπειτα υπολογίζεται ένα νέο σετ διανυσμάτων \mathbf{b}^s από τη σχέση:

$$\mathbf{b}^s = \hat{\mathbf{b}}^s [\mathbf{I}_{NN} - \mathbf{a}_r \mathbf{b}^r] \quad (7.2.32)$$

όπου \mathbf{I}_{NN} ένας $N \times N$ μοναδιαίος πίνακας.

(5). Τέλος υπολογίζεται ο πίνακας \mathbf{a} από τη σχέση:

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} \mathbf{b}^r \\ \mathbf{b}^s \\ \mathbf{b}^c \end{bmatrix}^{-1} = [\mathbf{a}_r \quad \mathbf{a}_s \quad \mathbf{a}_c] \quad (7.2.33)$$

όπου το \mathbf{a}_r δίνεται από τις σχέσεις 7.2.29 και 7.2.31 και τα \mathbf{a}_s και \mathbf{a}_c έχουν τη μορφή:

$$\mathbf{a}_s = \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{M(N-M-E)} \\ \mathbf{a}_{s,ns} \end{bmatrix} \quad \mathbf{a}_c = \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{ME} \\ \mathbf{a}_{c,ns} \end{bmatrix} \quad (7.2.34)$$

όπου $\mathbf{0}_{M(N-M-E)}$ και $\mathbf{0}_{ME}$ είναι $M \times (N - M - E)$ και $M \times E$ αντίστοιχα μηδενικοί πίνακες. Αυτή η μορφή των \mathbf{a}_s και \mathbf{a}_c είναι το αποτέλεσμα της ιδιαίτερης δομής του \mathbf{b}^r και της συνθήκης ορθογωνιότητας.

Αναπτύσσοντας τον όρο \mathbf{g} σε σχέση με όλα τα παραπάνω διανύσματα βάσης, η αρχική εξίσωση 7.2.1 γίνεται:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \mathbf{y}_{ss} \\ \mathbf{y}_{ns} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{L}_{ss} \\ \mathbf{L}_{ns} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{I}_{MM} \\ \mathbf{S}_{r,ns} \mathbf{S}_{r,ss}^{-1} \end{bmatrix} (\mathbf{g}_{ss}) + \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{MM} \\ \mathbf{a}_{s,ns} \end{bmatrix} (\mathbf{b}^s \mathbf{WSR}) + \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{MM} \\ \mathbf{a}_{c,ns} \end{bmatrix} (\mathbf{b}^c \mathbf{WSR}) \quad (7.2.35)$$

Χρησιμοποιώντας τις προσεγγίσεις σταθερής κατάστασης από την εξίσωση 7.2.25 και τη διατήρηση των στοιχείων στις στοιχειώδεις αντιδράσεις 7.2.26, η εξίσωση 7.2.35 απλοποιείται στη μορφή:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \mathbf{y}_{ss} \\ \mathbf{y}_{ns} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{L}_{ss} \\ \mathbf{L}_{ns} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{MM} \\ \mathbf{a}_{s,ns} \end{bmatrix} (\mathbf{b}^s \mathbf{WSR}) \quad (7.2.36)$$

Έτσι λοιπόν, το αρχικό σύστημα διατήρησης των ειδών, καταλήγει να προσεγγίζεται από M αλγεβρικές σχέσεις (για τον υπολογισμό των σταθερής κατάστασης ειδών) και $N-M$ διαφορικές για τα υπόλοιπα.

Έστω, λοιπόν, ότι θέλουμε να φτιάξουμε ένα μηχανισμό που να αποτελείται από S βήματα. Έτσι, θα πρέπει να αναγνωριστούν και να εισαχθούν $M = N - E - S$ προσεγγίσεις σταθερής κατάστασης. Δηλαδή θα πρέπει να αναγνωριστούν M είδη σταθερής κατάστασης για όλη την υπολογιστική περιοχή δεδομένου ότι η τροχιά κινείται κατά μήκος μίας $N - M$ -διάστατης πολλαπλότητας στον N -διάστατο χώρο των κλασμάτων μαζών ειδών, που ορίζονται από τις αντίστοιχες $N - M$ αλγεβρικές σχέσεις. Για να καθορίσουμε τα $N - M$ είδη που μπορούν καθολικά να χαρακτηριστούν ως "σταθερής κατάστασης", υποθέτουμε ότι οι $N - M$ αλγεβρικές σχέσεις που σχηματίζουν την πολλαπλότητα είναι της μορφής των εξισώσεων 7.2.14, στις οποίες τα διανύσματα \mathbf{b}^i παρέχονται από τις εξισώσεις 7.2.7 - 7.2.10 και είναι συναρτήσεις του \mathbf{y} . Με βάση αυτές τις σχέσεις, σε κάθε σημείο στο χώρο, όλα τα N είδη του λεπτομερούς μηχανισμού είναι υποψήφια να αναγνωριστούν καθολικά "σταθερής κατάστασης". Αυτή η εκτίμηση βασίζεται πάνω στον *CSP δείκτη* (εξίσωση 7.2.20). Αφού σταθερός αριθμός M αλλά μεταβλητά διανύσματα \mathbf{b}^i χρησιμοποιούνται, το σετ των $N - M$ ειδών που θα αναγνωρίζονται τοπικά ως "σταθερής κατάστασης" θα μεταβάλλεται στο χώρο. Αυτό πιθανώς να έχει ως αποτέλεσμα σε έναν συγκεκριμένο χωρικό υποχώρο ένα είδος να αναγνωρίζεται ως "σταθερής κατάστασης" και σε ένα άλλο υποχώρο ως κύριο είδος. Καταγράφοντας σε κάθε κόμβο αυτά τα τοπικά στοιχεία, μπορούν να αναγνωριστούν τα $N - M$ καθολικά είδη.

Έχοντας διαθέσιμη την λύση των θεμελιωδών εξισώσεων διατήρησης του λεπτομερούς μηχανισμού, υπολογίζονται σε κάθε κόμβο τα διανύσματα βάσης της *CSP* και καταγράφονται τα N διαγώνια στοιχεία \mathbf{D}^i του *CSP* δείκτη:

$$\mathbf{D} = \text{diag}[\mathbf{a}_1 \mathbf{b}^1 + \mathbf{a}_2 \mathbf{b}^2 + \dots + \mathbf{a}_M \mathbf{b}^M], \quad (7.2.37)$$

όπου \mathbf{D} ένας N -διάστατο διάνυσμα και \mathbf{D}^i είναι τα στοιχεία του (ο εκθέτης i αναφέρεται στο i είδος του λεπτομερούς και το άθροισμά τους είναι ίσο με M). Ωστόσο, το καλύτερο δυνατό κριτήριο για να αναγνωριστούν τα $N - M$ καθολικά κύρια είδη είναι να ολοκληρώσουμε τους δείκτες \mathbf{D}^i κατά μήκος της περιοχής όπου κάθε ένα είδος είναι παρόν και ο καθαρός ρυθμός παραγωγής του έχει νόημα. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται το ολοκλή-

ρωμα:

$$I^i = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{1}{X^i + \epsilon_1} \frac{q^i}{q_{max}^i + \epsilon_2} dx \quad (7.2.38)$$

όπου $q_i = |g^i| = |S_1^i R^1 + \dots + S_K^i R^K|$, X^i το μοριακό κλάσμα του i είδους, ο δείκτης max υποδηλώνει την μέγιστη τιμή κατά μήκος της υπολογιστικής περιοχής και ϵ_1, ϵ_2 πολύ μικρού θετικοί αριθμοί (π.χ. $\epsilon_1 = 1e - 20$ και $\epsilon_2 = 1e - 50$) που χρησιμοποιούνται για να αποφευχθούν αριθμητικά προβλήματα όταν τα q_{max}^i ή X^i είναι ίσα με μηδέν.

Έχοντας επιλέξει τα $N - M$ σταθερής κατάστασης είδη με βάση το ολοκλήρωμα 7.2.38, οι αντίστοιχες γρήγορες αντιδράσεις αναγνωρίζονται ως εξής. Πρώτα, το σταθερής κατάστασης είδος y^i ($i = 1, \dots, M$) που παράγει την μεγαλύτερη τιμή του I^i επιλέγεται και όλοι οι ρυθμοί των στοιχειωδών αντιδράσεων που τείνουν να εξαφανίσουν αυτό το είδος, ολοκληρώνονται πάνω σε μία υπολογιστική περιοχή L :

$$H_k^i = \frac{1}{L} \int_0^L R_k dx \quad (7.2.39)$$

όπου ο δείκτης " k " υποδηλώνει τις στοιχειώδεις αντιδράσεις που καταναλώνουν το είδος y^i . Η αντίδραση που παράγει την μεγαλύτερη τιμή του H_k^i αναγνωρίζεται ως η γρηγορότερη και το στοιχειομετρικό της διάνυσμα S_i τοποθετείται στην πρώτη στήλη του πίνακα S_r στην εξίσωση 7.2.29. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για τα σταθερής κατάστασης είδη που παράγουν την δεύτερη, τρίτη κ.ο.κ. μεγαλύτερη τιμή του I^i .

Έχοντας αναγνωρίσει τα M σταθερής κατάστασης είδη και τις αντίστοιχες γρήγορες αντιδράσεις, υπολογίζονται τα σταθερά διανύσματα βάσης \mathbf{a}_i και \mathbf{b}^i σύμφωνα με τις εξισώσεις 7.2.28 - 7.2.34. Ο μειωμένος μηχανισμός τότε εξάγεται από τις εξισώσεις 7.2.25 και 7.2.36.

7.3 Αλγόριθμος Intrinsic Low-Dimensional Manifolds (ILDm)

Ο αλγόριθμος *Intrinsic Low-Dimensional Manifolds (ILDm)* των Maas και Pore χρησιμοποιεί τα δεξιά και αριστερά ιδιοδιανύσματα της Ιακωβιανής του ανυσματικού πεδίου $\mathbf{g}(\mathbf{y})$ με στόχο να προσεγγίσει τα \mathbf{a}_i και \mathbf{b}_i διανύσματα [38, 39]. Με αυτή τη προσέγγιση η πολυπλοκότητα και το μειωμένο μοντέλο παρέχουν υψηλή ακρίβεια συγκριτικά με εκείνη της *Geometric Singular Perturbation* [34]. Ο αλγόριθμος *ILDm* ενσωματώνει μια στρατηγική πινακοποίησης που τον κάνει πολύ αποδοτικό. Μία παραλλαγή της μεθόδου είναι η *GQL*

(*global quasi-linearization*) [40, 41] μέθοδος, που χρησιμοποιεί τους ιδιοχώρους JJ^T , όπου J η τοπική Ιακωβιανή.

7.4 Αλγόριθμος Zero Derivative Principle (ZDP)

Ο αλγόριθμος *Zero Derivative Principle (ZDP)* των Gear και Kevrekidis παράγει διαδοχικές προσεγγίσεις στην αργή πολλαπλότητα θέτοντας παράγωγα διαδοχικής υψηλής τάξης του υποσυνόλου των “γρήγορων μεταβλητών” ίσες με το μηδέν [42]. Αυτός ο αλγόριθμος αργότερα επεκτάθηκε στη παραγωγή προσεγγίσεων των διανυσμάτων βάσης \mathbf{a}_i και των δυνάμεων τους \mathbf{b}_i , έτσι ώστε να παρέχει ένα μειωμένο μοντέλο [43]. Όπως και με την CSP μέθοδο, ο αλγόριθμος ZDP στη διευρυμένη του μορφή, παρέχει όρο με όρο, τα αποτελέσματα της Geometric Singular Perturbation θεωρίας. Μία παραλλαγή αυτού του αλγόριθμου αναπτύχθηκε από τους Contou-Carrere και Daoutidis [44].

7.5 Μέθοδος των Αναλλοίωτων Πολλαπλοτήτων (Invariant Manifolds - MIM) και Μέθοδος των Αναλλοίωτων Κόμβων (Invariant Grids - MIG)

Οι μέθοδοι των *Invariant Manifolds (MIM)* και των *Invariant Grids (MIG)* των Gorban και Karlin [45, 46, 47], βασίζονται στην εισαγωγή ενός όρου προβολής $\mathbf{P} = (\mathbf{I} - \mathbf{a}_M \mathbf{b}^M)$, που ορίζεται με βάση τη θερμοδυναμική: η εντροπία θα πρέπει να αυξάνεται στην γρήγορη κίνηση. Με την προσέγγιση αυτή, πολλαπλότητα και μειωμένος μηχανισμός μπορούν να δοθούν με τη μορφή των εξισώσεων 7.0.7 και 7.0.8. Η αργή πολλαπλότητα θεωρείται ως το σταθερό σημείο ισορροπίας μίας εξίσωσης (relaxation equation) ή μίας αλγεβρικής εξίσωσης που λύνεται επαναληπτικά με τη μέθοδο Newton με ατελή γραμμικοποίηση.

7.6 Μεθοδολογία Rate-Controlled Constrained Equilibrium (RCCE)

Η μεθοδολογία *Rate-Controlled Constrained Equilibrium (RCCE)*, αρχικά προτεινόμενη από τον Keck [48] και αργότερα ανεπτυγμένη από τους Jones και Ρηγόπουλος [49, 50], χρησιμοποιείται και αυτή για τη δημιουργία μειωμένων μοντέλων. Η βάση της RCCE είναι πως, σε ένα σύστημα με σημαντικό διαχωρισμό χρονοκλιμάκων, τα είδη (*species*) που ελέγχονται από τις γρήγορες χρονοκλίμακες, θα βρίσκονται σε μία κατάσταση συγκρατημένης ισορροπίας (constrained equilibrium state), οδηγούμενη από τις συγκεντρώσεις των κυρίαρχων

χων ειδών. Για τον υπολογισμό της ανάπτυξης μόνο των κυρίαρχων ειδών (*species*) μπορεί να χρησιμοποιηθεί η χημική κινητική, και τα “γρήγορα” είδη (*species*) μπορούν να υπολογιστούν μέσω μιας ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, τέτοια που τα κυρίαρχα είδη (*species*) να διατηρούν τις τιμές που υπολογίστηκαν από την κινητική. Ένα σύστημα αποτελεσμάτων, διαφορικών-αλγεβρικών εξισώσεων (DAEs) το οποίο άμεσα παραμετροποιείται με την επιλογή των κυρίαρχων ειδών (*species*).

8 Θεμελιώδεις Εξισώσεις

Οι μονοδιάστατες εξισώσεις που θεμελιώνουν τη διατήρηση της συνολικής μάζας, ορμής, ενέργειας και της μάζας των ειδών μιας χημικά αντιδρώσας ροής ενός ιδανικού αερίου μίγματος μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$L(\rho) = -\rho \frac{\partial u}{\partial \chi}, \quad (8.0.1)$$

$$\rho L(u) = -\frac{\partial p}{\partial \chi} + \frac{4}{3} \frac{\partial}{\partial \chi} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial \chi} \right) - \frac{2D}{R} + \rho g, \quad (8.0.2)$$

$$c_p \rho L(T) = -\frac{\partial}{\partial \chi} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial \chi} \right) + L(p) + \frac{4}{3} \mu \left(\frac{\partial u}{\partial \chi} \right)^2 - \frac{\partial q_R}{\partial \chi} - \frac{\partial T}{\partial \chi} \sum_{i=1}^N c_p^i \rho Y_i V_i - \sum_{i=1}^N h_i w_i - \frac{2h_c}{R} (T - T_w), \quad (8.0.3)$$

$$\rho L(Y_i) = -\frac{\partial}{\partial \chi} (\rho Y_i V_i) + w_i, \quad (8.0.4)$$

όπου $i = 1, \dots, N$ και όπου L ένας αθροιστικός (convective) τελεστής που ορίζεται από:

$$L(\phi) = \frac{\partial \phi}{\partial t} + u \frac{\partial \phi}{\partial \chi}, \quad (8.0.5)$$

για κάθε εξαρτώμενη μεταβλητή ϕ . Στις εξισώσεις 8.0.1 έως 8.0.5, το t συμβολίζει το χρόνο, χ τη χωρική συντεταγμένη, u τη συνιστώσα ταχύτητας προς την κατεύθυνση χ . ρ είναι η πυκνότητα, p η πίεση, T η θερμοκρασία και Y_i το κλάσμα μάζας των ειδών i , $i = 1, \dots, N$, D είναι η δύναμη οπισθέλκουσας ανά μονάδα επιφάνειας που ασκείται από το τοίχωμα του αγωγού στο υγρό, R είναι η ακτίνα του αγωγού, και g είναι η συνιστώσα της βαρυτικής επιτάχυνσης προς την κατεύθυνση χ . Ακολουθώντας την κοινή τακτική στις Εξ. 8.0.2 και 8.0.3, οι επιδράσεις από το ιξώδες έχουν αγνοηθεί. Το μ εκεί συμβολίζει το δυναμικό ιξώδες του μίγματος, το λ τη θερμική του αγωγιμότητα και c_p την ειδική του θερμοχωρητικότητα σε σταθερή πίεση. c_p^i είναι η ειδική θερμοότητα σε σταθερή πίεση των ειδών i , $i = 1, \dots, N$, h_i η ειδική ενθαλπία, V_i η ταχύτητα διάχυσης και w_i το ρυθμό παραγωγής μάζας. Στην Εξ. ενέργειας 8.0.3, h_c είναι ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας μεταξύ του υγρού και του τοιχώματος, w είναι η θερμοκρασία του τοιχώματος και το q_R συμβολίζει τη συνιστώσα χ του διανύσματος ροής θερμότητας μέσω ακτινοβολίας. Το σύστημα των εξισώσεων 8.0.1 έως 8.0.4 συμπληρώνεται από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων:

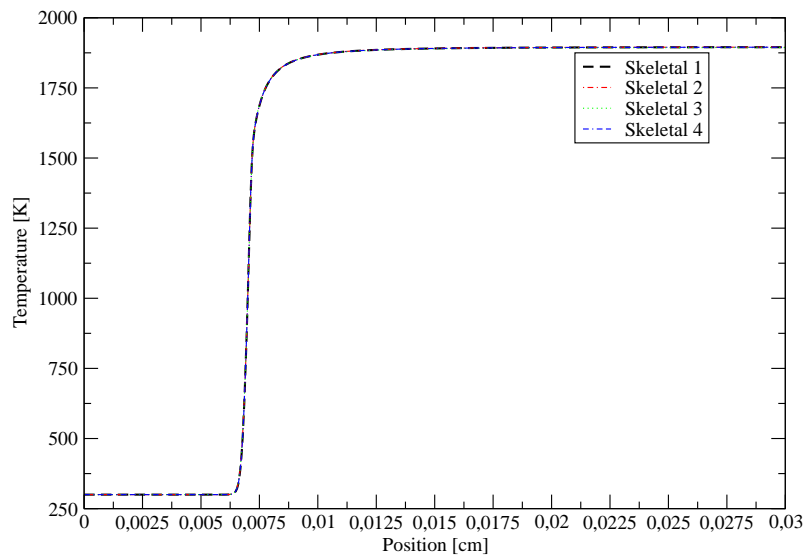
$$\rho = p\gamma \quad , \quad \gamma = \left[R^{0T} \sum_{i=1}^N \left(\frac{Y_i}{W_i} \right) \right]^{-1} \quad (8.0.6)$$

9 Απλοποιημένοι (*Skeletal*) μηχανισμοί n-επτανίου

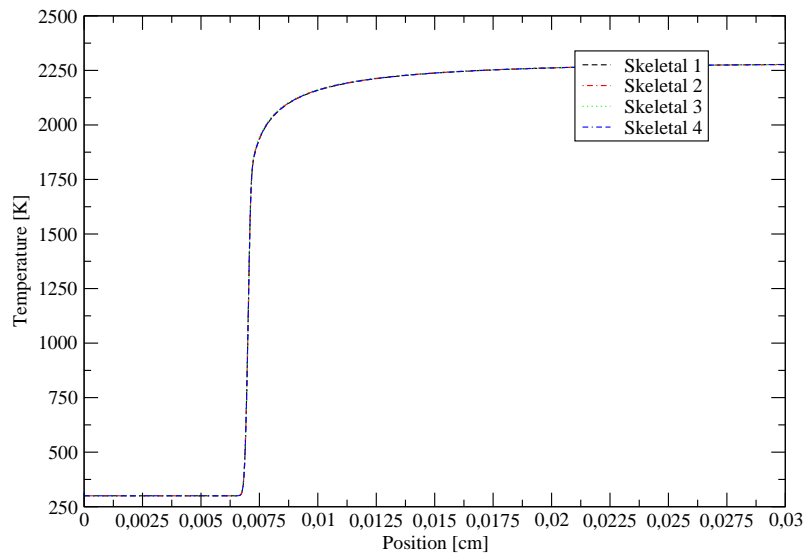
Το μοντέλο των Curran et al. [3] αποτέλεσε τον μηχανισμό "πρότυπο" για την εξαγωγή των απλοποιημένων (*skeletal*) μηχανισμών. Ο μηχανισμός αυτός αποτελείται από 560 είδη (*species*) και 2538 αντιδράσεις και είναι έγκυρος για ένα ευρύ φάσμα πιέσεων και λόγου ισοδυναμίας. Περιλαμβάνει πλούσια χημεία για την οξειδωση του επτανίου τόσο σε χαμηλή όσο και σε υψηλή θερμοκρασία. Η εξαγωγή των απλοποιημένων (*skeletal*) μηχανισμών έγινε από τους J. Prager, H. N. Najm, M. Valorani, D. A. Goussis [59]. Η αρχικές θερμοκρασίες και πιέσεις, στη μελέτη τόσο των απλοποιημένων (*skeletal*) όσο και των μειωμένων (*reduced*) μηχανισμών διατηρήθηκαν σταθερές, με τιμές 300 K και 1 atm αντίστοιχα. Η παράμετρος που μεταβάλλονταν ήταν η στοιχειομετρία του μίγματος, δηλαδή ο λόγος ισοδυναμίας ϕ , με τιμές από 0.5 έως 2, καλύπτοντας έτσι με αυτό τον τρόπο όλο το εύρος από μίγμα φτωχό σε καύσιμο έως μίγμα πλούσιο σε καύσιμο. Ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της φλόγας ήταν ο RUN-1DL με συμπληρωματικό τον CHEMKIN. Συνοπτικά, οι τέσσερις *skeletal* αποτελούνται από:

Μηχανισμός	Είδη	Αντιδράσεις
Detailed	564	2538
Skeletal 1	177	768
Skeletal 2	139	612
Skeletal 3	124	525
Skeletal 4	66	326

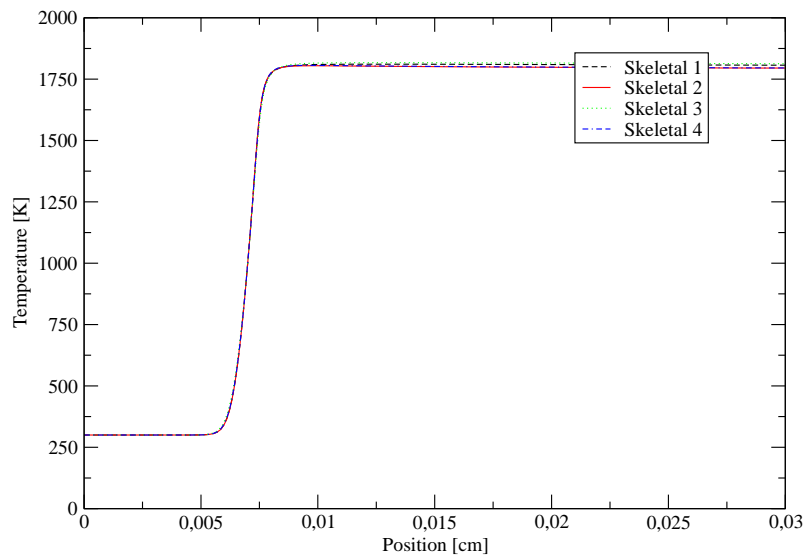
Στα Σχ.5, 6, 7 απεικονίζεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας κατά μήκος της φλόγας για κάθε έναν από τους απλοποιημένους (*skeletal*) μηχανισμούς για $\phi = 0.7, 1, 1.8$ αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι τα προφίλ των θερμοκρασιών σχεδόν ταυτίζονται μεταξύ τους σε κάθε ϕ . Μία μικρή διαφοροποίηση μεταξύ των μηχανισμών παρατηρείται μόνο σε $\phi = 1.8$, δηλ στην περίπτωση μίγματος πλούσιου σε καύσιμο.



Σχήμα 5: Προφίλ της θερμοκρασίας κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 0.7$

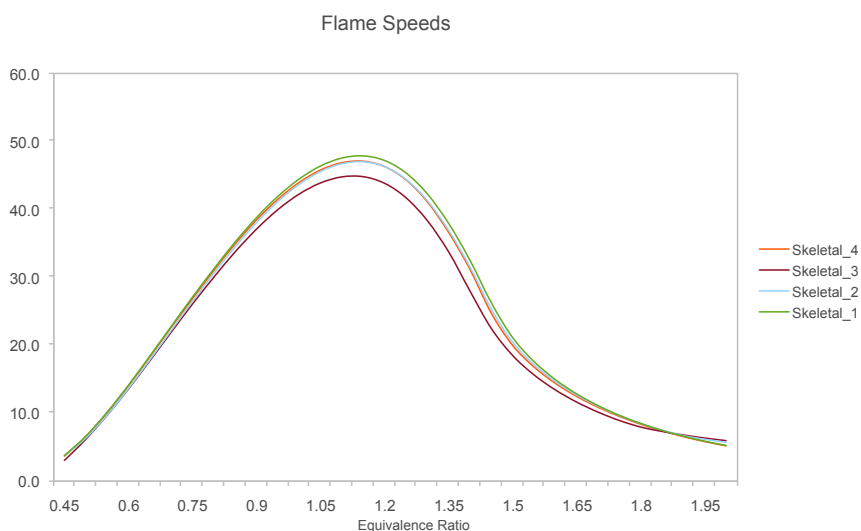


Σχήμα 6: Προφίλ της θερμοκρασίας κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1$



Σχήμα 7: Προφίλ της θερμοκρασίας κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1.8$

Στο Σχ.8, φαίνεται το προφίλ της ταχύτητας σε σχέση με τη στοιχειομετρία του μίγματος για κάθε έναν από τους υπό μελέτη μηχανισμούς. Γενικά, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1, με εξαίρεση ίσως τον skeletal 3, δεν υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις στις ταχύτητες φλόγας. Παραδόξως θα λέγαμε, τις μικρότερες αποκλίσεις τις παρουσιάζει ο skeletal 4, με τα λιγότερα είδη (*species*) και αντιδράσεις. Με μια γρήγορη ματιά, βλέπουμε ότι ο skeletal 2 παρουσιάζει μεγαλύτερες αποκλίσεις σε στοιχειομετρία μίγματος φτωχή σε καύσιμο και όπως αυξάνεται η στοιχειομετρία του μίγματος παρατηρούμε σταδιακή μείωση της απόκλισης. Ο skeletal 3, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως παρουσιάζει μεγαλύτερες αποκλίσεις που φτάνουν ενδεικτικά περίπου το 12,5%. Αντίθετα με τον skeletal 2 παρουσιάζει έντονες αποκλίσεις σε στοιχειομετρικό μίγμα έως θα λέγαμε και στην περιοχή ελαφρώς πλούσια σε καύσιμο. Τέλος, παρόμοια συμπεριφορά, αλλά πιο ήπιων αποκλίσεων παρουσιάζει και ο skeletal 4 με αποκλίσεις της τάξης 2% το πολύ.

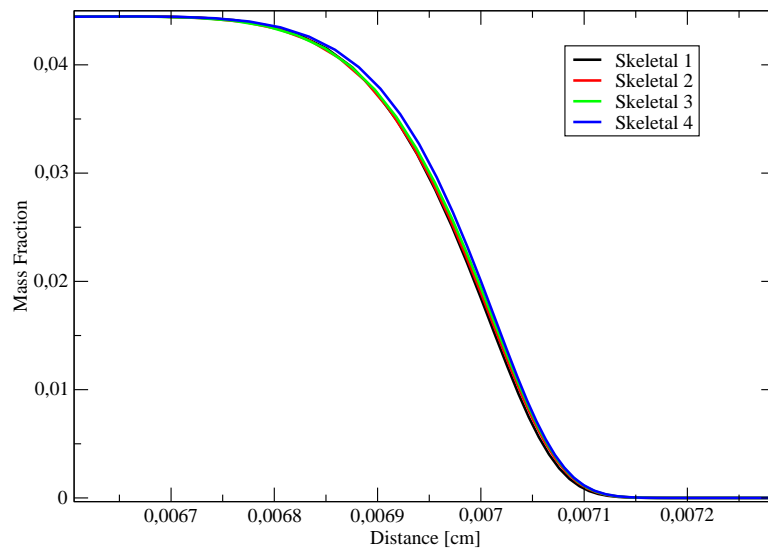


Σχήμα 8: Μεταβολή της ταχύτητας σε σχέση με τη στοιχειομετρία του μίγματος

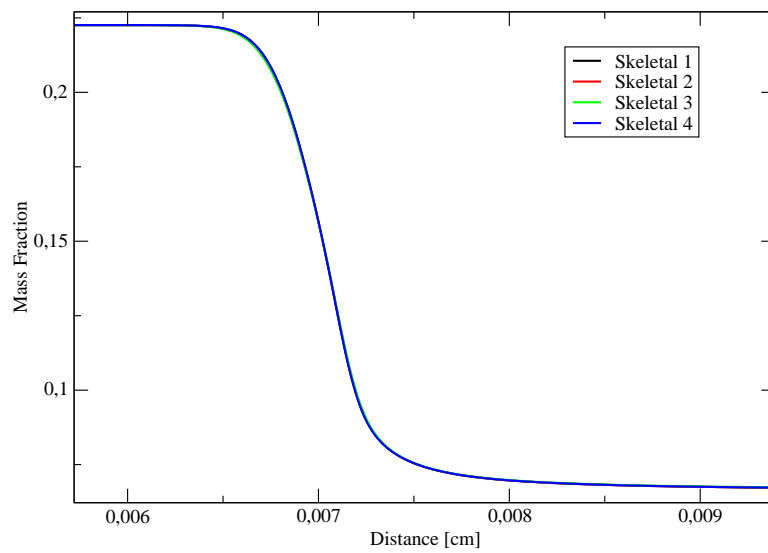
	φ=0.6		φ=0.8		φ=1		φ=1.2		φ=1.5		φ=1.5	
Skeletal_1	14,154		31,252		44,471		47,188		21,135		8,518	
Skeletal_2	13,701	3,20%	30,593	2,11%	43,693	1,75%	46,282	1,92%	20,496	3,02%	8,562	-0,53%
Skeletal_3	13,605	3,88%	30,028	3,92%	42,256	4,98%	43,835	7,11%	18,256	12,34%	8,006	6,01%
Skeletal_4	14,077	0,54%	31,018	0,75%	43,966	1,14%	46,293	1,90%	20,01	5,32%	8,418	1,17%

Πίνακας 1: Ταχύτητα φλόγας [cm/s] στους 300K, 1 atm, για διαφορετική στοιχειομετρία μίγματος. Τα ποσοστά δίνουν τις αποκλίσεις σε σχέση με τον Skeletal 1

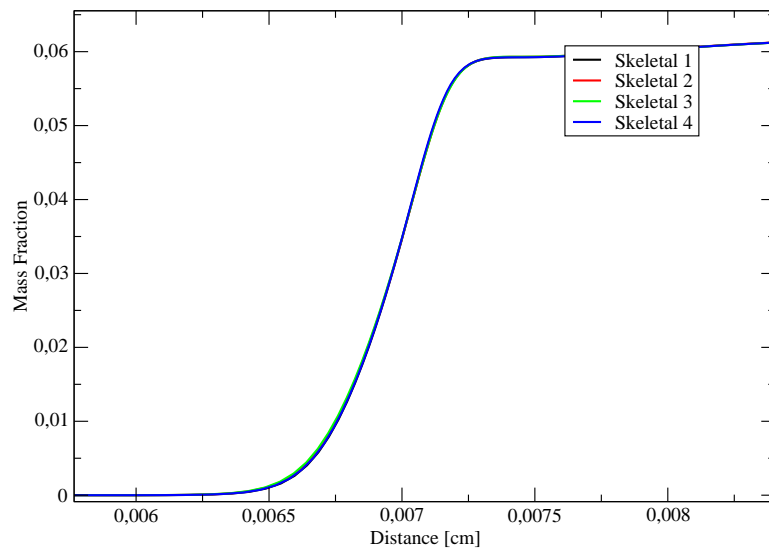
Πέραν όμως της θερμοκρασίας και της ταχύτητας φλόγας, είναι σημαντικό να δούμε τον τρόπο με τον οποίο εξελίσσονται οι συγκεντρώσεις κάποιων βασικών ειδών (*species*) για διαφορετικές στοιχειομετρίες, από μίγμα φτωχό σε καύσιμο έως μίγμα πλούσιο σε καύσιμο. Έτσι, λοιπόν, επιλέγουμε ενδεικτικά τα είδη (*species*) $n - C_7H_{16}$, O_2 , H_2O , HO_2 , CO , CO_2 και H_2 και τα εξετάζουμε σε $\phi = 0.7$, 1.3 και 1.8 αντίστοιχα.



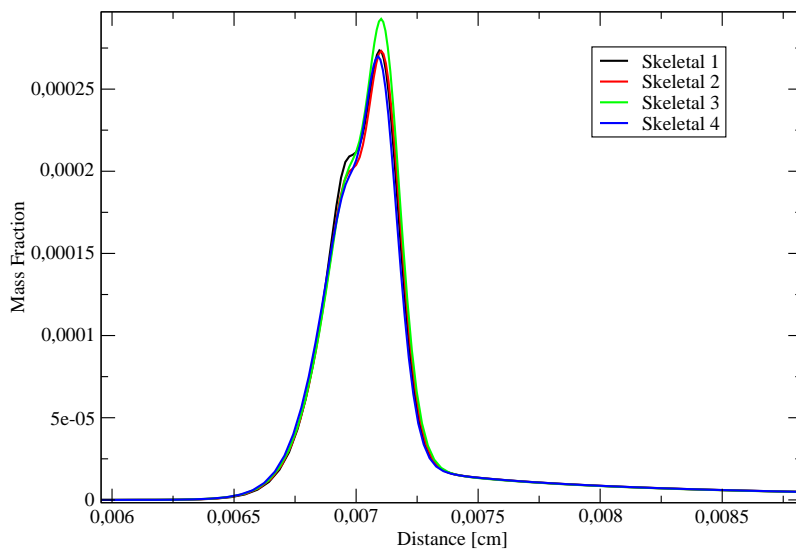
Σχήμα 9: Το $n - C_7H_{16}$ σε $\phi = 0.7$



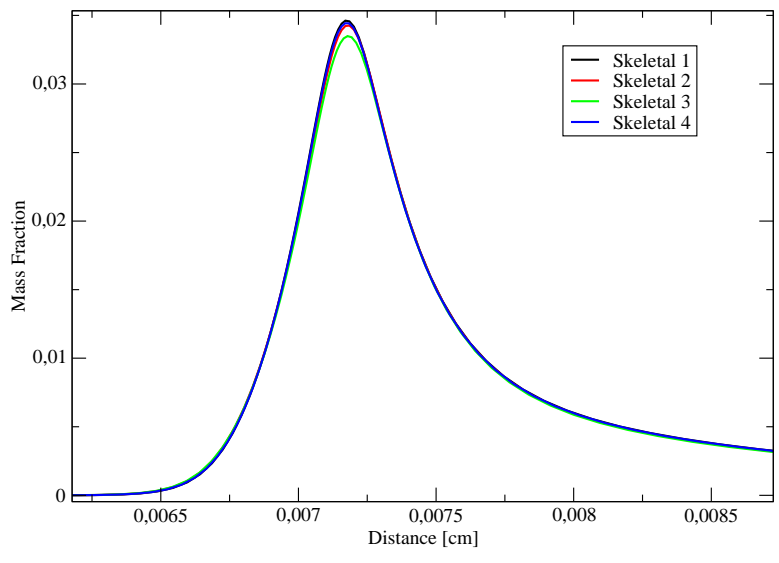
Σχήμα 10: Το O_2 σε $\phi = 0.7$



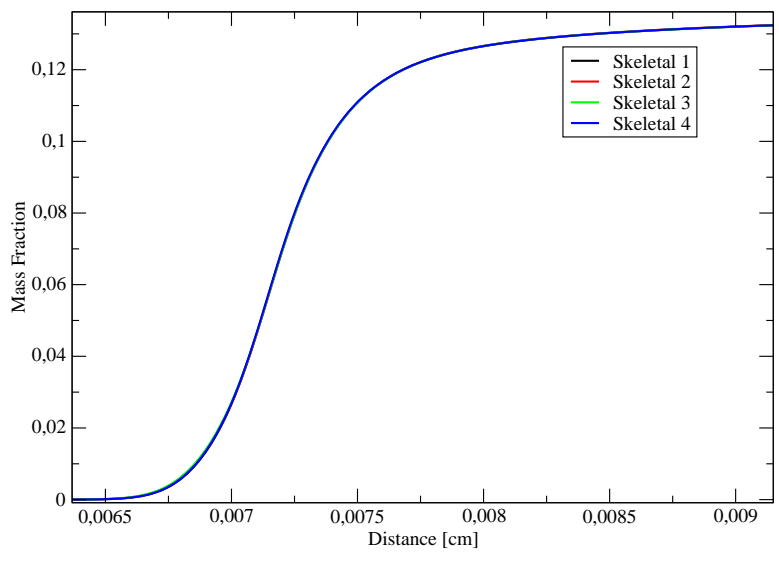
Σχήμα 11: Το H_2O σε $\phi = 0.7$



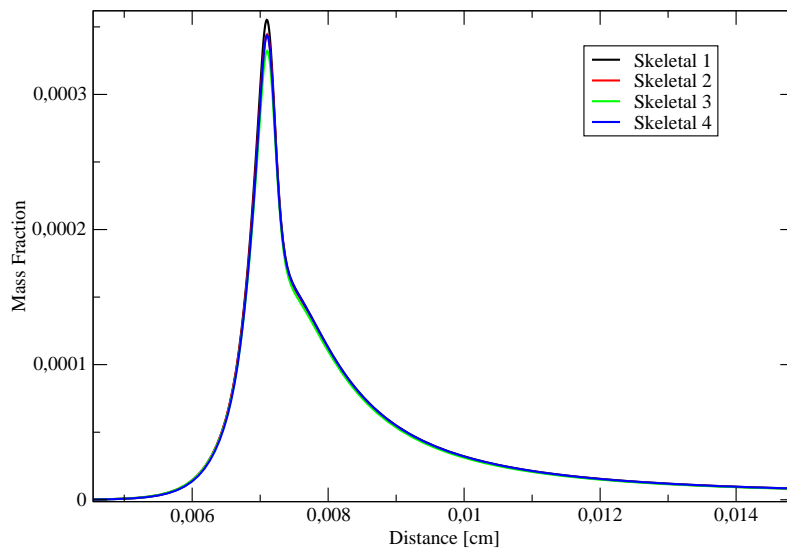
Σχήμα 12: Το HO_2 σε $\phi = 0.7$



Σχήμα 13: Το CO σε $\phi = 0.7$

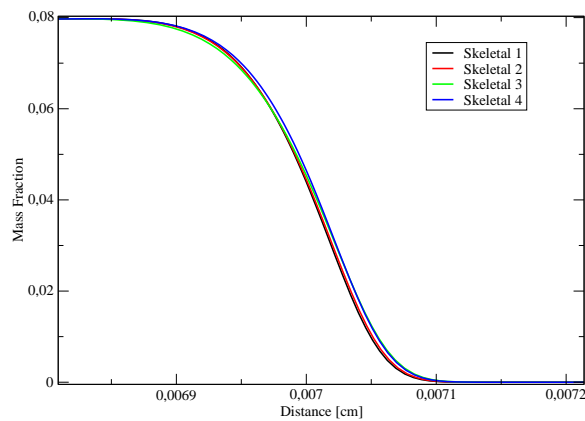


Σχήμα 14: Το CO_2 σε $\phi = 0.7$

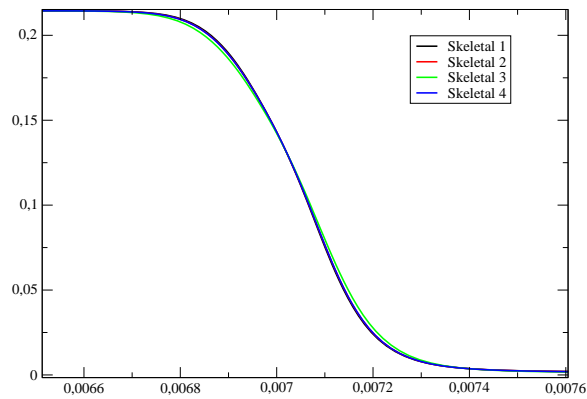


Σχήμα 15: Το H_2 σε $\phi = 0.7$

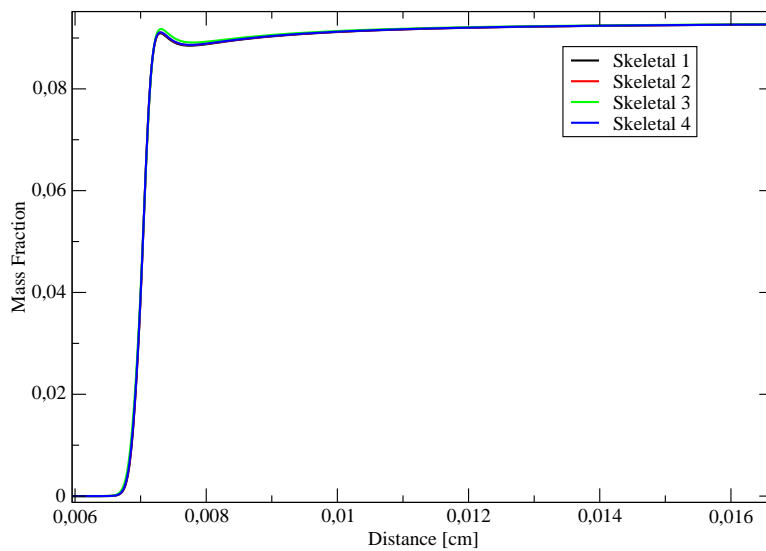
Από τα Σχ. 9 έως και 15 παρατηρούμε πως γενικά δεν έχουμε διαφοροποιήσεις στα προφίλ των ειδών (*species*). Παρόμοια είναι τα πράγματα, χωρίς δηλαδή ουσιαστικές αποκλίσεις, και σε $\phi = 1.3$, όπως, άλλωστε, φαίνεται στα Σχ. 16 έως και 22.



Σχήμα 16: Το $n - C_7H_{16}$ σε $\phi = 1.3$

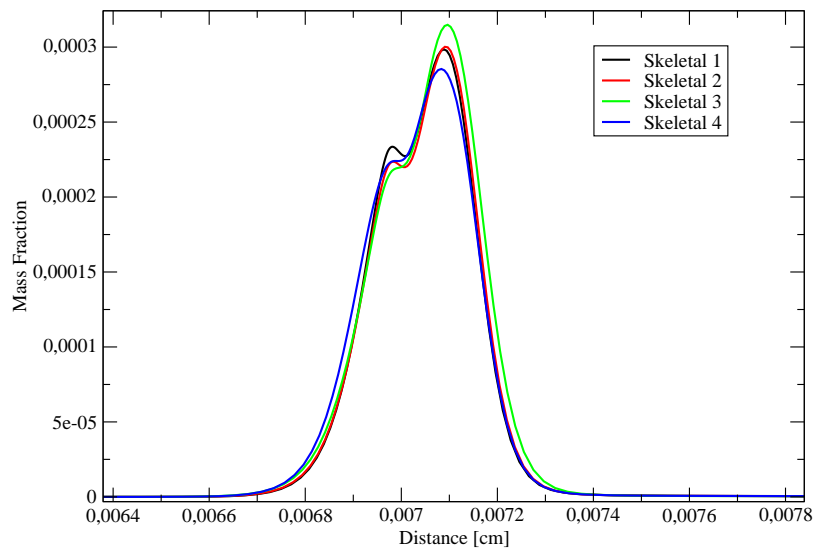


Σχήμα 17: Το O_2 σε $\phi = 1.3$

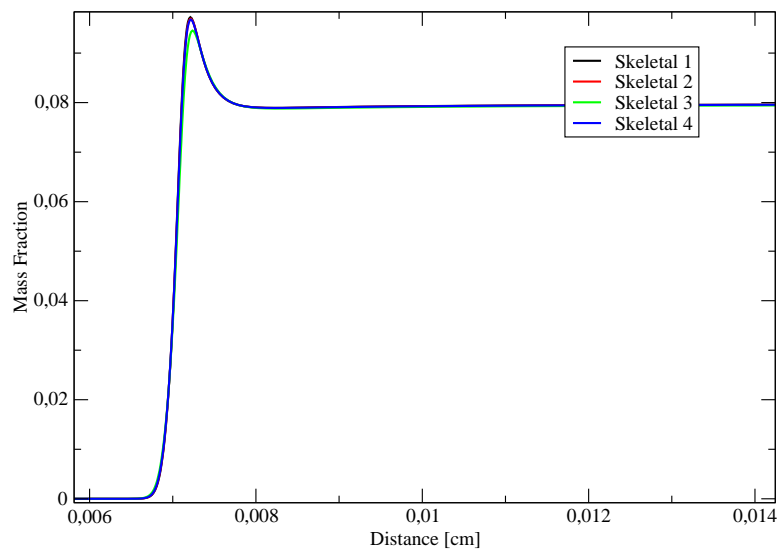


Σχήμα 18: Το H_2O σε $\phi = 1.3$

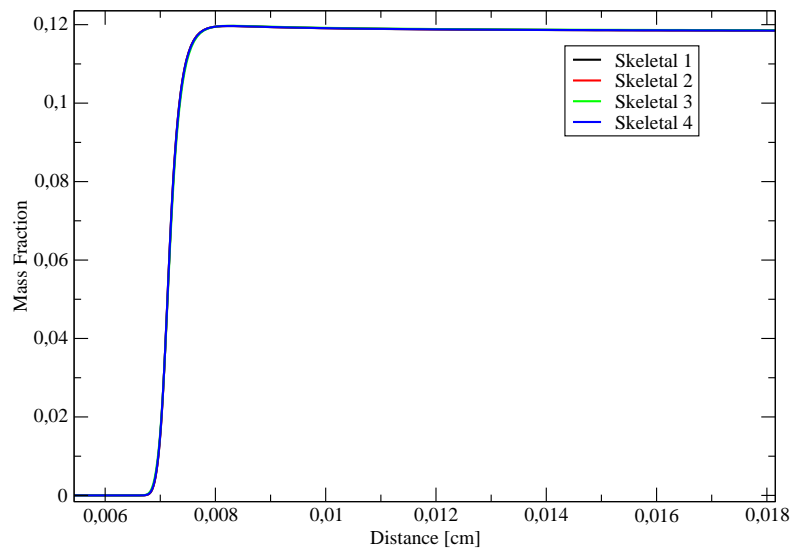
Κάποια ιδιαιτερότητα παρουσιάζεται στο HO_2 , καθώς υπάρχουν πιο έντονες αποκλίσεις, οι οποίες γίνονται πιο έντονες στην περιοχή γύρω από το κέντρο της φλόγας, δηλαδή στην *reaction zone*.



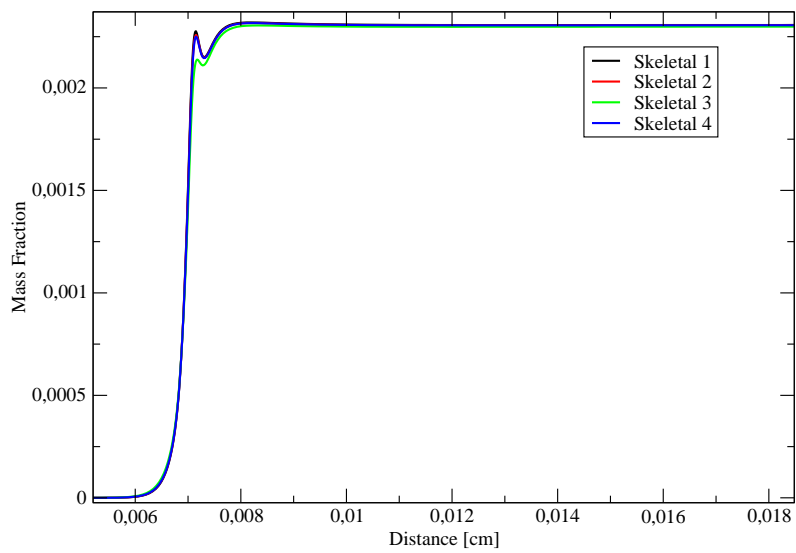
Σχήμα 19: Το HO_2 σε $\phi = 1.3$



Σχήμα 20: Το CO σε $\phi = 1.3$

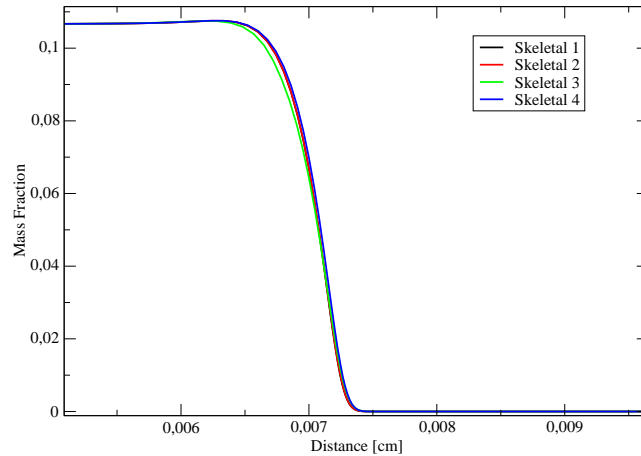


Σχήμα 21: Το CO_2 σε $\phi = 1.3$

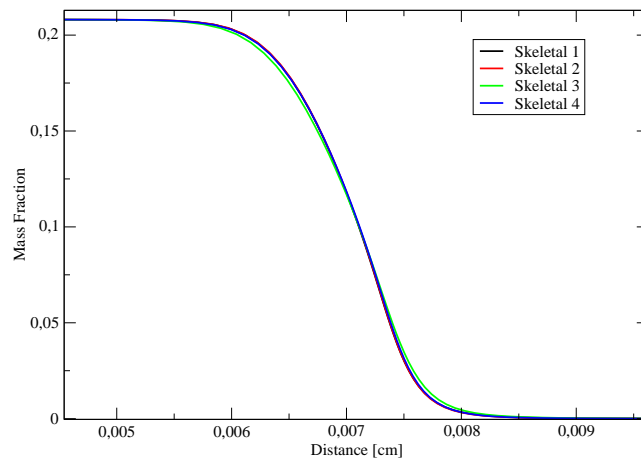


Σχήμα 22: Το H_2 σε $\phi = 1.3$

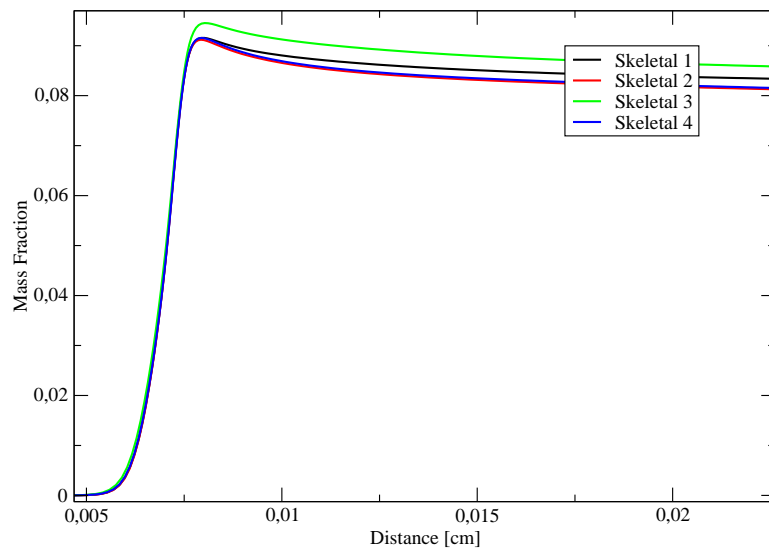
Τα πράγματα μοιάζουν να μεταβάλλονται λίγο σε $\phi = 1.8$, όπως φαίνεται στα Σχ. 23 έως και 29, καθώς στα είδη (*species*) HO_2 , CO , CO_2 και H_2 υπάρχουν διακριτές αποκλίσεις ανάμεσα στους μηχανισμούς. Και εδώ, ωστόσο, ο μηχανισμός skeletal 2 είναι ο μηχανισμός ο οποίος παρουσιάζει τις πιο έντονες αποκλίσεις σε σχέση με τους υπόλοιπους.



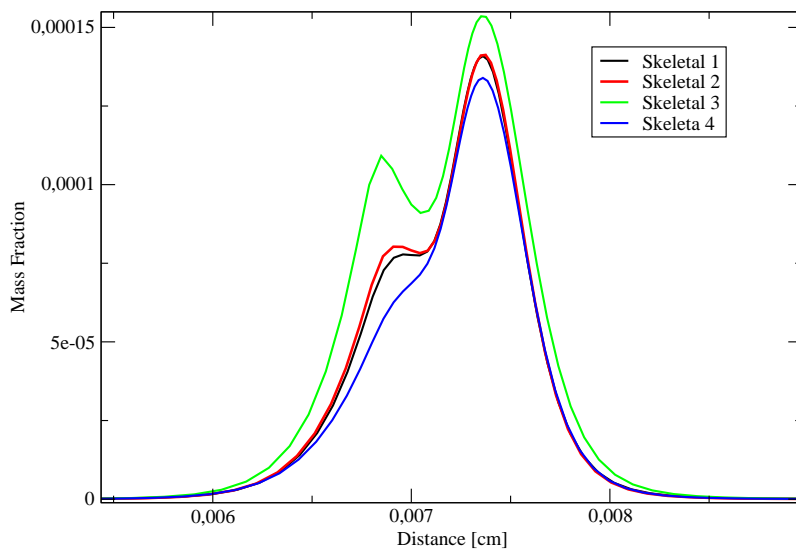
Σχήμα 23: Το $n - C_7H_{16}$ σε $\phi = 1.8$



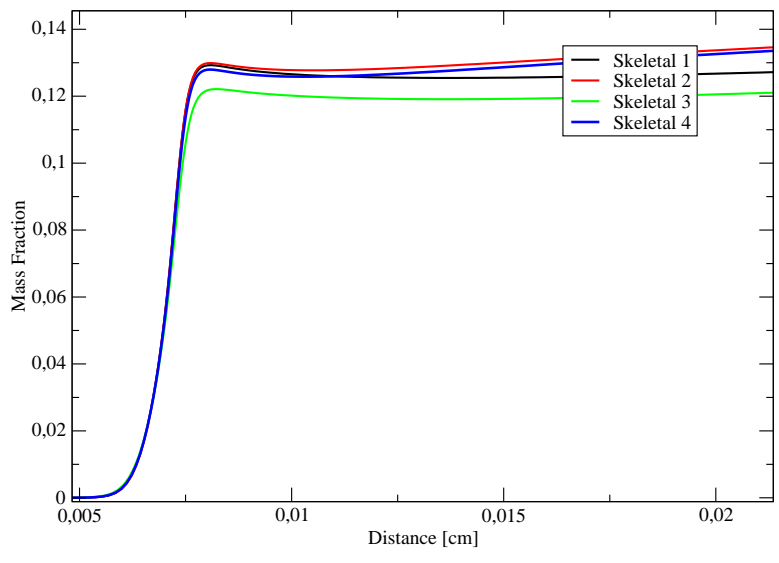
Σχήμα 24: Το O_2 σε $\phi = 1.8$



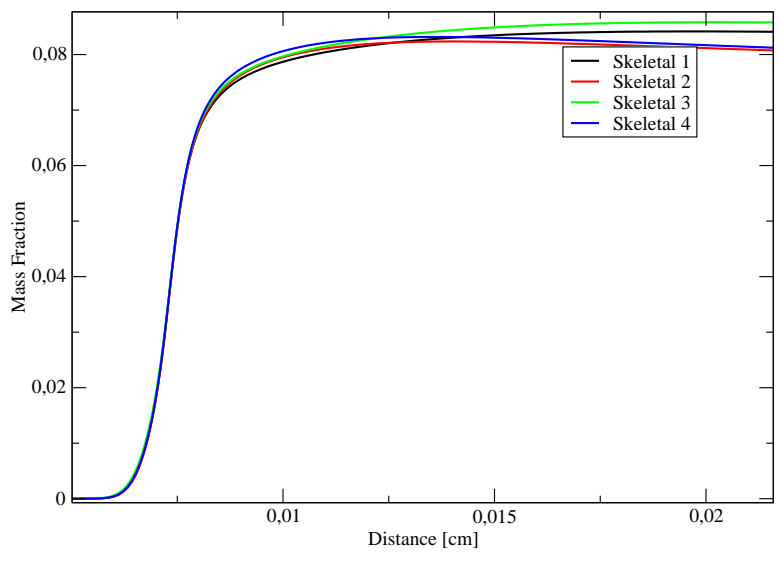
Σχήμα 25: Το H_2O σε $\phi = 1.8$



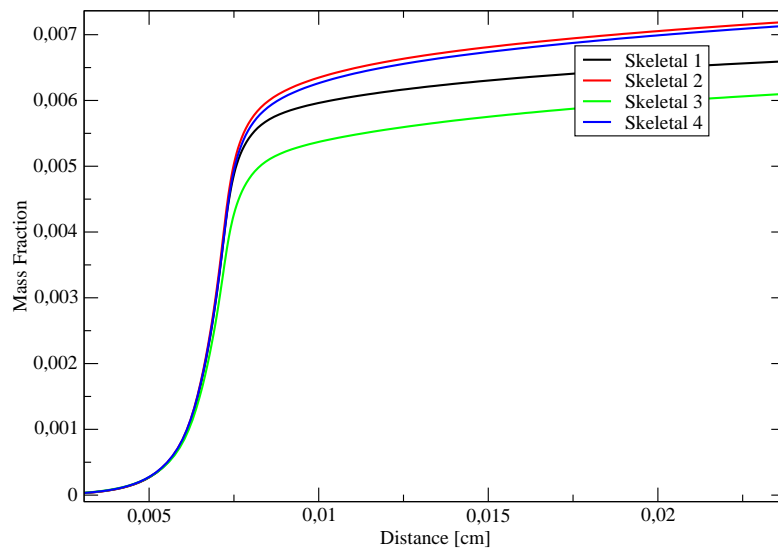
Σχήμα 26: Το HO_2 σε $\phi = 1.8$



Σχήμα 27: Το CO σε $\phi = 1.8$



Σχήμα 28: Το CO₂ σε $\phi = 1.8$



Σχήμα 29: Το H_2 σε $\phi = 1.8$

Και μετά την ολοκλήρωση μίας συνοπτικής ποιοτικής ανάλυσης των απλοποιημένων *skeletal* μηχανισμών, επόμενο βήμα είναι, ανάλυση της μείωσης του υπολογιστικού κόστους, του αρχικού δηλαδή στόχου μείωσης του λεπτομερή μηχανισμού.

Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε AMD Phenom (tm) II X6 1100T Processor x 6 και τα αποτελέσματα φαίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 2:

ϕ	Skeletal_1	Skeletal_2	Skeletal_3	Skeletal_4
0,5	529	271	214	37
0,6	534	275	204	40
0,7	542	259	208	40
0,8	578	280	204	41
0,9	602	298	207	40
1	638	300	209	41
1,1	638	310	216	42
1,2	642	311	220	42
1,3	627	311	217	42
1,4	618	286	218	42
1,5	632	292	211	41
1,6	610	287	201	40
1,7	584	279	204	39
1,8	577	276	203	39
1,9	554	273	198	38
2	581	271	202	37

Πίνακας 2: Υπολογιστικός χρόνος για $\phi = 0.5 - 2$, σε sec.

10 Μειωμένοι (*Reduced*) μηχανισμοί n-επτανίου

Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε μία μελέτη τεσσάρων (4) απλοποιημένων (*skeletal*) μηχανισμών του επτανίου όπως αυτοί εξήχθησαν από το μοντέλο των Curran et al. [3]. Από αυτούς τους τέσσερις μηχανισμούς, αντικείμενο περαιτέρω μείωσης για εξαγωγή μειωμένων (*reduced*) μηχανισμών, αποτέλεσαν οι Skeletal 1 (177 είδη, 768 αντιδράσεις), που στο εξής θα αναφέρεται ως *S1*, και ο Skeletal 4 (66 είδη, 326 αντιδράσεις), που στο εξής θα αναφέρεται ως *S2*.

Για την διαδικασία μείωσης των ανωτέρω μηχανισμών χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος CSP, η βασική περιγραφή του οποίου παρουσιάστηκε στην ενότητα 6.2.

Η επιλογή του αριθμού *S* των βημάτων - αντιδράσεων του μειωμένου (*reduced*) μηχανισμού είναι ένα πολύ σημαντικό βήμα. Φυσικά, όσο αυτός ο αριθμός γίνεται μικρότερος, το υπολογιστικό κόστος μειώνεται εις βάρος βέβαια της ακρίβειας. Μέχρι τώρα δεν έχει βρεθεί κάποιος αλγόριθμος ο οποίος να οδηγεί στην βέλτιστη επιλογή του αριθμού των βημάτων-αντιδράσεων (*steps*) ενός υποψήφιου μειωμένου (*reduced*) μηχανισμού. Έτσι, η επιλογή των *S* βημάτων απαιτεί μία δόση διαίσθησης και αρκετής εμπειρίας από τον ερευνητή. Μία καλή ένδειξη στην εν λόγω επιλογή των *S* βημάτων-αντιδράσεων (*steps*), θα μπορούσε να αποτελέσει η ύπαρξη "κενού" μεταξύ των ιδιοτιμών της Ιακωβιανής *J* του όρου *g* (Εξ. (??)). Ωστόσο, ένα τέτοιο "κενό" δεν αναδεικνύεται πάντα. Για παράδειγμα, στους υπό εξέταση μηχανισμούς οι ιδιοτιμές κατανέμονται ομοιόμορφα μεταξύ 10^0 και 10^{10} .

Για την έρευνα των υπόψη μηχανισμών επιλέχθηκαν για αρχή τα 40 βήματα-αντιδράσεις (*steps*) και από εκεί και πέρα έγινε μία προσπάθεια για περαιτέρω μείωση, μέχρι το σημείο της εξαγωγής αξιόπιστων αποτελεσμάτων, η οποία για τον *S1* μηχανισμό είχε ως αποτέλεσμα την μείωση σε 35 βήματα-αντιδράσεις (*steps*) και στη συνέχεια σε 30, ενώ για τον *S2* έγινε σταδιακή μείωση σε 35, 30, 25 έως και 20 βήματα-αντιδράσεις (*steps*). Για την καλύτερη ανάγνωση των αποτελεσμάτων έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων των 2 μηχανισμών σε ίδιο αριθμό βημάτων-αντιδράσεων (*steps*), δηλαδή στα 40 βήματα-αντιδράσεις (*steps*) μεταξύ των *S1* και *S2*, στη συνέχεια στα 35 βήματα μεταξύ των *S1* και *S2* και στα 30 βήματα μεταξύ των *S1* και *S2*, ενώ ο Skeletal 1 (*S1*) θεωρήθηκε ο μηχανισμός πρότυπο καθώς, όπως έχει αποδειχτεί ([59]), δίνει αποτελέσματα πολύ υψηλής ακρίβειας σε σχέση με τον λεπτομερή μηχανισμό των Curran et al. ([3]). Οι δύο (2) τελευταίοι μειωμένοι (*reduced*) μηχανισμοί του *S2* (δηλαδή 25 και 20 βήματα) μελετήθηκαν μεταξύ τους.

Ως απαραίτητα δεδομένα για την χρησιμοποίηση του $S - STEP$ κώδικα είναι:

1. Ο λεπτομερής μηχανισμός
2. Μία αριθμητική λύση για τις θεμελιώδεις εξισώσεις διατήρησης, όπως αυτές περιγράφησαν στην Ενότητα 7
3. Ο αριθμός των βημάτων-αντιδράσεων (*steps*) στον μειωμένο (*reduced*) μηχανισμό.

Οι λεπτομερείς μηχανισμοί $S1$, $S2$ ήταν δεδομένοι [59]. Ο αριθμός S των βημάτων, αρχής γενομένης τα 40 βήματα και για τους δύο μηχανισμούς, μειωνότανε σταδιακά, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Σχετικά με τις αριθμητικές λύσεις, όπως αυτές προέκυψαν από την αριθμητική προσομοίωση των μηχανισμών στο προηγούμενο κεφάλαιο, για τον $S1$ χρησιμοποιήθηκε αριθμητική λύση από $\phi = 1.2$ και για τον $S2$ χρησιμοποιήθηκε λύση από $\phi = 1.2$ για τα 40, 35 και 30 βήματα (*steps*), ενώ για τα 25 και 20 βήματα (*steps*), λόγω της καλύτερης αξιοπιστίας, προτιμήθηκε λύση από $\phi = 1.4$.

Ξεκινώντας την ανάλυση των μειωμένων μηχανισμών, σημειώνεται πως χρησιμοποιήθηκαν αρχικές συνθήκες θερμοκρασίας $T = 300 K$ και πίεσης $P = 1 atm$.

10.1 Μειωμένοι Μηχανισμοί 40 Βημάτων-Αντιδράσεων

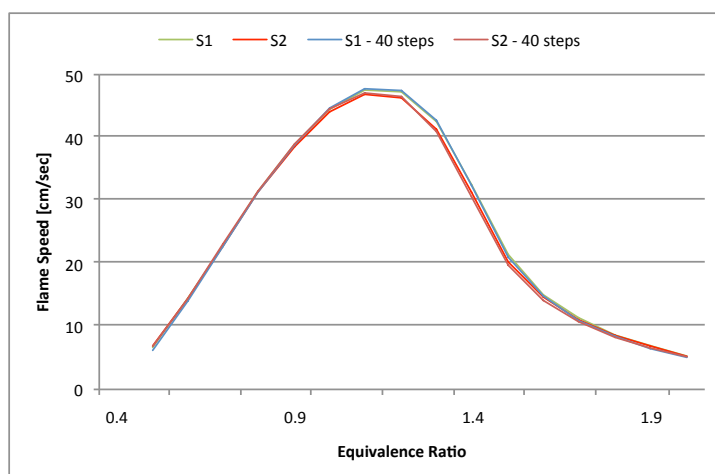
Στα 40 βήματα (*steps*), τα είδη που συμμετέχουν σε κάθε έναν μειωμένο (*reduced*) μηχανισμό που προέκυψε φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα, ενώ ο συνολικός μηχανισμός περιγράφεται στο Παράρτημα 12.1.

$S1 - 40$ βήματα	$S2 - 40$ βήματα
H	H
H_2	H_2
O	O
O_2	O_2
OH	OH
H_2O	H_2O
CO	CO
CO_2	CO_2
CH_3	CH_3
CH_4	CH_4
HO_2	HO_2

<i>S1 – 40 βήματα</i>	<i>S2 – 40 βήματα</i>
H_2O_2	H_2O_2
CH_2O	CH_2O
	CH_2
	CH_3O
C_2H_6	C_2H_6
C_2H_4	C_2H_4
C_2H_5	C_2H_5
C_2H_2	C_2H_2
C_2H_3	C_2H_3
CH_3OH	
CH_2CO	CH_2CO
CH_3CHO	
C_3H_{4-a}	C_3H_{4-a}
	$HCCO$
	PC_2H_4OH
	C_3H_{4-p}
C_3H_6	C_3H_6
C_4H_6	C_4H_6
IC_4H_7	
C_4H_7	C_4H_7
	NC_3H_7
C_4H_{8-1}	C_4H_{8-1}
C_2H_5CHO	C_2H_5CHO
C_5H_{10-1}	C_5H_{10-1}
	CH_3O_2
	$C_2H_5O_2$
	$NC_3H_7O_2$
C_2H_3CHO	
C_3H_{5-a}	C_3H_{5-a}
C_3H_3	C_3H_3
NC_3H_7CHO	

<i>S1</i> – 40 βήματα	<i>S2</i> – 40 βήματα
$C_2H_3COCH_3$	
CH_3CHCO	
$IC_3H_6CHCOCH_2$	
NC_4H_9CHO	
$HOCHO$	$HOCHO$
	C_6H_{12-1}
	C_6H_{11}
NC_7H_{16}	NC_7H_{16}
$C_4H_{14}O_{1-3}$	
$C_4H_{14}O_{1-4}$	
$C_4H_{14}O_{2-4}$	
$C_4H_{14}O_{2-5}$	
	$C_7H_{15}O_{2-2}$
	$C_7H_{15}O_{2-3}$
N_2	N_2

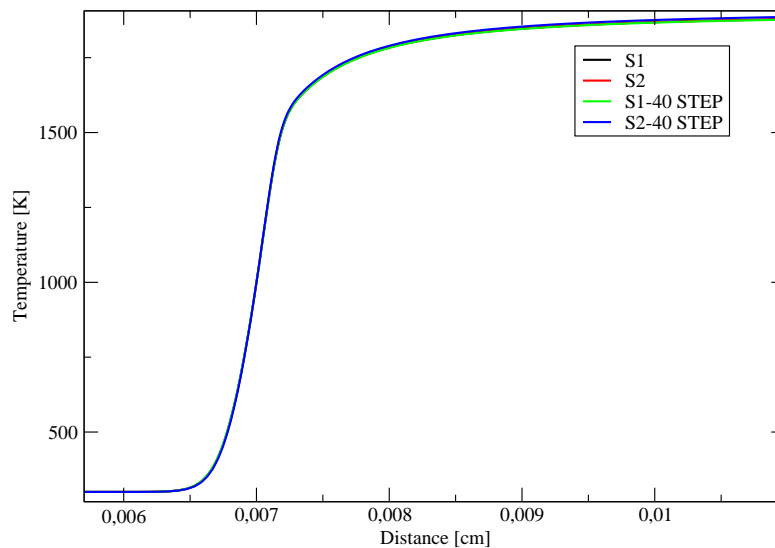
Στο ακόλουθο Σχ. (30) φαίνεται η μεταβολή της αρχικής ταχύτητας φλόγας σε σχέση με τη στοιχειομετρία του μίγματος. Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουνε σημαντικές αποκλίσεις όχι μόνο των μειωμένων (*reduced*) μηχανισμών σε σχέση με τους απλοποιημένους (*skeletal*) αλλά και μεταξύ των ίδιων των μειωμένων (*reduced*) μηχανισμών.



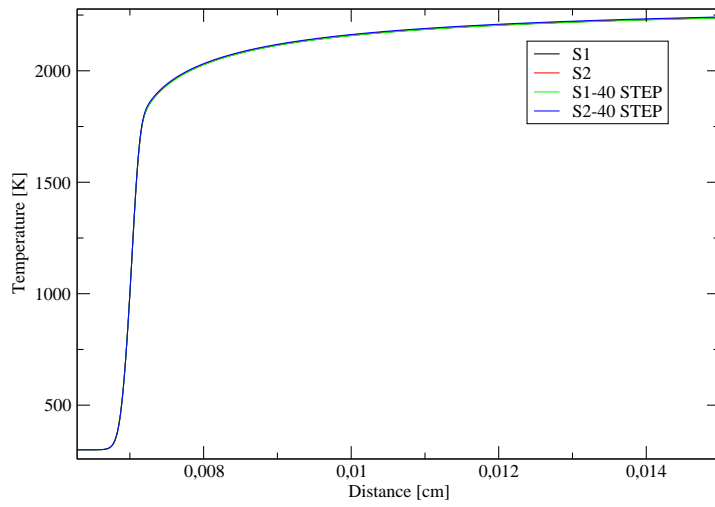
Σχήμα 30: Αρχική ταχύτητα φλόγας στα 40 βήματα των *S1*, *S2*

Πιο συγκεκριμένα, έχουμε μέγιστες αποκλίσεις του $S1 - 40step$ από τον $S1$ της τάξης περίπου του 5% για $\phi = 0.5$ και για $\phi = 2$ ενώ στην υπόλοιπη στοιχειομετρία έχουμε κατά μέσο όρο αποκλίσεις της τάξης περίπου του 1%. Ο $S2 - 40step$ παρουσιάζει μέγιστη απόκλιση από τον $S2$ της τάξης περίπου του 3% για $\phi = 0.5$ ενώ στην υπόλοιπη στοιχειομετρία έχουμε κατά μέσο όρο μηδενικές αποκλίσεις. Η σύγκριση του $S1 - 40step$ με τον $S2 - 40step$ αναδεικνύει μέγιστη απόκλιση της τάξης του 9% για $\phi = 0.5$ ενώ στην υπόλοιπη στοιχειομετρία έχουμε κατά μέσο όρο αποκλίσεις της τάξης περίπου του 3%.

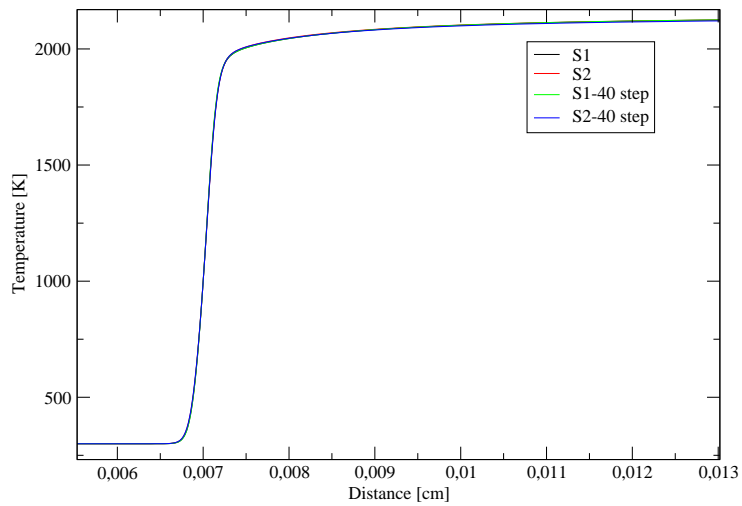
Στα Σχ.31, 32, 33, 34 απεικονίζεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας κατά μήκος της φλόγας για κάθε έναν από τους $40step$ μηχανισμούς για $\phi = 0.7, 1, 1.3, 1.8$ αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι τα προφίλ των θερμοκρασιών σχεδόν ταυτίζονται μεταξύ τους σε κάθε ϕ .



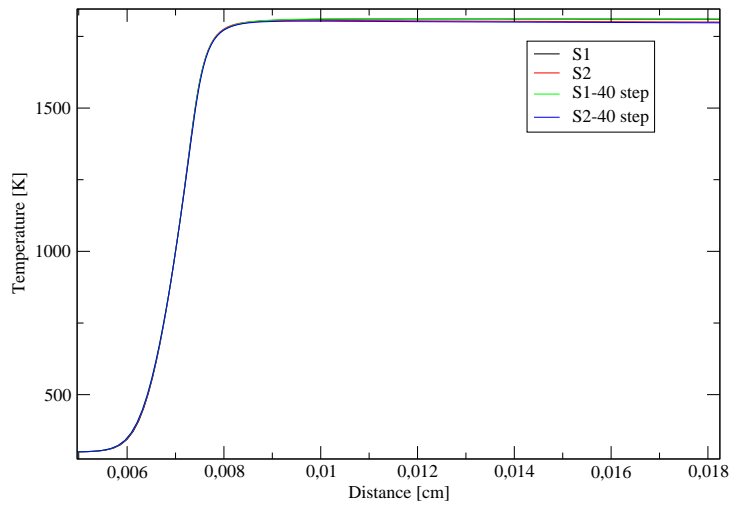
Σχήμα 31: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 40step$ και $S2 - 40step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 0.7$



Σχήμα 32: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 40step$ και $S2 - 40step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1$

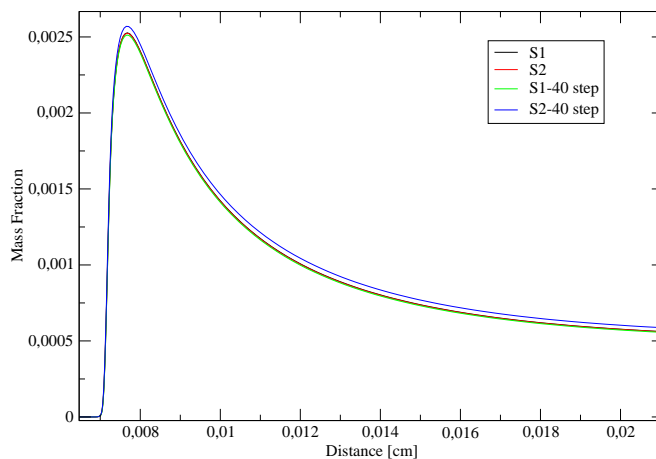


Σχήμα 33: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 40step$ και $S2 - 40step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1.3$

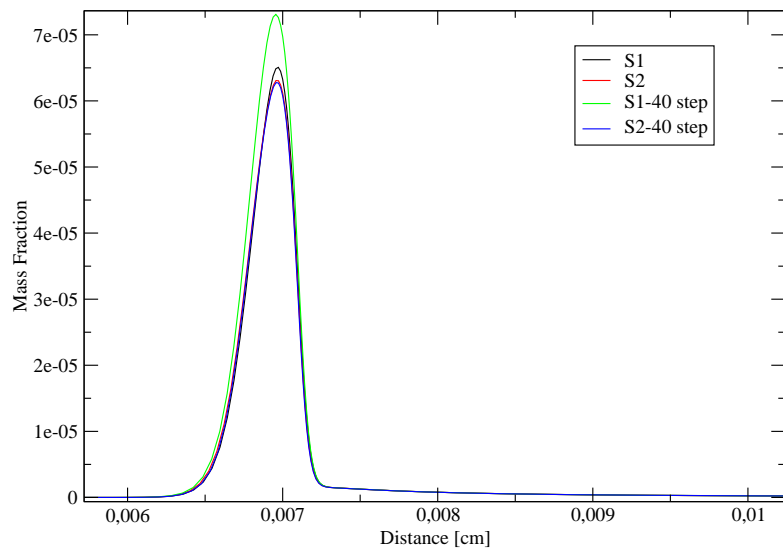


Σχήμα 34: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 40step$ και $S2 - 40step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1.8$

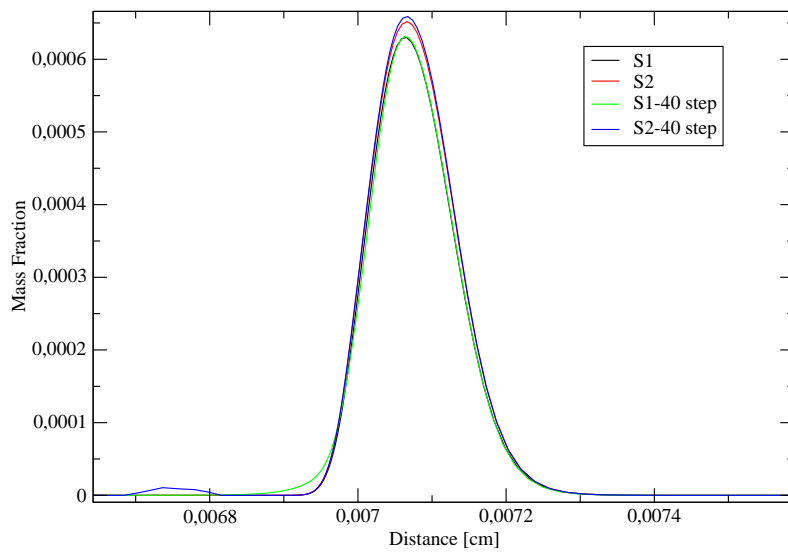
Όσον αφορά τα profiles των ειδών (*species*) παρουσιάζονται ενδεικτικά ως κύρια είδη τα OH , H_2O_2 , CH_3 , C_2H_4 , C_2H_5CHO , C_4H_{8-1} και ως δευτερεύοντα τα $OCHO$, HCO , CH , PC_4H_9 σε διάφορες στοιχειομετρίες μίγματος.



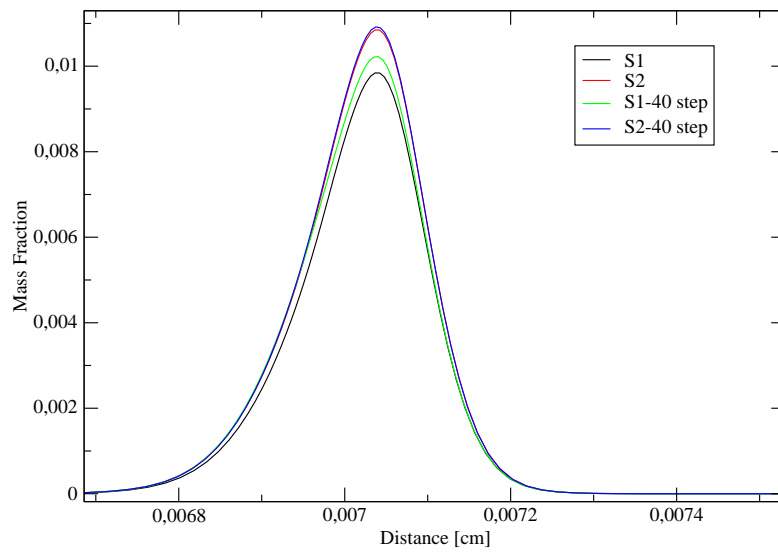
Σχήμα 35: Το OH σε $\phi = 0.7$



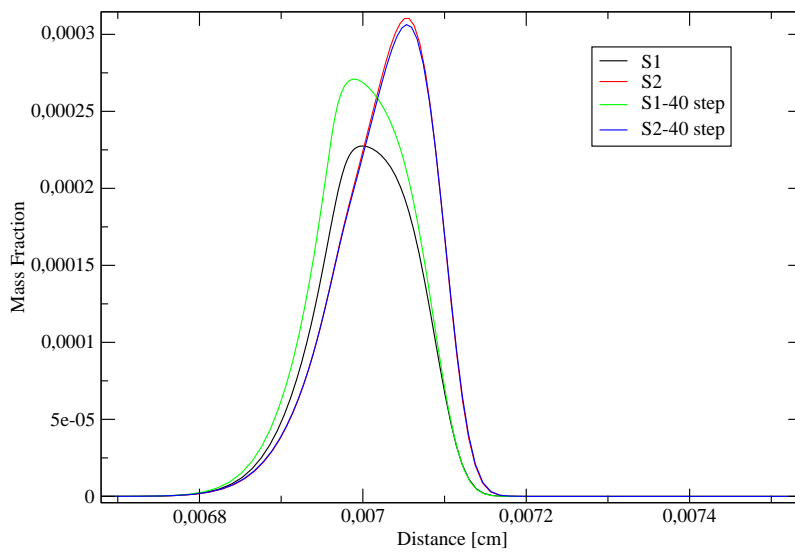
Σχήμα 36: Το H_2O_2 σε $\phi = 0.7$



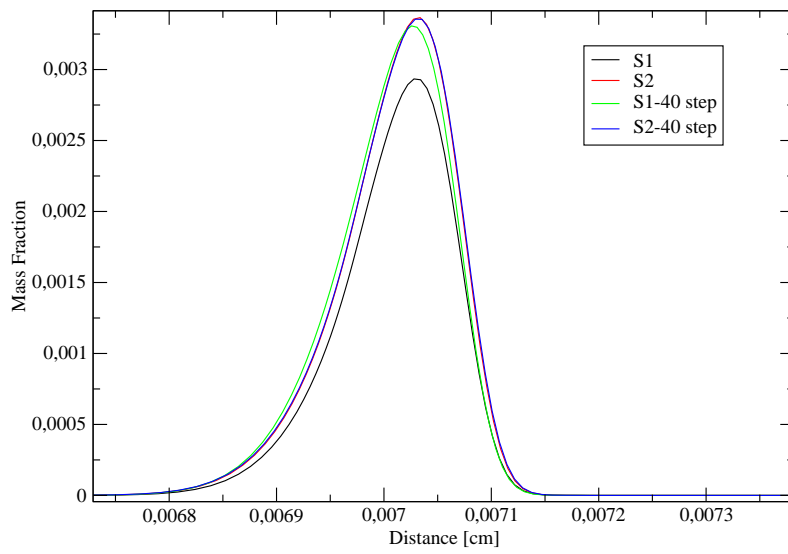
Σχήμα 37: Το CH_3 σε $\phi = 1$



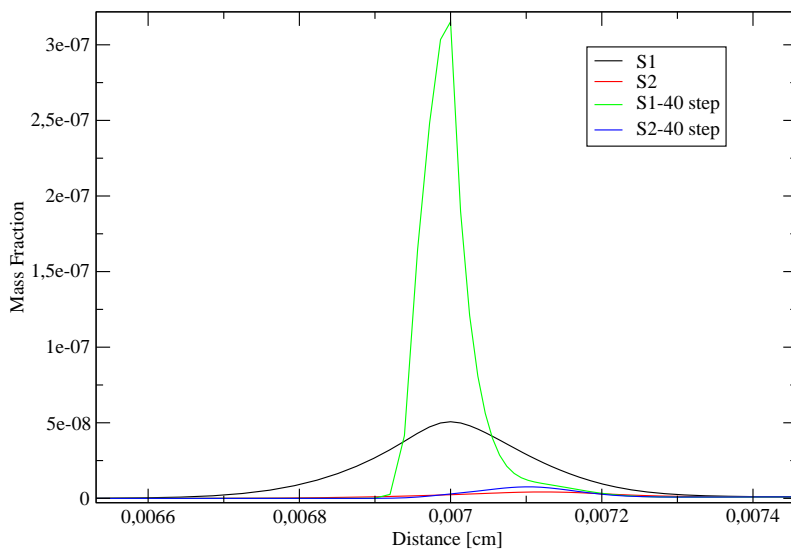
Σχήμα 38: Το C_2H_4 σε $\phi = 1$



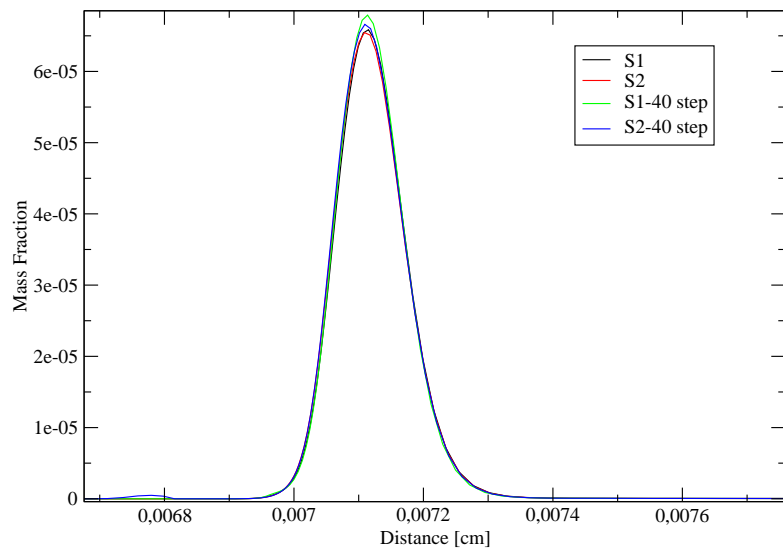
Σχήμα 39: Το C_2H_5CHO σε $\phi = 1.3$



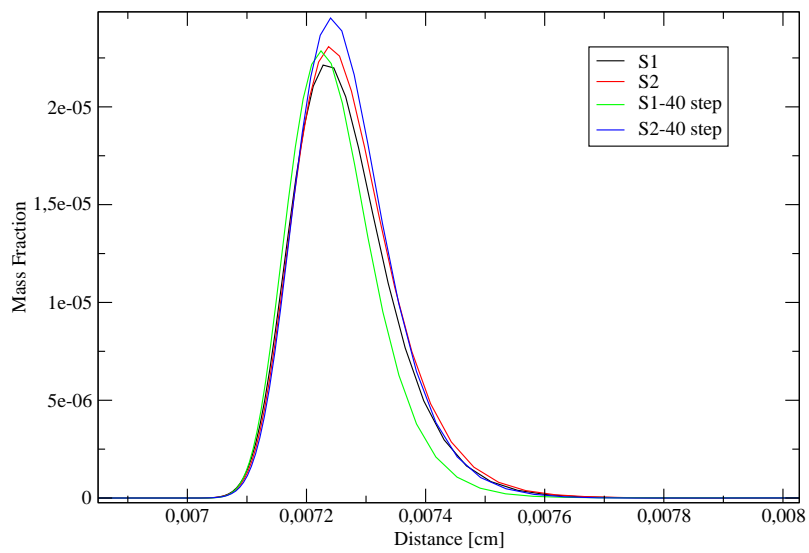
Σχήμα 40: Το C_4H_{8-1} σε $\phi = 1.3$



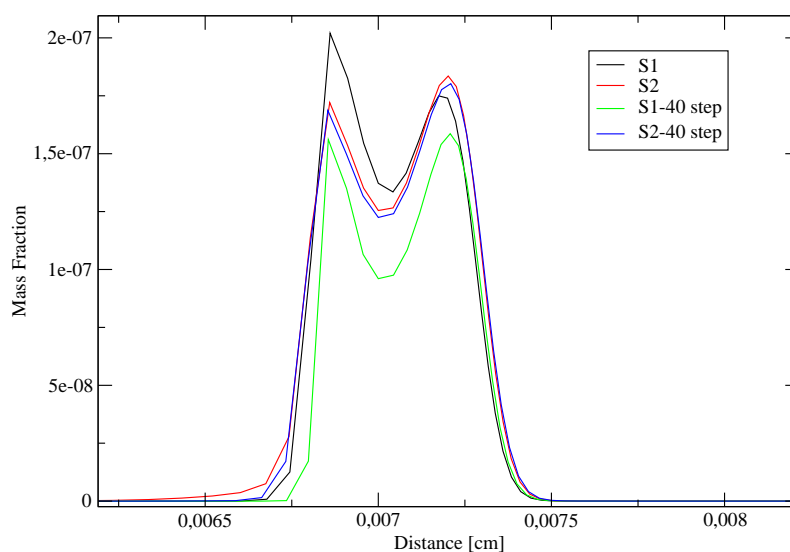
Σχήμα 41: Το $OCHO$ σε $\phi = 0.7$



Σχήμα 42: Το HCO σε $\phi = 1$



Σχήμα 43: Το CH σε $\phi = 1.3$



Σχήμα 44: Το PC_4H_9 σε $\phi = 1.8$

Στα ανωτέρω διαγράμματα παρατηρούμε πως στα κύρια είδη δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφοροποιήσεις. Στα δευτερεύοντα, μία ιδιαιτερότητα παρουσιάζει ο μηχανισμός $S1 - 40step$ στο $OCHO$, σε σχέση με τους υπόλοιπους, αλλά δεδομένου του ότι είναι δευτερεύοντα είδη και ότι η τάξη μεγέθους είναι μικρή (10^{-7}), δεν επηρεάζει την αποτελεσματικότητα του εν λόγω μηχανισμού.

Όσον αφορά τον υπολογιστικό χρόνο, στον $S1 - 40step$ επετεύχθη μείωση από 37% έως 48%, σε σχέση με τον αρχικό $S1$ μηχανισμό, με μέσο όρο μείωσης 43%, στο εύρος της στοιχειομετρίας. Στον $S2 - 40step$ επετεύχθη μείωση από 2% έως 10%, σε σχέση με τον αρχικό $S2$ μηχανισμό, με μέσο όρο μείωσης 6%, στο εύρος της στοιχειομετρίας.

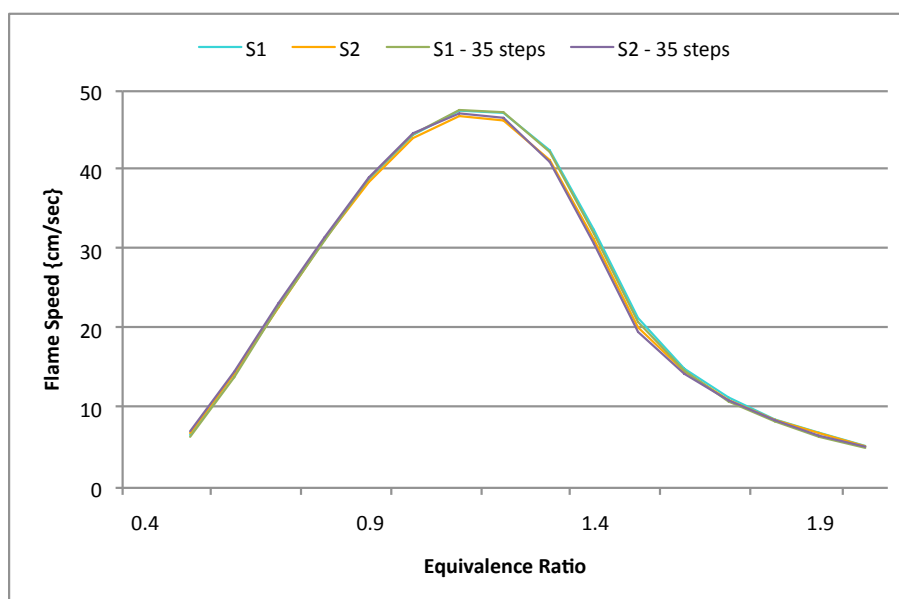
10.2 Μειωμένοι Μηχανισμοί 35 Βημάτων-Αντιδράσεων

Στα 35 βήματα, τα είδη που συμμετέχουν σε κάθε έναν μειωμένο (*reduced*) μηχανισμό που προέκυψε φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα, ενώ ο συνολικός μηχανισμός περιγράφεται στο Παράρτημα 12.2.

<i>S1 – 35 βήματα</i>	<i>S2 – 35 βήματα</i>
<i>H</i>	<i>H</i>
<i>H₂</i>	<i>H₂</i>
<i>O</i>	<i>O</i>
<i>O₂</i>	<i>O₂</i>
<i>OH</i>	<i>OH</i>
<i>H₂O</i>	<i>H₂O</i>
<i>CO</i>	<i>CO</i>
<i>CO₂</i>	<i>CO₂</i>
<i>CH₃</i>	<i>CH₃</i>
<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>
	<i>HO₂</i>
<i>H₂O₂</i>	<i>H₂O₂</i>
<i>CH₂O</i>	<i>CH₂O</i>
	<i>CH₂</i>
	<i>CH₃O</i>
<i>C₂H₆</i>	<i>C₂H₆</i>
<i>C₂H₄</i>	<i>C₂H₄</i>
	<i>C₂H₅</i>
<i>C₂H₂</i>	<i>C₂H₂</i>
<i>C₂H₃</i>	<i>C₂H₃</i>
<i>CH₃OH</i>	
<i>CH₂CO</i>	<i>CH₂CO</i>
<i>CH₃CHO</i>	
<i>C₃H_{4-a}</i>	<i>C₃H_{4-a}</i>
	<i>HCCO</i>
	<i>C₃H_{4-p}</i>
<i>C₃H₆</i>	<i>C₃H₆</i>
<i>C₄H₆</i>	<i>C₄H₆</i>
<i>IC₄H₇</i>	
	<i>C₄H₇</i>

<i>S1 – 35 βήματα</i>	<i>S2 – 35 βήματα</i>
C_4H_{8-1}	C_4H_{8-1}
	C_2H_5CHO
C_5H_{10-1}	C_5H_{10-1}
	CH_3O_2
C_2H_3CHO	
	C_3H_{5-a}
C_3H_3	C_3H_3
NC_3H_7CHO	
$C_2H_3COCH_3$	
CH_3CHCO	
$IC_3H_6CHCOCH_2$	
NC_4H_9CHO	
$HOCHO$	$HOCHO$
	C_6H_{12-1}
	C_6H_{11}
NC_7H_{16}	NC_7H_{16}
$C_4H_{14}O_{1-3}$	
$C_4H_{14}O_{1-4}$	
$C_4H_{14}O_{2-4}$	
$C_4H_{14}O_{2-5}$	
	$C_7H_{15}O_{2-2}$
N_2	N_2

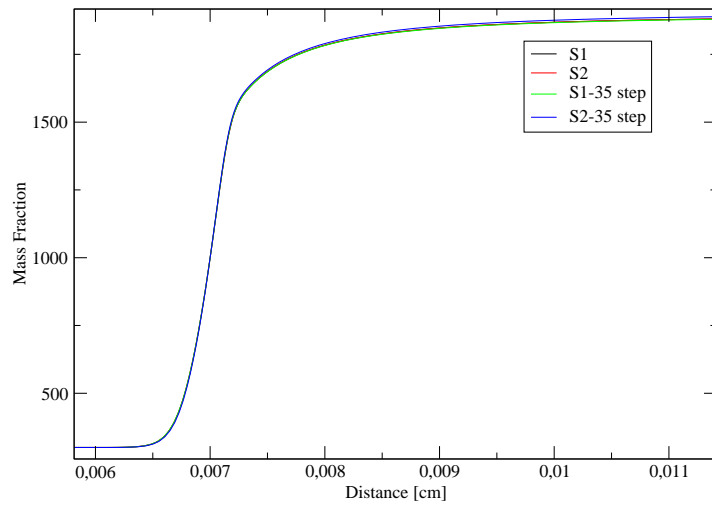
Στο ακόλουθο Σχ. (45) φαίνεται η μεταβολή της αρχικής ταχύτητας φλόγας σε σχέση με τη στοιχειομετρία του μίγματος.



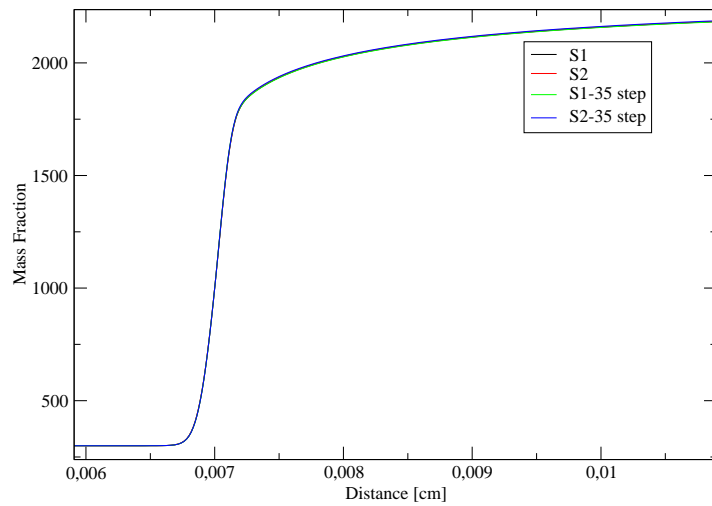
Σχήμα 45: Αρχική ταχύτητα φλόγας στα 35 βήματα των $S1$, $S2$

Μέγιστες αποκλίσεις εντοπίζονται για τον $S1 - 35step$ της τάξης περίπου του 6% για $\phi = 0.5$ και για $\phi = 2$ ενώ στην υπόλοιπη στοιχειομετρία έχουμε κατά μέσο όρο αποκλίσεις της τάξης περίπου του 1%. Ο $S2 - 35step$ παρουσιάζει μέγιστη απόκλιση από τον $S2$ της τάξης περίπου του 4% για $\phi = 0.5$ ενώ στην υπόλοιπη στοιχειομετρία έχουμε κατά μέσο όρο μηδενικές αποκλίσεις. Η σύγκριση του $S1 - 35step$ με τον $S2 - 35step$ αναδεικνύει μέγιστη απόκλιση της τάξης του 10% για $\phi = 0.5$ ενώ στην υπόλοιπη στοιχειομετρία έχουμε κατά μέσο όρο αποκλίσεις της τάξης περίπου του 3%.

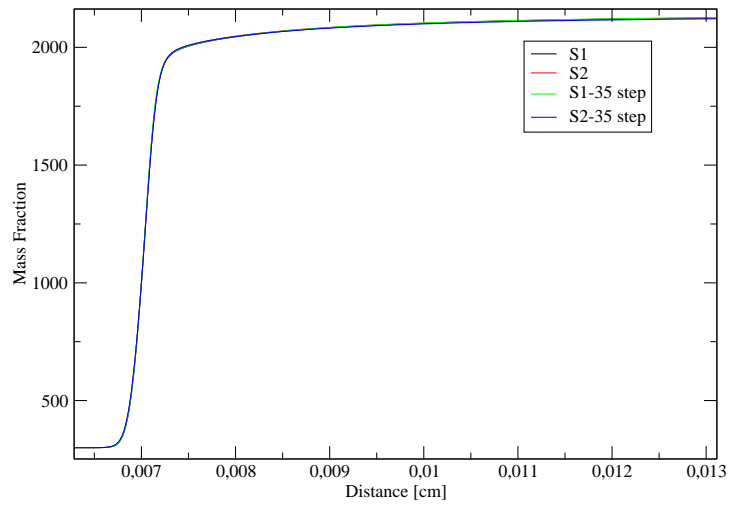
Στα Σχ.46, 47, 48, 49 απεικονίζεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας κατά μήκος της φλόγας για κάθε έναν από τους 35step μηχανισμούς για $\phi = 0.7, 1, 1.3, 1.8$ αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι τα προφίλ των θερμοκρασιών σχεδόν ταυτίζονται μεταξύ τους σε κάθε ϕ .



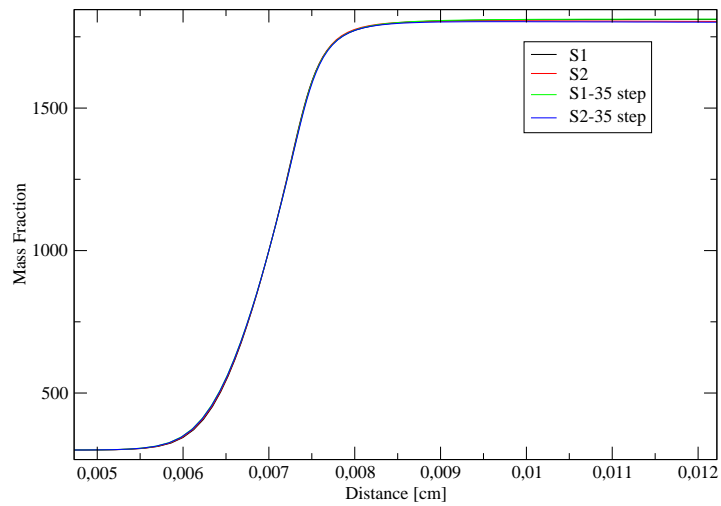
Σχήμα 46: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 35step$ και $S2 - 35step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 0.7$



Σχήμα 47: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 35step$ και $S2 - 35step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1$

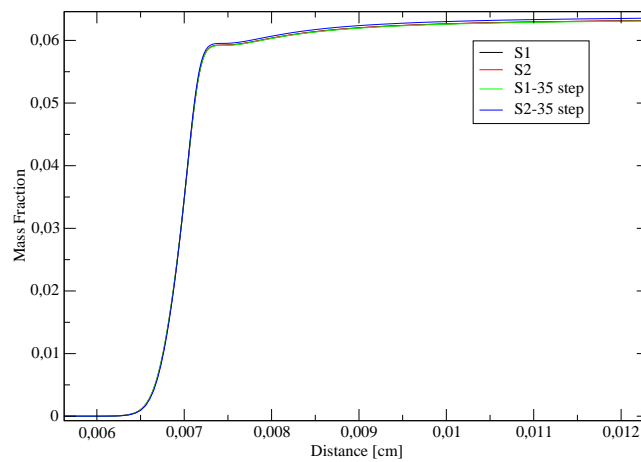


Σχήμα 48: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 35step$ και $S2 - 35step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1.3$

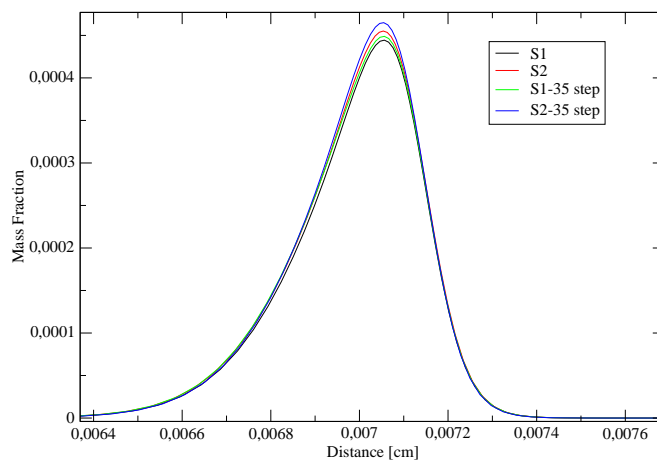


Σχήμα 49: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 35step$ και $S2 - 35step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1.8$

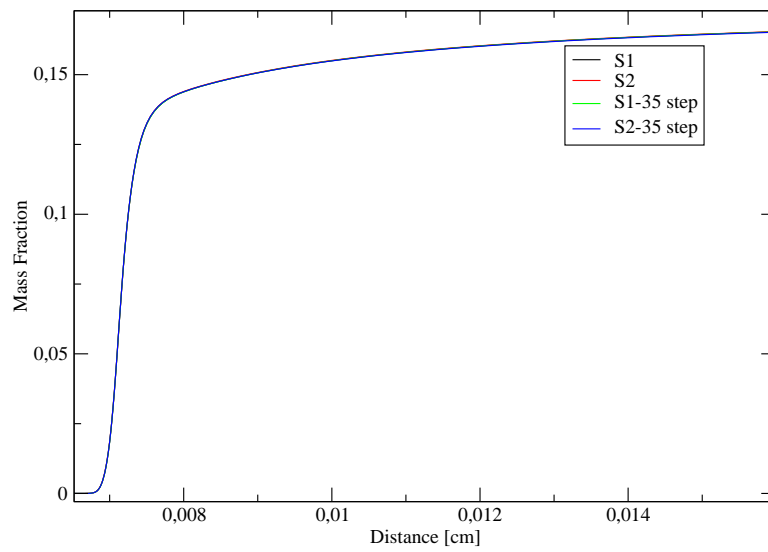
Όσον αφορά τα profiles των ειδών παρουσιάζονται ενδεικτικά ως κύρια είδη τα H_2O , CH_4 , CH_2O , CO_2 , $HOCHO$, C_2H_2 και ως δευτερεύοντα τα $CH_2(s)$, NC_3H_7 , C_7H_{15-3} , C_3H_2 σε διάφορες στοιχειομετρίες μίγματος.



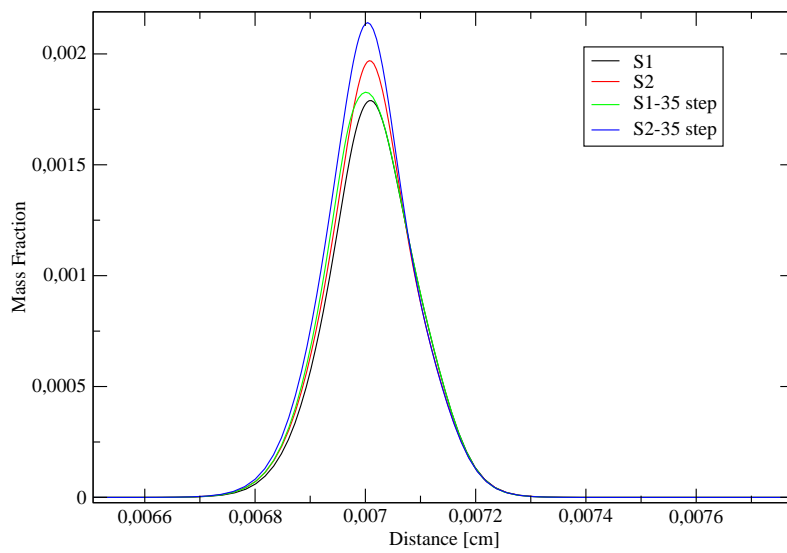
Σχήμα 50: Το H_2O σε $\phi = 0.7$



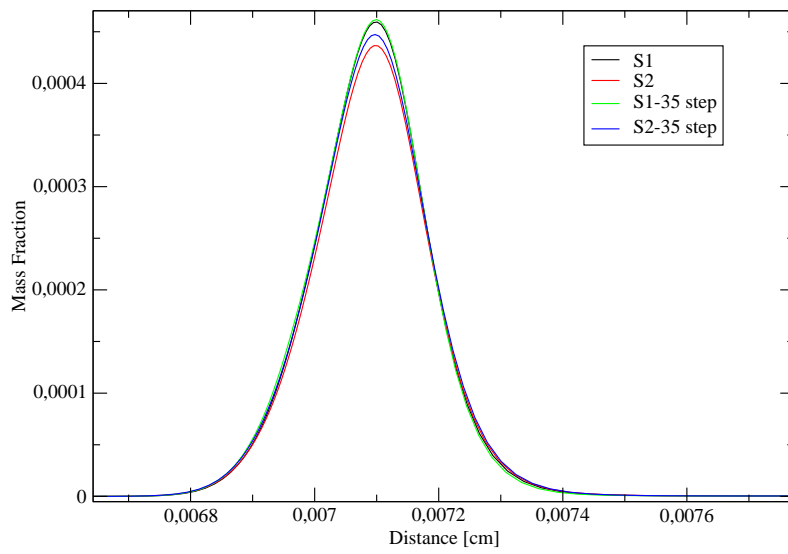
Σχήμα 51: Το CH_4 σε $\phi = 0.7$



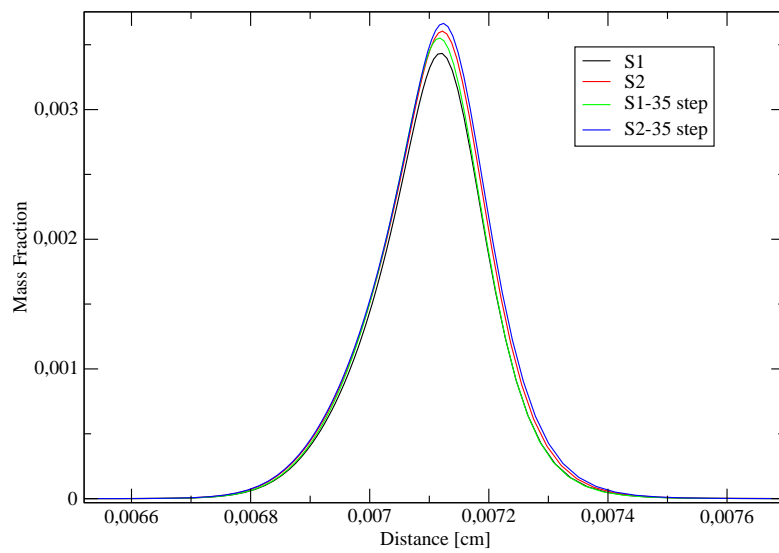
Σχήμα 52: Το CO_2 σε $\phi = 1$



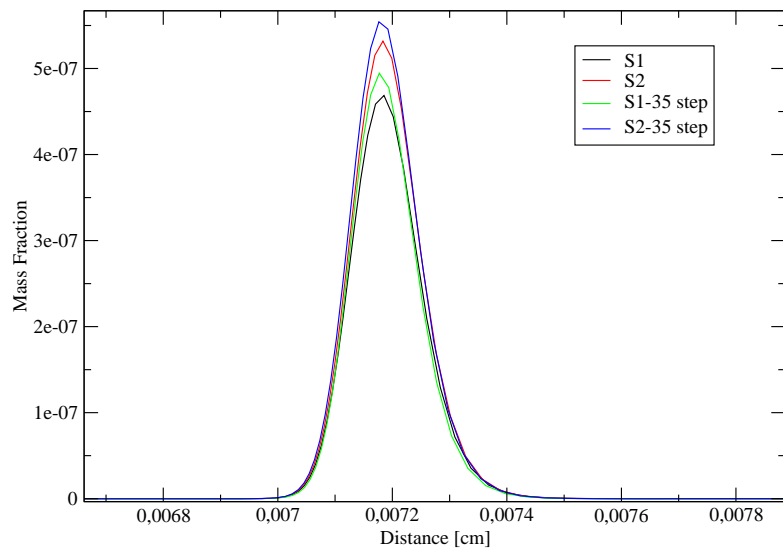
Σχήμα 53: Το CH_2O σε $\phi = 1$



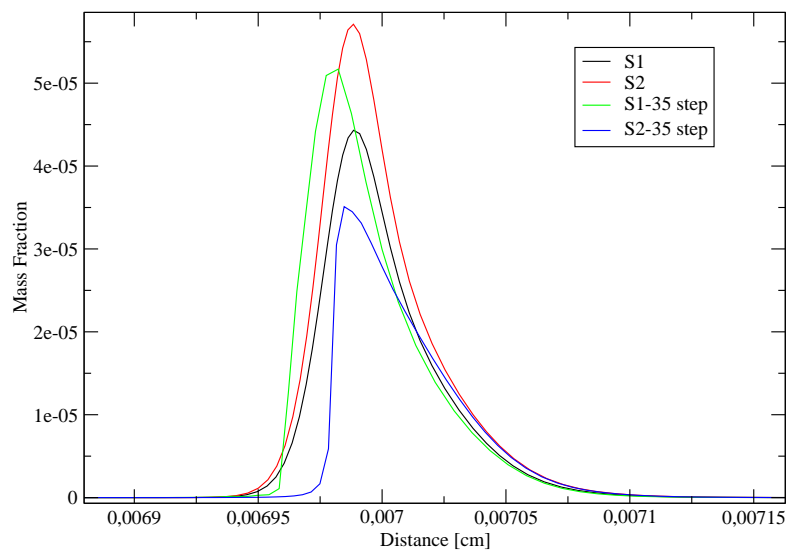
Σχήμα 54: Το $HOCHO$ σε $\phi = 1.3$



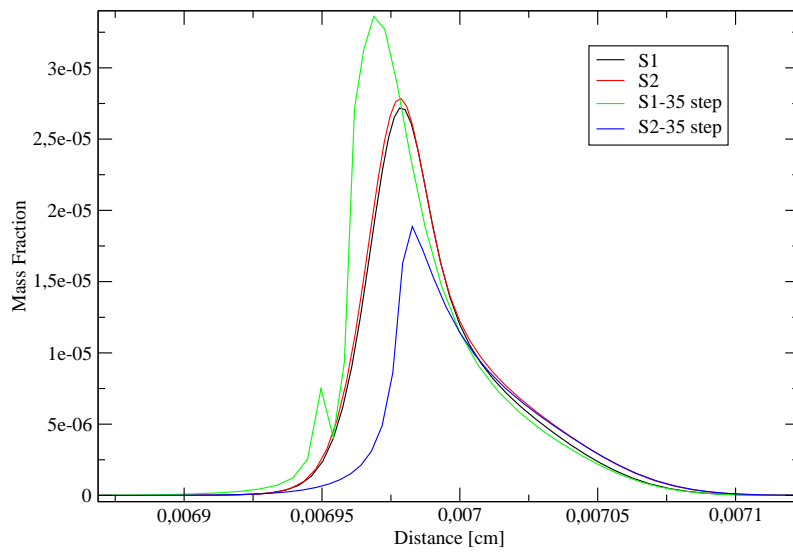
Σχήμα 55: Το C_2H_2 σε $\phi = 1.3$



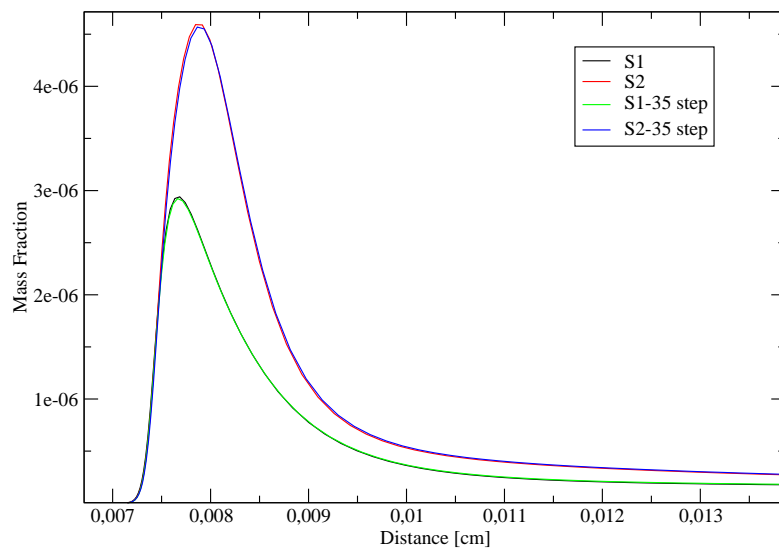
Σχήμα 56: Το $CH_2(s)$ σε $\phi = 0.7$



Σχήμα 57: Το NC_3H_7 σε $\phi = 1$



Σχήμα 58: Το C_7H_{15-3} σε $\phi = 1.3$



Σχήμα 59: Το C_3H_2 σε $\phi = 1.8$

Χωρίς ουσιαστικές διαφοροποιήσεις τα profiles των ανωτέρω κύριων ειδών. Μικρές διαφοροποιήσεις παρουσιάζονται στα δευτερεύοντα είδη οι οποίες, όμως, είναι στα όρια του αποδεκτού.

Όσον αφορά τον υπολογιστικό χρόνο, στον *S1 – 35step* επετεύχθη μείωση από 33% έως 52%, σε σχέση με τον αρχικό *S1* μηχανισμό, με μέσο όρο μείωσης 45%, στο εύρος της στοιχειομετρίας. Στον *S2 – 35step* επετεύχθη μείωση από 14% έως 20%, σε σχέση με τον αρχικό *S2* μηχανισμό, με μέσο όρο μείωσης 18%, στο εύρος της στοιχειομετρίας.

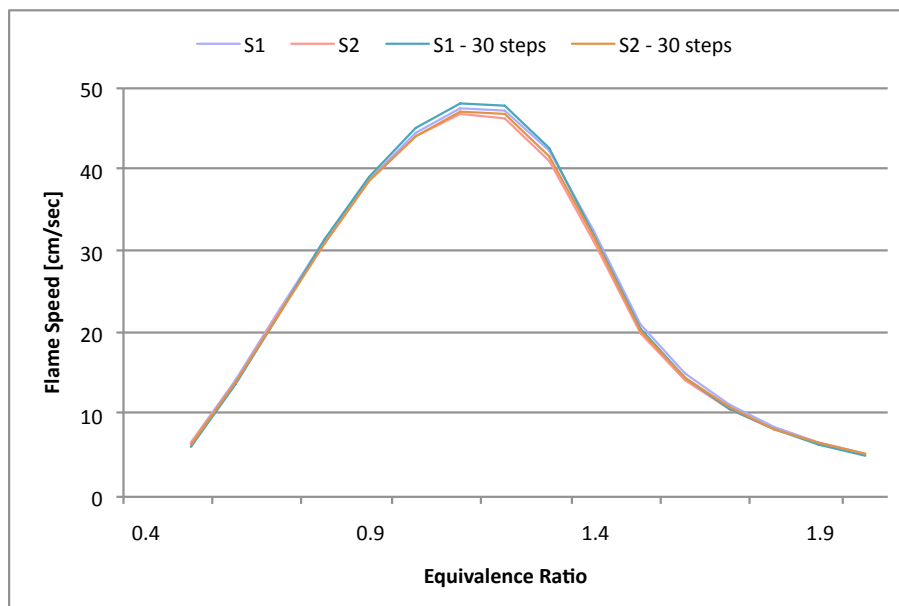
10.3 Μειωμένοι Μηχανισμοί 30 Βημάτων-Αντιδράσεων

Στα 30 βημάτα-αντιδράσεις (*steps*), τα είδη που συμμετέχουν σε κάθε έναν μειωμένο (*reduced*) μηχανισμό που προέκυψε φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα, ενώ ο συνολικός μηχανισμός περιγράφεται στο Παράρτημα 12.3.

<i>S1 – 30 βήματα</i>	<i>S2 – 30 βήματα</i>
<i>H</i>	<i>H</i>
<i>H₂</i>	<i>H₂</i>
	<i>O</i>
<i>O₂</i>	<i>O₂</i>
<i>OH</i>	<i>OH</i>
<i>H₂O</i>	<i>H₂O</i>
<i>CO</i>	<i>CO</i>
<i>CO₂</i>	<i>CO₂</i>
<i>CH₃</i>	<i>CH₃</i>
<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>
	<i>HO₂</i>
	<i>H₂O₂</i>
<i>CH₂O</i>	<i>CH₂O</i>
	<i>CH₃O</i>
<i>C₂H₆</i>	<i>C₂H₆</i>
<i>C₂H₄</i>	<i>C₂H₄</i>
<i>C₂H₂</i>	<i>C₂H₂</i>

<i>S1 – 30 βήματα</i>	<i>S2 – 30 βήματα</i>
	C_2H_3
CH_3OH	
CH_2CO	CH_2CO
CH_3CHO	
C_3H_{4-a}	C_3H_{4-a}
	C_3H_{4-p}
C_3H_6	C_3H_6
C_4H_6	C_4H_6
	C_4H_7
C_4H_{8-1}	C_4H_{8-1}
	C_2H_5CHO
	C_5H_{10-1}
	CH_3O_2
C_2H_3CHO	
	C_3H_{5-a}
C_3H_3	C_3H_3
NC_3H_7CHO	
$C_2H_3COCH_3$	
CH_3CHCO	
$IC_3H_6CHCOCH_2$	
NC_4H_9CHO	
$HOCHO$	$HOCHO$
	C_6H_{12-1}
NC_7H_{16}	NC_7H_{16}
$C_4H_{14}O_{1-3}$	
$C_4H_{14}O_{1-4}$	
$C_4H_{14}O_{2-4}$	
$C_4H_{14}O_{2-5}$	
N_2	N_2

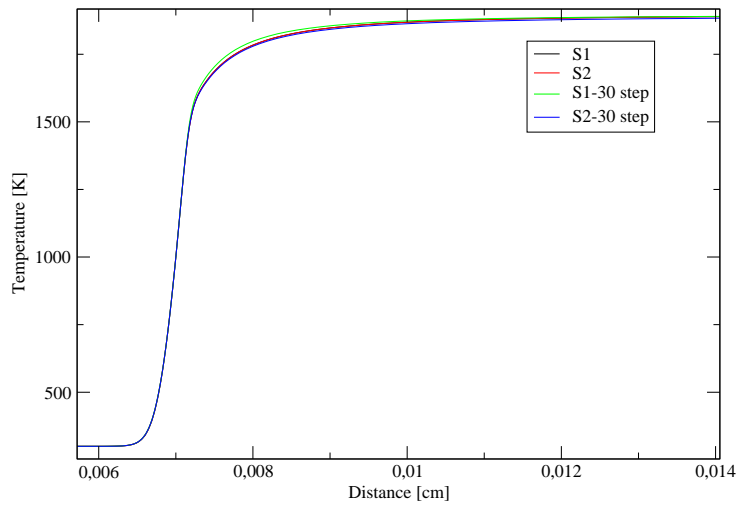
Στο ακόλουθο Σχ. (60) φαίνεται η μεταβολή της αρχικής ταχύτητας φλόγας σε σχέση με τη στοιχειομετρία του μίγματος.



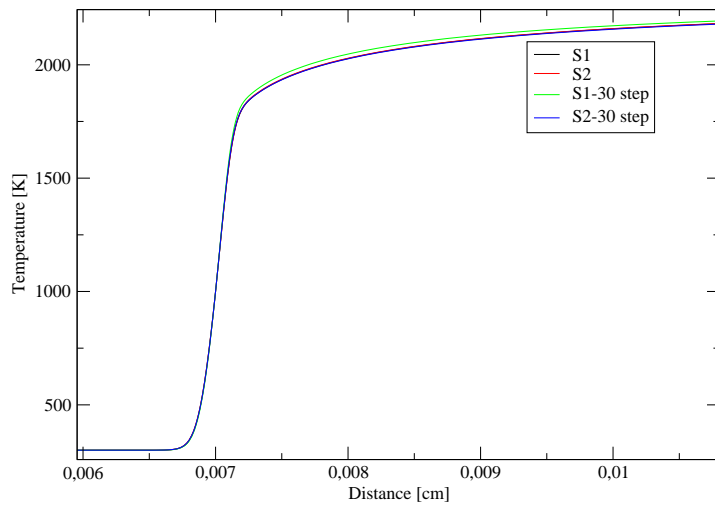
Σχήμα 60: Αρχική ταχύτητα φλόγας στα 30 βήματα των $S1$, $S2$

Μέγιστες αποκλίσεις εντοπίζονται για τον $S1 - 30step$ της τάξης περίπου του 7% για $\phi = 0.5$ και για $\phi = 2$ περίπου 5% ενώ στην υπόλοιπη στοιχειομετρία έχουμε κατά μέσο όρο αποκλίσεις της τάξης περίπου του 1%. Ο $S2 - 30step$ παρουσιάζει μέγιστη απόκλιση από τον $S2$ της τάξης περίπου του 2% για $\phi = 1.4, 1.5$ ενώ στην υπόλοιπη στοιχειομετρία έχουμε κατά μέσο όρο μηδενικές αποκλίσεις. Η σύγκριση του $S1 - 30step$ με τον $S2 - 30step$ αναδεικνύει μέγιστη απόκλιση της τάξης του 7% για $\phi = 0.5$ ενώ στην υπόλοιπη στοιχειομετρία έχουμε κατά μέσο όρο αποκλίσεις της τάξης περίπου του 2%.

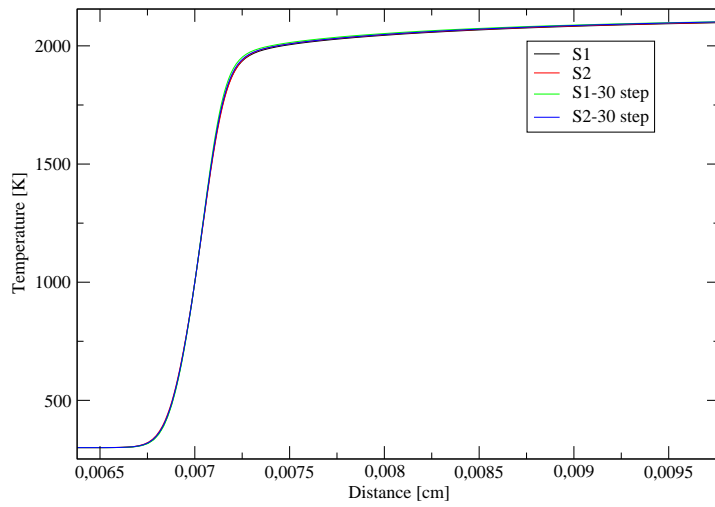
Στα Σχ.61, 62, 63, 64 απεικονίζεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας κατά μήκος της φλόγας για κάθε έναν από τους 30step μηχανισμούς για $\phi = 0.7, 1, 1.3, 1.8$ αντίστοιχα.



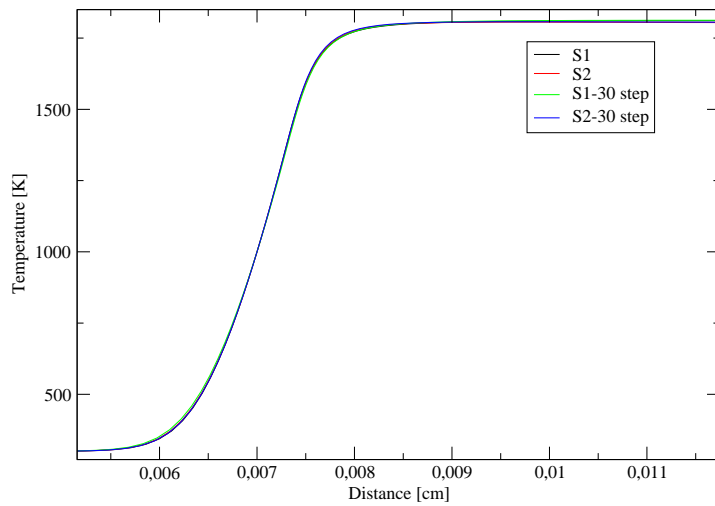
Σχήμα 61: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 30step$ και $S2 - 30step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 0.7$



Σχήμα 62: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 30step$ και $S2 - 30step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1$

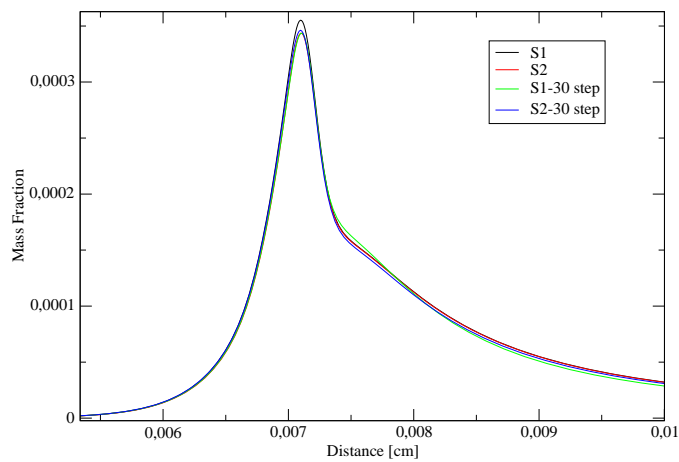


Σχήμα 63: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 30step$ και $S2 - 30step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1.3$

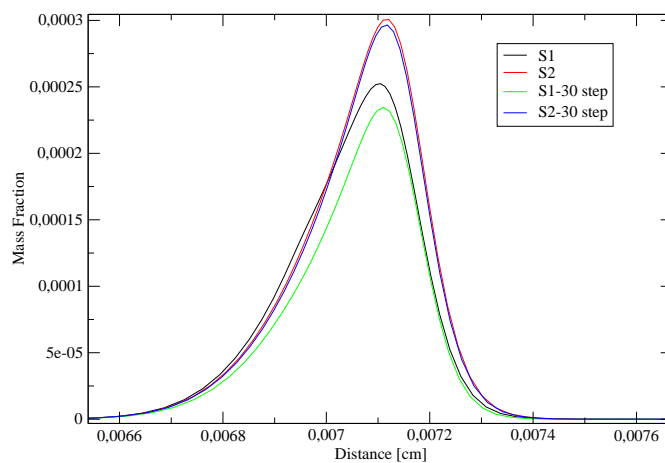


Σχήμα 64: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S1 - 30step$ και $S2 - 30step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1.8$

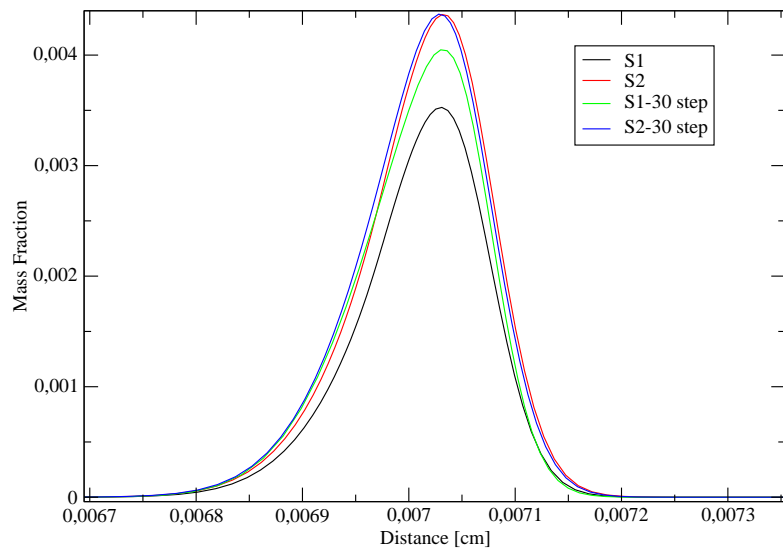
Όσον αφορά τα profiles των ειδών παρουσιάζονται ενδεικτικά ως κύρια είδη τα H_2 , CH_2CO , C_3H_6 , C_3H_{4-a} , C_4H_6 , nC_7H_{16} και ως δευτερεύοντα τα C_2H , $HCCO$, $HOCH_2O$, C_7H_{15-1} σε διάφορες στοιχειομετρικές μίγματα.



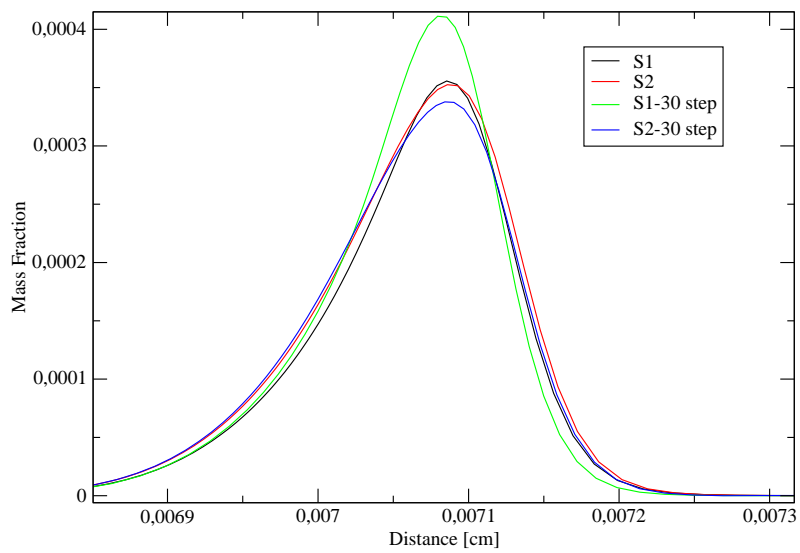
Σχήμα 65: Το H_2 σε $\phi = 0.7$



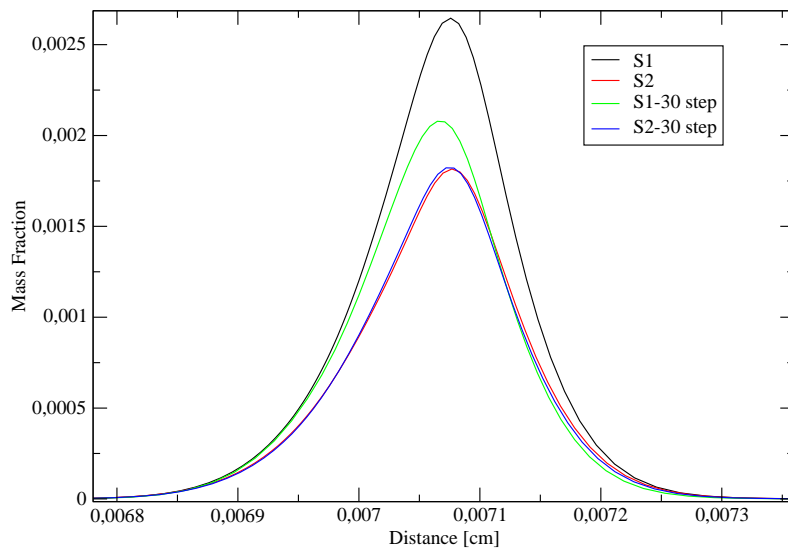
Σχήμα 66: Το CH_2CO σε $\phi = 0.7$



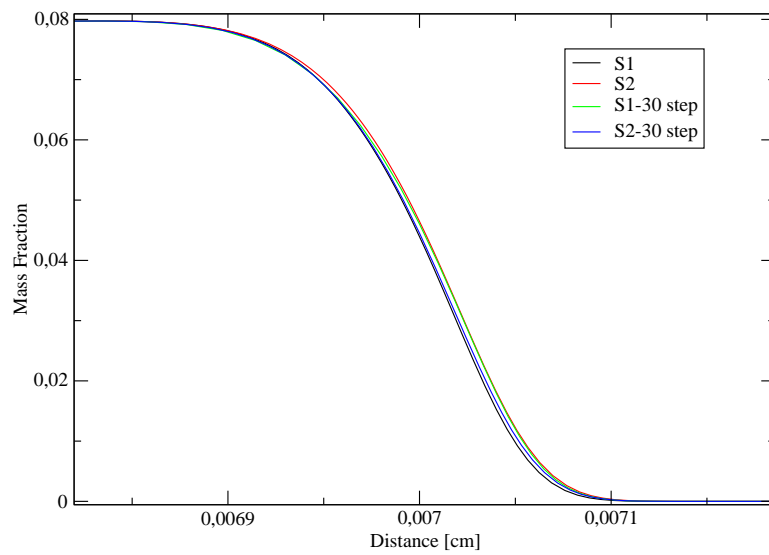
Σχήμα 67: Το C_3H_6 σε $\phi = 1$



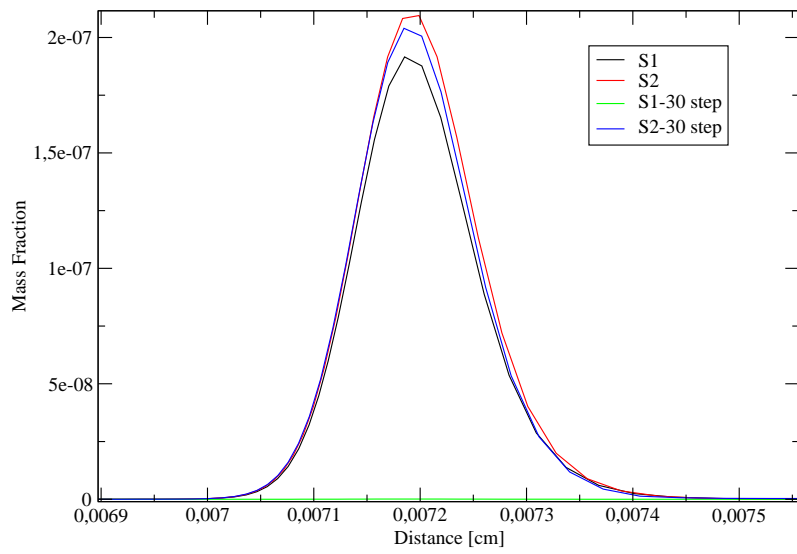
Σχήμα 68: Το C_3H_{4-a} σε $\phi = 1$



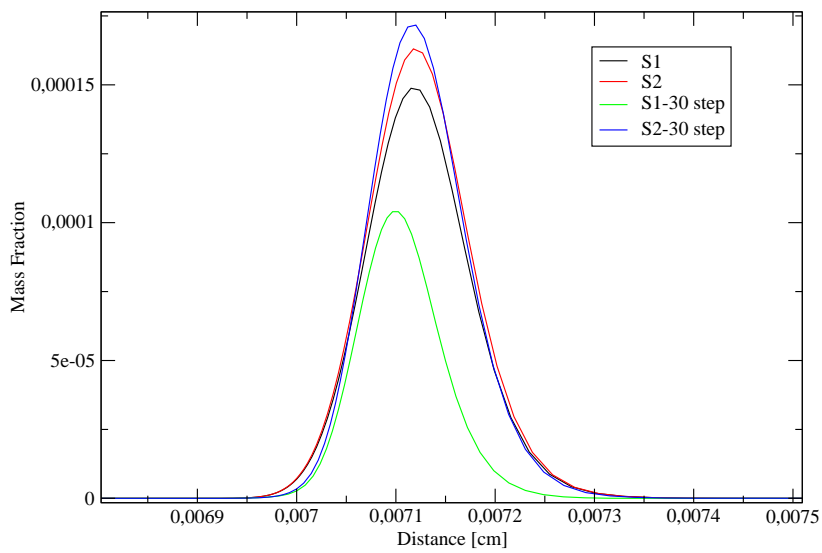
Σχήμα 69: Το C_4H_6 σε $\phi = 1.3$



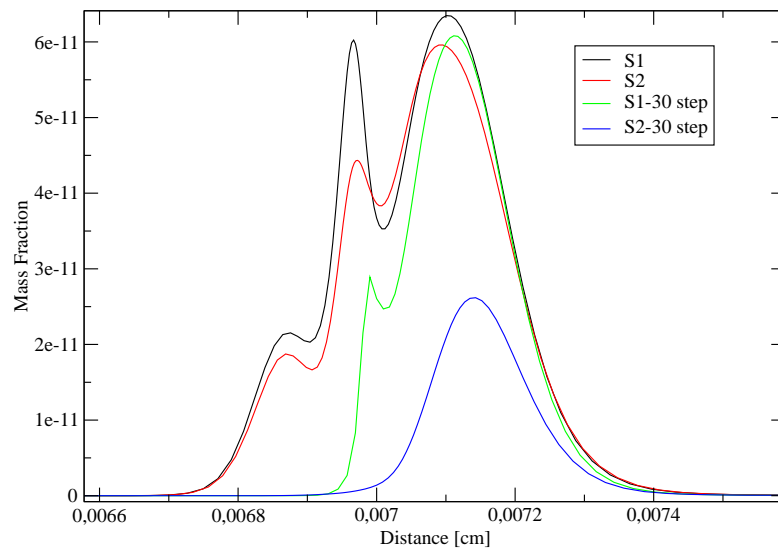
Σχήμα 70: Το nC_7H_{16} σε $\phi = 1.3$



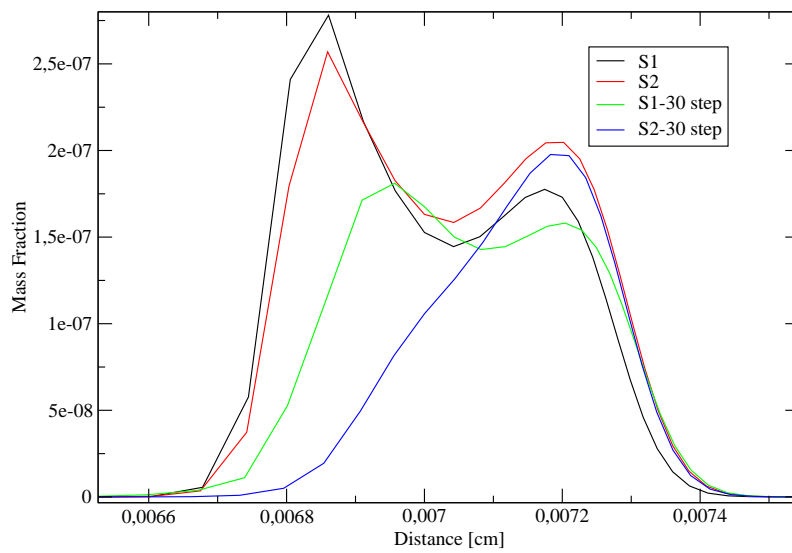
Σχήμα 71: Το C_2H σε $\phi = 0.7$



Σχήμα 72: Το $HCCO$ σε $\phi = 1$



Σχήμα 73: Το $HOCH_2O$ σε $\phi = 1.3$



Σχήμα 74: Το C_7H_{15-1} σε $\phi = 1.8$

Χωρίς ουσιαστικές διαφοροποιήσεις και εδώ τα profiles των ανωτέρω κύριων ειδών. Μικρές διαφοροποιήσεις παρουσιάζονται στα δευτερεύοντα είδη οι οποίες, όμως, είναι στα όρια του αποδεκτού.

Όσον αφορά τον υπολογιστικό χρόνο, στον $S1 - 30step$ επετεύχθη μείωση από 50% έως 62% (ανάλογα με τη στοιχειομετρία του μίγματος), σε σχέση με τον αρχικό $S1$ μηχανισμό, με μέσο όρο μείωσης 56%, στο εύρος της στοιχειομετρίας. Στον $S2 - 30step$ επετεύχθη μείωση από 23% έως 32%, σε σχέση με τον αρχικό $S2$ μηχανισμό, με μέσο όρο μείωσης 26%, στο εύρος της στοιχειομετρίας.

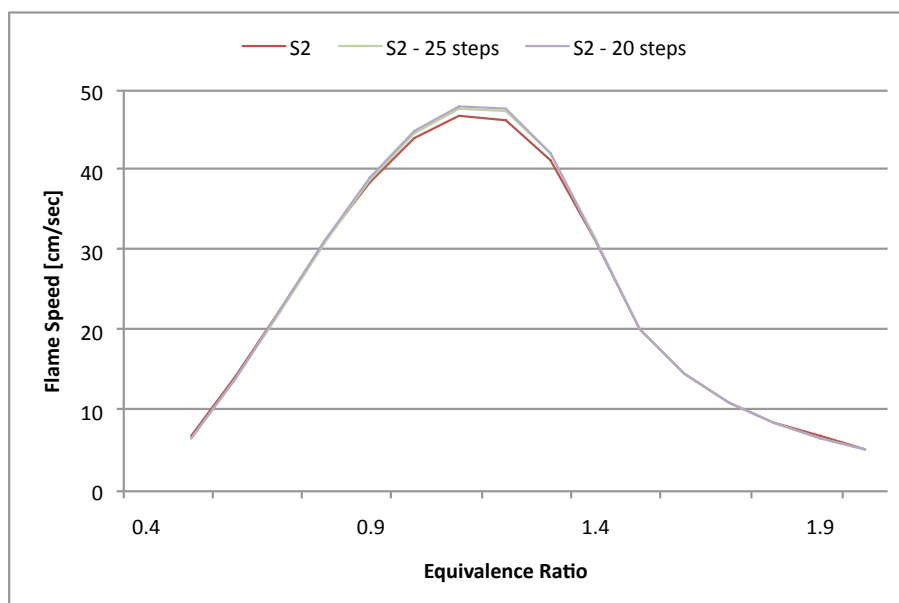
10.4 Μειωμένοι Μηχανισμοί 25 και 20 Βημάτων-Αντιδράσεων

Στα 25 και 20 βήματα-αντιδράσεις (*steps*), τα είδη (*species*) που συμμετέχουν σε κάθε έναν μειωμένο (*reduced*) μηχανισμό που προέκυψε φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα, ενώ ο συνολικός μηχανισμός περιγράφεται στα Παραρτήματα 12.4 και 12.5 αντίστοιχα. Ενδεικτικά, και μόνο για τον μηχανισμό των 20 βημάτων, αναφέρονται στο Παράρτημα 12.6 και οι καθολικοί ρυθμοί αντίδρασης.

$S2 - 25$ βήματα	$S2 - 20$ βήματα
H	H
H_2	H_2
O_2	O_2
OH	OH
H_2O	H_2O
CO	CO
CO_2	CO_2
CH_3	CH_3
CH_4	CH_4
HO_2	
H_2O_2	H_2O_2
C_2H_6	C_2H_6
C_2H_4	C_2H_4
C_2H_2	C_2H_2

<i>S2</i> – 25 βήματα	<i>S2</i> – 20 βήματα
C_2H_3	
CH_2CO	CH_2CO
C_3H_{4-a}	C_3H_{4-a}
C_3H_{4-p}	
C_3H_6	C_3H_6
C_4H_6	C_4H_6
C_4H_{8-1}	C_4H_{8-1}
C_5H_{10-1}	
CH_3O_2	
C_3H_{5-a}	C_3H_{5-a}
C_3H_3	C_3H_3
$HOCHO$	$HOCHO$
NC_7H_{16}	NC_7H_{16}
N_2	N_2

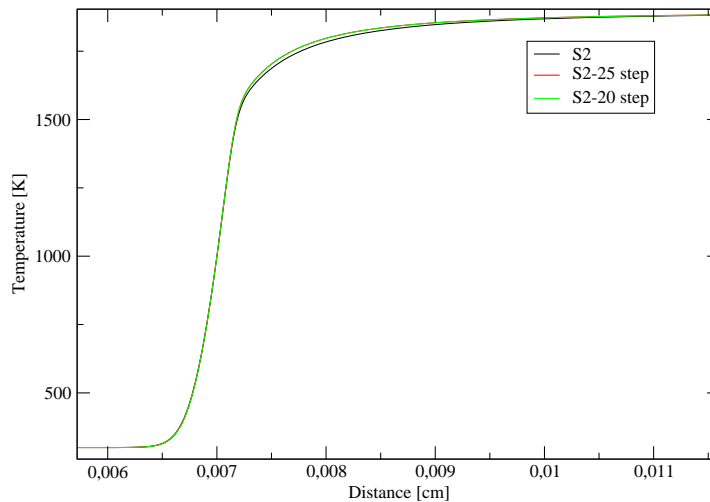
Στο ακόλουθο Σχ. (75) φαίνεται η μεταβολή της αρχικής ταχύτητας φλόγας σε σχέση με τη στοιχειομετρία του μίγματος.



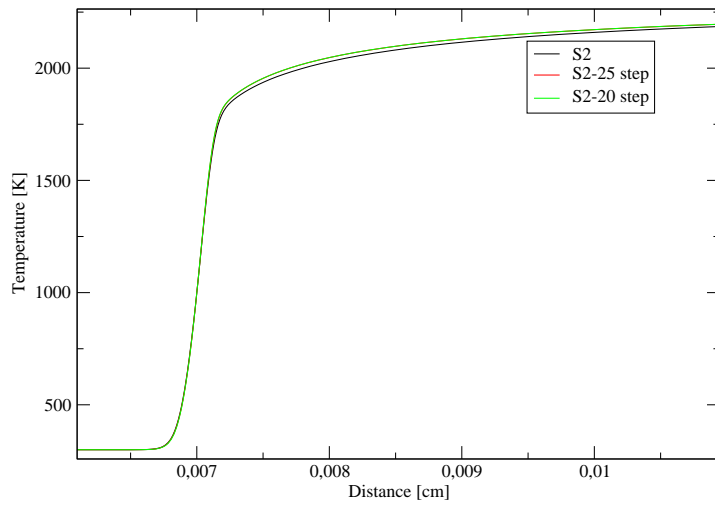
Σχήμα 75: Αρχική ταχύτητα φλόγας στα 25 και 20 βήματα του *S2*

Μέγιστες αποκλίσεις εντοπίζονται για τον $S2 - 25step$, σε σχέση πάντα με τον $S2$, της τάξης περίπου του 5% για $\phi = 1.5$ ενώ στην υπόλοιπη στοιχειομετρία έχουμε κατά μέσο όρο αποκλίσεις της τάξης περίπου του 2%. Ο $S2 - 20step$ παρουσιάζει μέγιστη απόκλιση από τον $S2$ της τάξης περίπου του 3% από $\phi = 1.1$ έως περίπου $\phi = 1.3$, ενώ στην υπόλοιπη στοιχειομετρία έχουμε κατά μέσο όρο μηδενικές αποκλίσεις. Η σύγκριση του $S2 - 25step$ με τον $S2 - 20step$ αναδεικνύει μέγιστη απόκλιση της τάξης του 1% και έχουμε κατά μέσο όρο αποκλίσεις επίσης της τάξης περίπου του 1%.

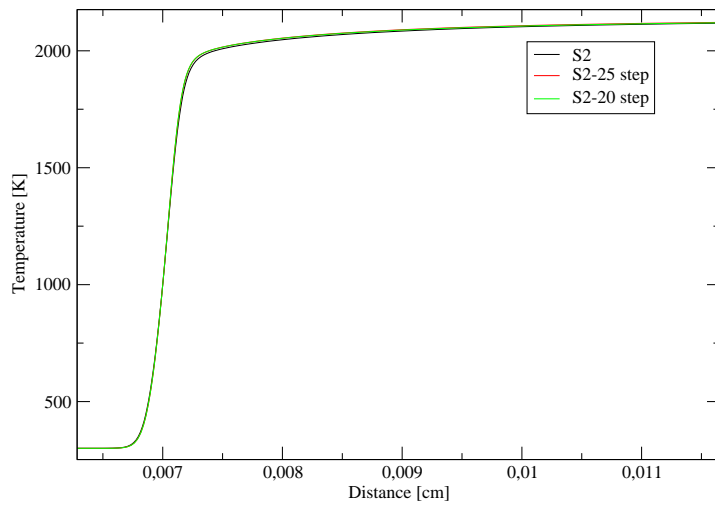
Στα Σχ.76, 77, 78, 79 απεικονίζεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας κατά μήκος της φλόγας για τον $25step$ και $20step$ μηχανισμούς για $\phi = 0.7, 1, 1.3, 1.8$ αντίστοιχα.



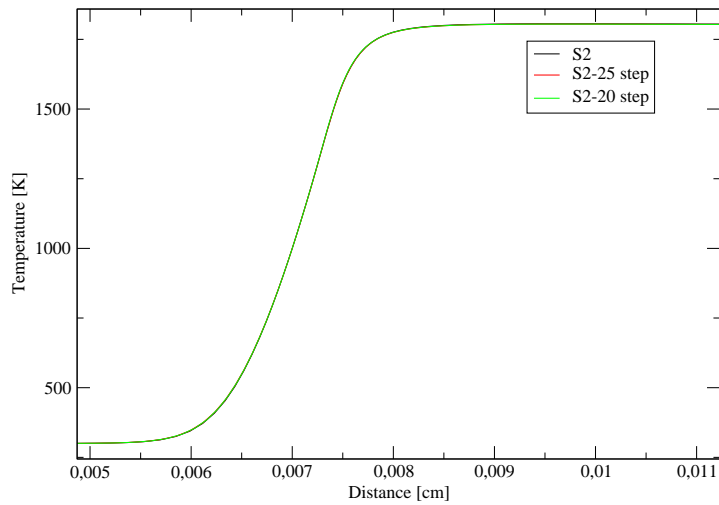
Σχήμα 76: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S2 - 25step$ και $S2 - 20step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 0.7$



Σχήμα 77: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S2 - 25step$ και $S2 - 20step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1$

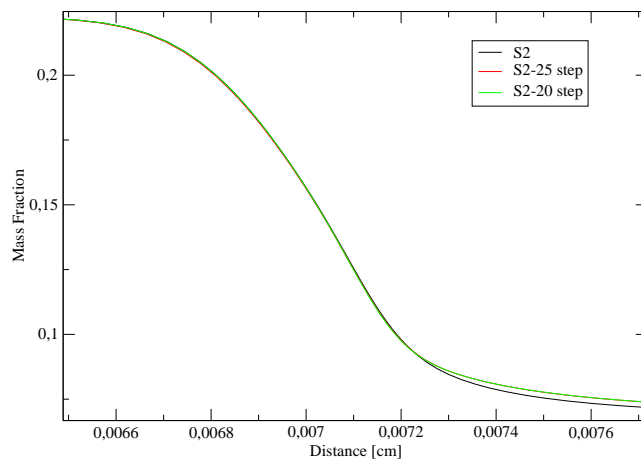


Σχήμα 78: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S2 - 25step$ και $S2 - 20step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1.3$

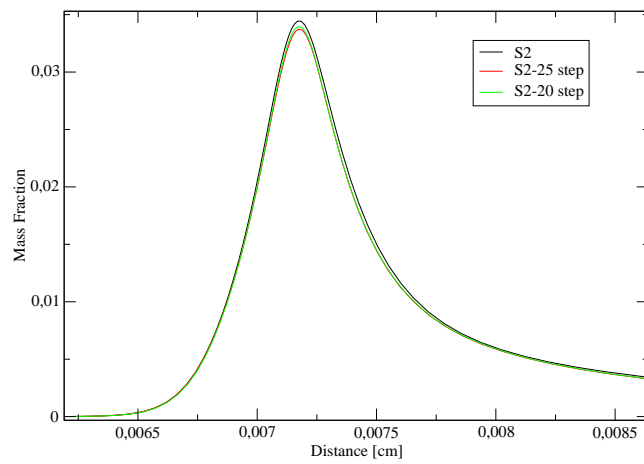


Σχήμα 79: Προφίλ της θερμοκρασίας των $S2 - 25step$ και $S2 - 20step$ κατά μήκος της φλόγας για $\phi = 1.8$

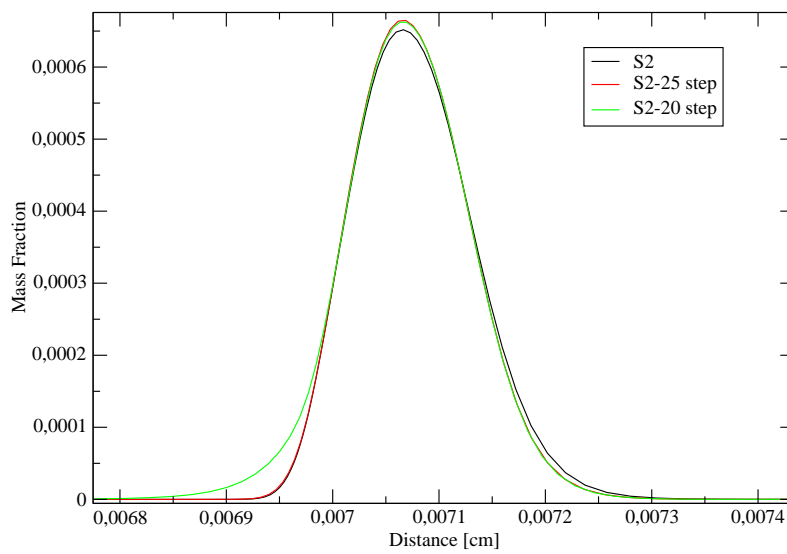
Όσον αφορά τα profiles των ειδών (*species*) παρουσιάζονται ενδεικτικά ως κύρια είδη τα O_2 , CO , CH_3 , C_2H_6 , C_3H_3 , H και ως δευτερεύοντα τα C_2H_5O , C_3H_2 , $nC_3H_7O_2$, C_6H_{13-1} σε διάφορες στοιχειομετρικές μίγματος.



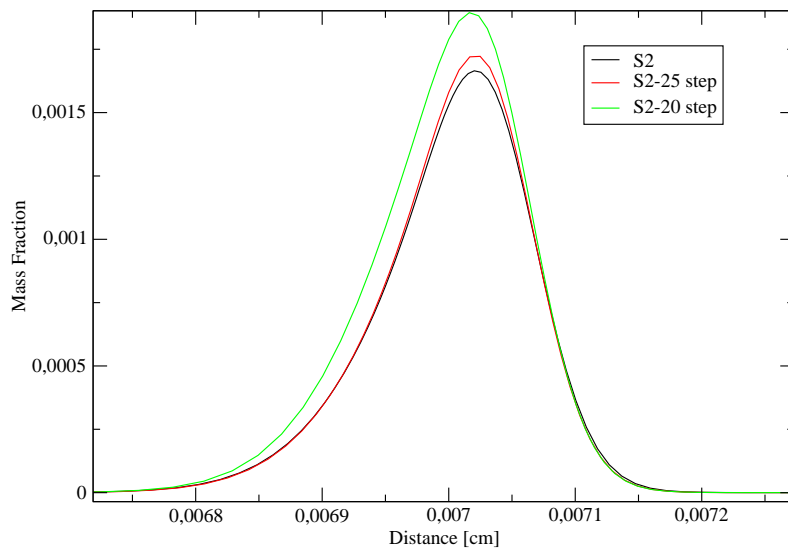
Σχήμα 80: Το O_2 σε $\phi = 0.7$



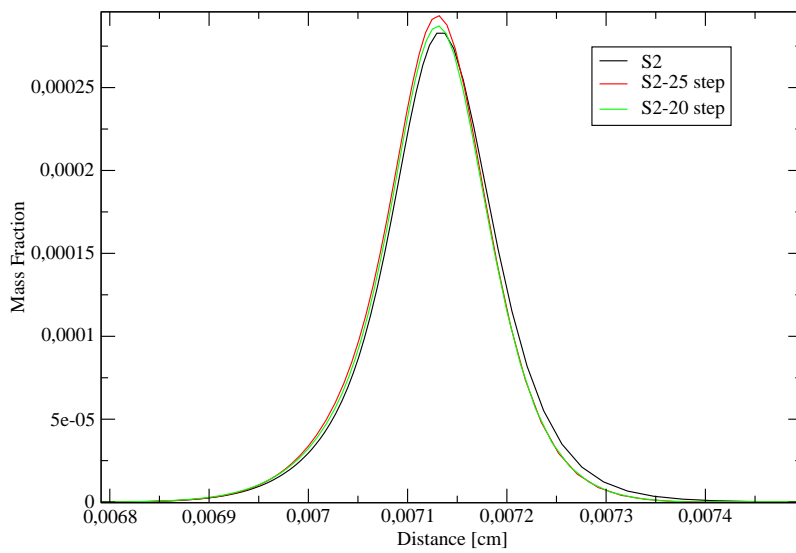
Σχήμα 81: Το CO σε $\phi = 0.7$



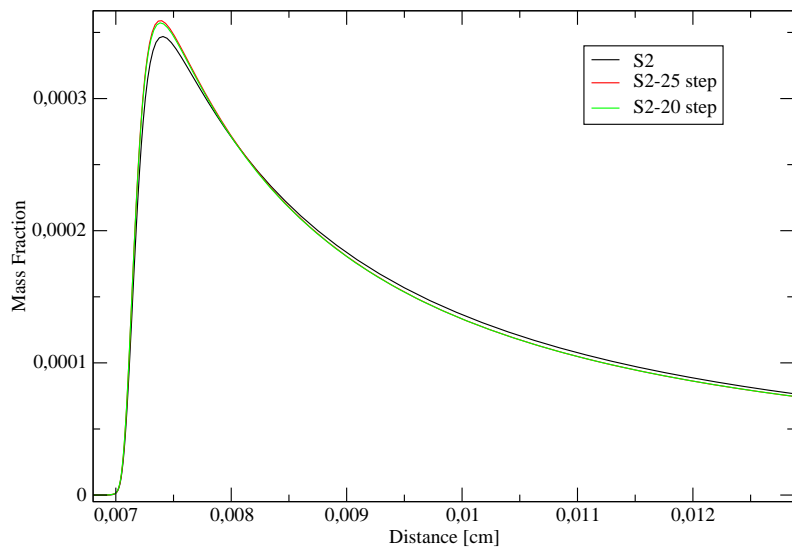
Σχήμα 82: Το CH_3 σε $\phi = 1$



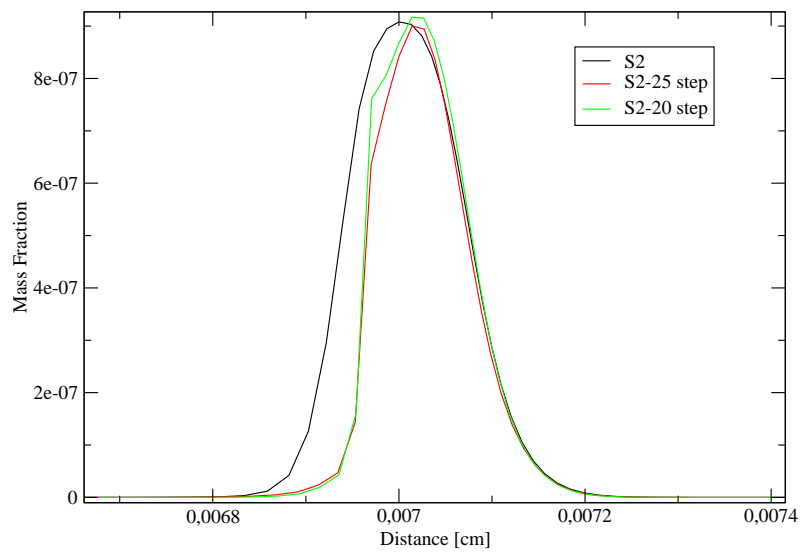
Σχήμα 83: Το C_2H_6 σε $\phi = 1$



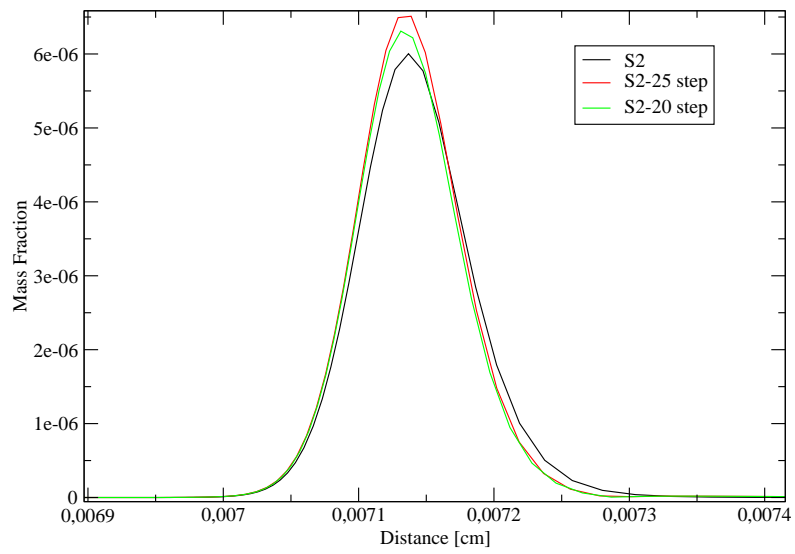
Σχήμα 84: Το C_3H_3 σε $\phi = 1.3$



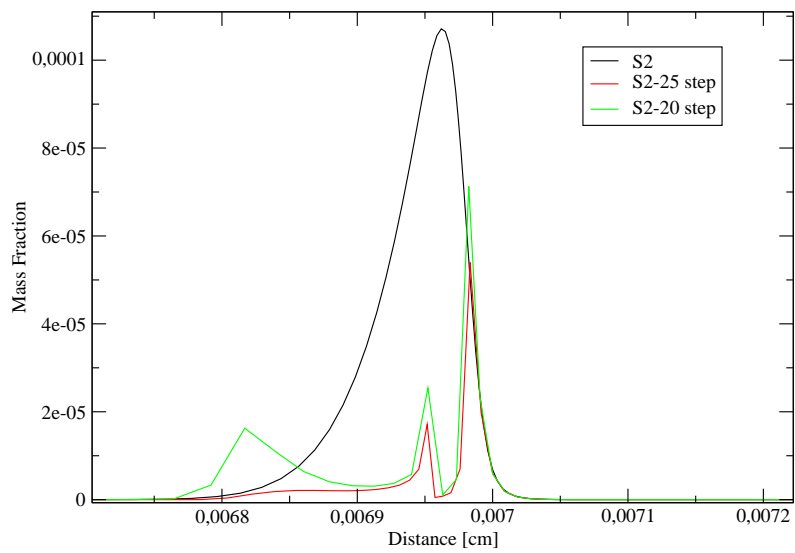
Σχήμα 85: Το H σε $\phi = 1.3$



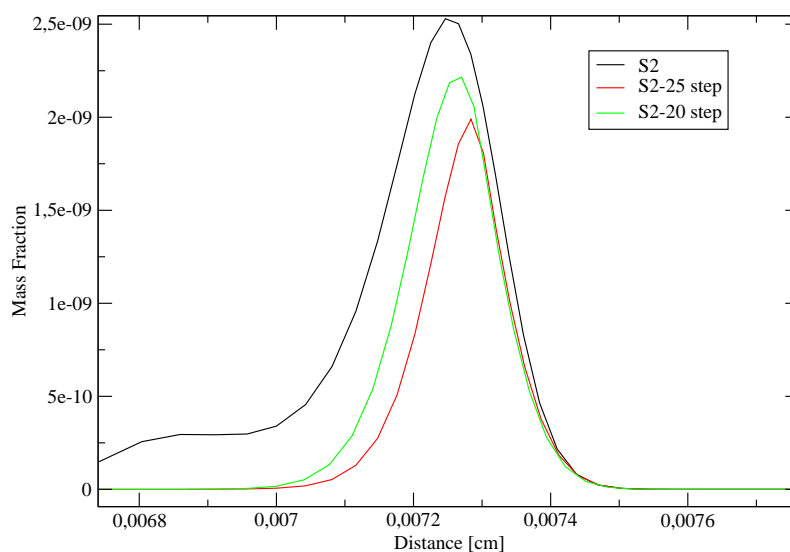
Σχήμα 86: Το C_2H_5O σε $\phi = 0.7$



Σχήμα 87: Το C_3H_2 σε $\phi = 1$



Σχήμα 88: Το $nC_3H_7O_2$ σε $\phi = 1.3$



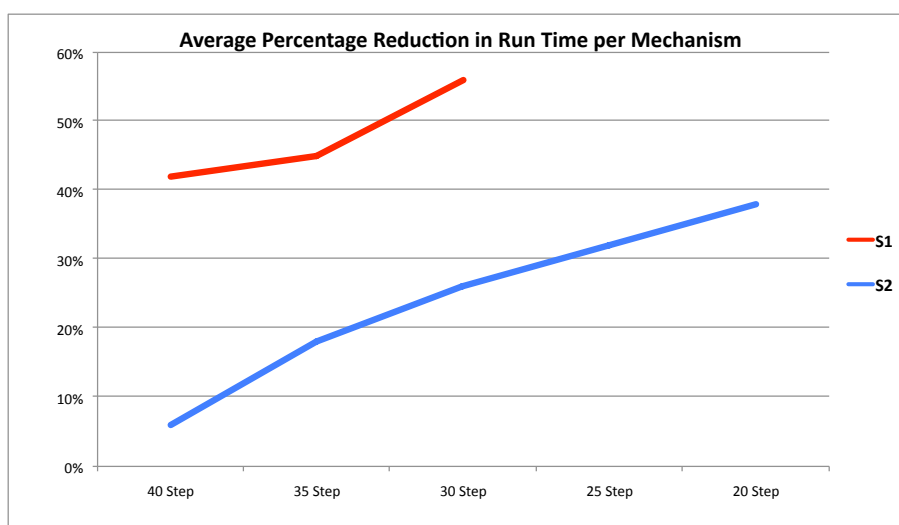
Σχήμα 89: Το C_6H_{13-1} σε $\phi = 1.8$

Χωρίς ουσιαστικές διαφοροποιήσεις και εδώ τα profiles των ανωτέρω κύριων ειδών (*species*). Μικρές διαφοροποιήσεις παρουσιάζονται στα δευτερεύοντα είδη οι οποίες, όμως, είναι στα όρια του αποδεκτού.

Όσον αφορά τον υπολογιστικό χρόνο, στον $S2 - 25step$ επετεύχθη μείωση από 29% έως 37%, σε σχέση με τον αρχικό $S2$ μηχανισμό, με μέσο όρο μείωσης 32%, στο εύρος της στοιχειομετρίας. Στον $S2 - 20step$ επετεύχθη μείωση από 36% έως 41%, σε σχέση με τον αρχικό $S2$ μηχανισμό, με μέσο όρο μείωσης 38%, στο εύρος της στοιχειομετρίας.

11 Συμπεράσματα

Το ζητούμενο στη παρούσα εργασία ήταν να εξαχθούν μειωμένα μοντέλα μηχανισμών του επανίου από απλοποιημένους (*skeletal*) μηχανισμούς, η εξαγωγή και ανάλυση των οποίων αναφέρεται στη δημοσίευση [59]. Από τα τέσσερα εν λόγω μοντέλα χρησιμοποιήθηκαν τα δύο, το μεγαλύτερο και το μικρότερο σε αριθμό αντιδράσεων και ειδών, ή *S1* και *S2* αντίστοιχα. Η αρχή έγινε και για τους δύο με μειωμένους μηχανισμούς των 40 βημάτων και ακολούθησαν μηχανισμοί των 35 και 30 βημάτων-αντιδράσεων. Στον *S1* η μεγαλύτερη μείωση ήταν ο μηχανισμός των 30 βημάτων. Στον *S2* επετεύχθη περαιτέρω μείωση σε μηχανισμούς των 25 και 20 βημάτων. Σαν τελικά αποτελέσματα μπορούν να αναφερθούν οι μειώσεις του υπολογιστικού χρόνου της τάξης του 38% για τον *S2 – 20step*, σε σχέση με τον *S2*, και της τάξης του 56% για τον *S1 – 30step* σε σχέση με τον *S1*. Ενδεικτικό είναι το επόμενο σχήμα που δείχνει τον μέσο όρο μείωσης κάθε μειωμένου μηχανισμού που προέκυψε, ανά αριθμό βημάτων:



Σχήμα 90: % Μ.Ο. μείωσης υπολογιστικού χρόνου ανά μειωμένο μηχανισμό

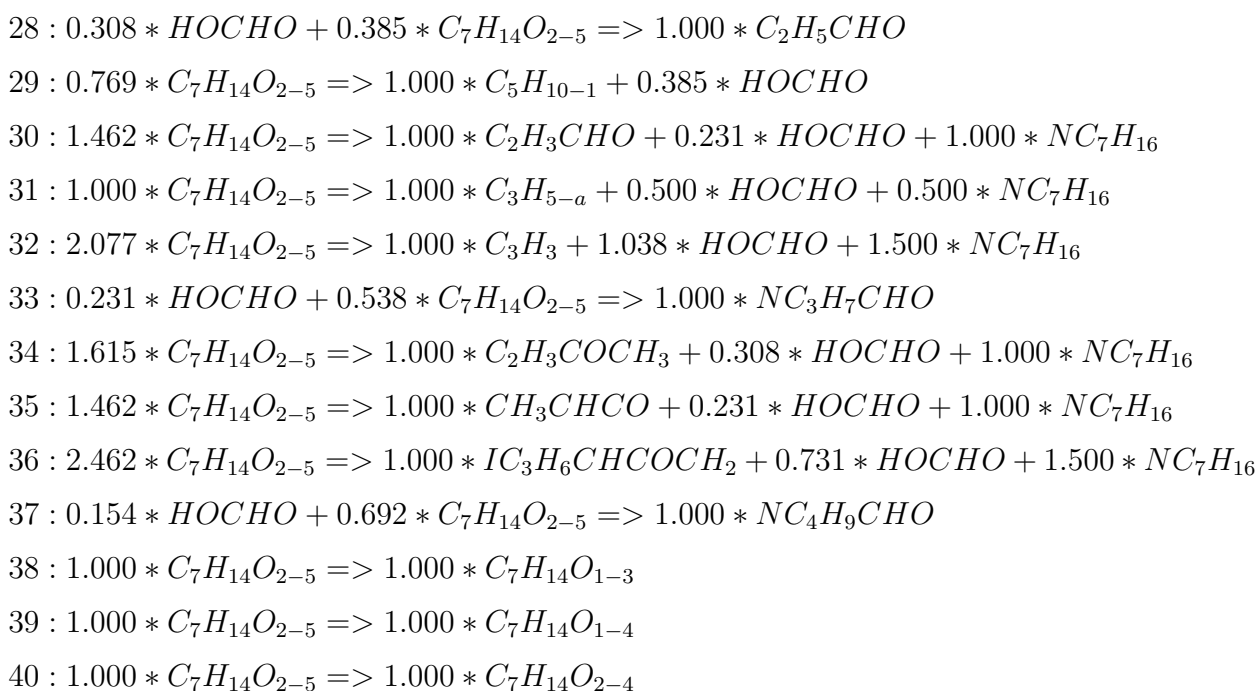
Όπως φάνηκε στις αναλύσεις των μειωμένων μηχανισμών, τόσο στα profiles των θερμοκρασιών και των ειδών (*species*), κατά μήκος της φλόγας, και σε εύρος στοιχειομετρίας $\phi = 0.5$ έως $\phi = 2$, όσο και στην αρχική ταχύτητα φλόγας, δεν υπήρξαν ουσιαστικές διαφοροποιήσεις, γεγονός επισημαίνει την αξιοπιστία των υπόψη μηχανισμών.

12 Παραρτήματα

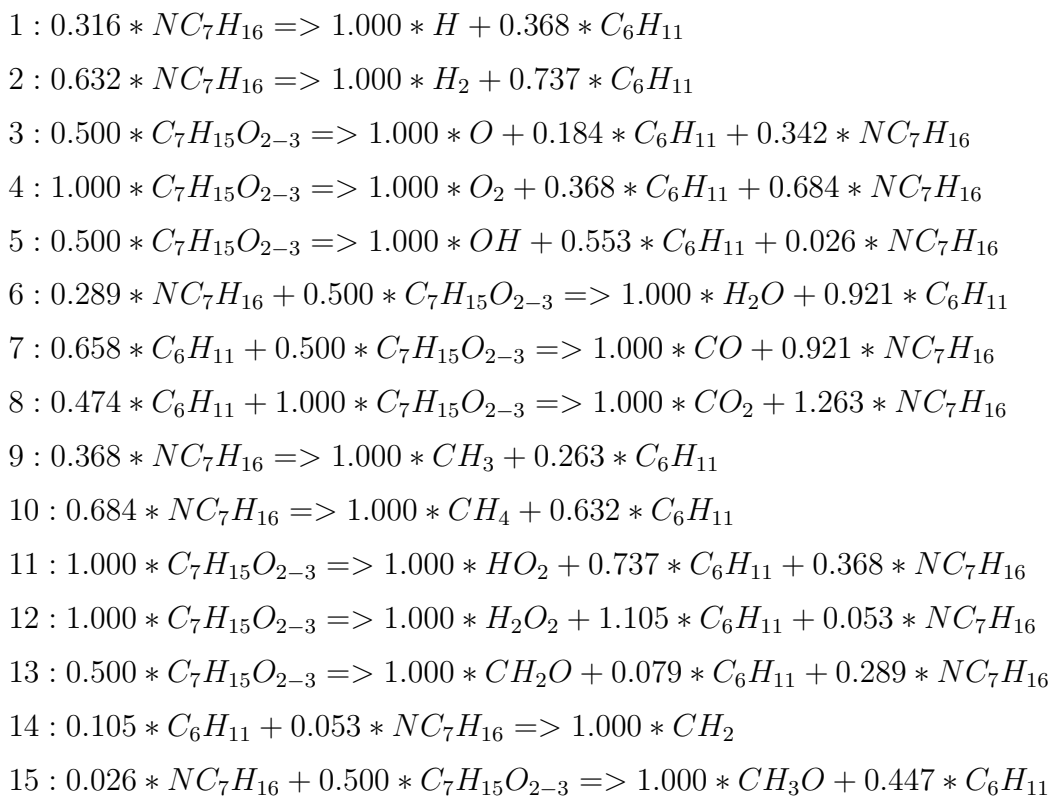
12.1 Μηχανισμοί 40 Βημάτων-Αντιδράσεων

12.1.1 Μηχανισμός S1

- 1 : $0.269 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * H + 0.538 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 2 : $0.538 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * H_2 + 1.077 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 3 : $0.538 * HOCHO \Rightarrow 1.000 * O + 0.077 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 4 : $1.077 * HOCHO \Rightarrow 1.000 * O_2 + 0.154 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 5 : $0.808 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * OH + 0.615 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 6 : $1.077 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * H_2O + 1.154 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 7 : $1.154 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CO + 0.077 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 8 : $0.462 * HOCHO + 1.077 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CO_2 + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 9 : $0.192 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_3 + 0.385 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 10 : $0.462 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_4 + 0.923 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 11 : $1.346 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * HO_2 + 0.692 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 12 : $1.615 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * H_2O_2 + 1.231 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 13 : $0.462 * HOCHO + 0.077 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CH_2O$
- 14 : $0.385 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_2H_6 + 0.769 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 15 : $0.308 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_2H_4 + 0.154 * HOCHO$
- 16 : $0.115 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_2H_5 + 0.231 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 17 : $1.385 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_2H_2 + 0.692 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 18 : $0.846 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_2H_3 + 0.423 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16}$
- 19 : $1.000 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_3OH + 1.000 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 20 : $1.308 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CH_2CO + 0.154 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 21 : $0.385 * HOCHO + 0.231 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CH_3CHO$
- 22 : $1.538 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_3H_{4-a} + 0.769 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 23 : $0.462 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_3H_6 + 0.231 * HOCHO$
- 24 : $1.692 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_4H_6 + 0.846 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 25 : $1.154 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * IC_4H_7 + 0.577 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16}$
- 26 : $1.154 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_4H_7 + 0.577 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16}$
- 27 : $0.615 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_4H_{8-1} + 0.308 * HOCHO$



12.1.2 Μηχανισμός S2



- 16 : $0.737 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_2H_6 + 0.526 * C_6H_{11}$
- 17 : $0.211 * C_6H_{11} + 0.105 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_2H_4$
- 18 : $0.421 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_2H_5 + 0.158 * C_6H_{11}$
- 19 : $0.763 * C_6H_{11} + 0.500 * C_7H_{15}O_{2-3} \Rightarrow 1.000 * CH_2CO + 0.868 * NC_7H_{16}$
- 20 : $0.947 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_2H_2 + 0.526 * NC_7H_{16}$
- 21 : $0.579 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_2H_3 + 0.211 * NC_7H_{16}$
- 22 : $1.053 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_3H_{4-a} + 0.474 * NC_7H_{16}$
- 23 : $1.132 * C_6H_{11} + 0.500 * C_7H_{15}O_{2-3} \Rightarrow 1.000 * HCCO + 1.184 * NC_7H_{16}$
- 24 : $0.079 * NC_7H_{16} + 0.500 * C_7H_{15}O_{2-3} \Rightarrow 1.000 * PC_2H_4OH + 0.342 * C_6H_{11}$
- 25 : $0.789 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_4H_7 + 0.105 * NC_7H_{16}$
- 26 : $1.053 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_3H_{4-p} + 0.474 * NC_7H_{16}$
- 27 : $0.316 * C_6H_{11} + 0.158 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_3H_6$
- 28 : $1.158 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_4H_6 + 0.421 * NC_7H_{16}$
- 29 : $0.474 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * NC_3H_7 + 0.053 * C_6H_{11}$
- 30 : $0.421 * C_6H_{11} + 0.211 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_4H_{8-1}$
- 31 : $0.132 * C_6H_{11} + 0.500 * C_7H_{15}O_{2-3} \Rightarrow 1.000 * C_2H_5CHO + 0.184 * NC_7H_{16}$
- 32 : $0.526 * C_6H_{11} + 0.263 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_5H_{10-1}$
- 33 : $1.000 * C_7H_{15}O_{2-3} \Rightarrow 1.000 * CH_3O_2 + 0.632 * C_6H_{11} + 0.316 * NC_7H_{16}$
- 34 : $1.000 * C_7H_{15}O_{2-3} \Rightarrow 1.000 * c2h5o2 + 0.526 * C_6H_{11} + 0.263 * NC_7H_{16}$
- 35 : $1.000 * C_7H_{15}O_{2-3} \Rightarrow 1.000 * nc3h7o2 + 0.421 * C_6H_{11} + 0.211 * NC_7H_{16}$
- 36 : $0.684 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_3H_{5-a} + 0.158 * NC_7H_{16}$
- 37 : $1.421 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_3H_3 + 0.789 * NC_7H_{16}$
- 38 : $1.000 * C_7H_{15}O_{2-3} \Rightarrow 1.000 * HOCHO + 0.263 * C_6H_{11} + 0.632 * NC_7H_{16}$
- 39 : $0.632 * C_6H_{11} + 0.316 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_6H_{12-1}$
- 40 : $1.000 * C_7H_{15}O_{2-3} \Rightarrow 1.000 * C_7H_{15}O_{2-2}$

12.2 Μηχανισμοί 35 Βημάτων-Αντιδράσεων

12.2.1 Μηχανισμός S1

- 1 : $0.269 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * H + 0.538 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 2 : $0.538 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * H_2 + 1.077 * C_7H_{14}O_{2-5}$

- 3 : $0.538 * HOCHO \Rightarrow 1.000 * O + 0.077 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 4 : $1.077 * HOCHO \Rightarrow 1.000 * O_2 + 0.154 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 5 : $0.808 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * OH + 0.615 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 6 : $1.077 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * H_2O + 1.154 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 7 : $1.154 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CO + 0.077 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 8 : $0.462 * HOCHO + 1.077 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CO_2 + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 9 : $0.192 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_3 + 0.385 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 10 : $0.462 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_4 + 0.923 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 11 : $1.615 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * H_2O_2 + 1.231 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 12 : $0.462 * HOCHO + 0.077 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CH_2O$
- 13 : $0.385 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_2H_6 + 0.769 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 14 : $0.308 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_2H_4 + 0.154 * HOCHO$
- 15 : $1.385 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_2H_2 + 0.692 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 16 : $0.846 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_2H_3 + 0.423 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16}$
- 17 : $1.000 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_3OH + 1.000 * C_7H_{14}O_{2-5}$
- 18 : $1.308 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CH_2CO + 0.154 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 19 : $0.385 * HOCHO + 0.231 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CH_3CHO$
- 20 : $1.538 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_3H_{4-a} + 0.769 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 21 : $0.462 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_3H_6 + 0.231 * HOCHO$
- 22 : $1.692 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_4H_6 + 0.846 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 23 : $1.154 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * IC_4H_7 + 0.577 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16}$
- 24 : $0.615 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_4H_{8-1} + 0.308 * HOCHO$
- 25 : $0.769 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_5H_{10-1} + 0.385 * HOCHO$
- 26 : $1.462 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_2H_3CHO + 0.231 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 27 : $2.077 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_3H_3 + 1.038 * HOCHO + 1.500 * NC_7H_{16}$
- 28 : $0.231 * HOCHO + 0.538 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * NC_3H_7CHO$
- 29 : $1.615 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_2H_3COCH_3 + 0.308 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 30 : $1.462 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CH_3CHCO + 0.231 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
- 31 : $2.462 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * IC_3H_6CHCOCH_2 + 0.731 * HOCHO + 1.500 * NC_7H_{16}$
- 32 : $0.154 * HOCHO + 0.692 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * NC_4H_9CHO$
- 33 : $1.000 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_7H_{14}O_{1-3}$
- 34 : $1.000 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_7H_{14}O_{1-4}$

$$35 : 1.000 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_7H_{14}O_{2-4}$$

12.2.2 Μηχανισμός S2

$$1 : 0.316 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.00 * H + 0.368 * C_6H_{11}$$

$$2 : 0.632 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.00 * H_2 + 0.737 * C_6H_{11}$$

$$3 : 0.500 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * O + 0.184 * C_6H_{11} + 0.342 * NC_7H_{16}$$

$$4 : 1.000 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * O_2 + 0.368 * C_6H_{11} + 0.684 * NC_7H_{16}$$

$$5 : 0.500 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * OH + 0.553 * C_6H_{11} + 0.026 * NC_7H_{16}$$

$$6 : 0.289 * NC_7H_{16} + 0.500 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * H_2O + 0.921 * C_6H_{11}$$

$$7 : 0.658 * C_6H_{11} + 0.500 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * CO + 0.921 * NC_7H_{16}$$

$$8 : 0.474 * C_6H_{11} + 1.000 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * CO_2 + 1.263 * NC_7H_{16}$$

$$9 : 0.368 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_3 + 0.263 * C_6H_{11}$$

$$10 : 0.684 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_4 + 0.632 * C_6H_{11}$$

$$11 : 1.000 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * HO_2 + 0.737 * C_6H_{11} + 0.368 * NC_7H_{16}$$

$$12 : 1.000 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * H_2O_2 + 1.105 * C_6H_{11} + 0.053 * NC_7H_{16}$$

$$13 : 0.500 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * CH_2O + 0.079 * C_6H_{11} + 0.289 * NC_7H_{16}$$

$$14 : 0.105 * C_6H_{11} + 0.053 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_2$$

$$15 : 0.026 * NC_7H_{16} + 0.500 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * CH_3O + 0.447 * C_6H_{11}$$

$$16 : 0.737 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_2H_6 + 0.526 * C_6H_{11}$$

$$17 : 0.211 * C_6H_{11} + 0.105 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_2H_4$$

$$18 : 0.421 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_2H_5 + 0.158 * C_6H_{11}$$

$$19 : 0.763 * C_6H_{11} + 0.500 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * CH_2CO + 0.868 * NC_7H_{16}$$

$$20 : 0.947 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_2H_2 + 0.526 * NC_7H_{16}$$

$$21 : 0.579 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_2H_3 + 0.211 * NC_7H_{16}$$

$$22 : 1.053 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_3H_{4-a} + 0.474 * NC_7H_{16}$$

$$23 : 1.132 * C_6H_{11} + 0.500 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * HCCO + 1.184 * NC_7H_{16}$$

$$24 : 0.789 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_4H_7 + 0.105 * NC_7H_{16}$$

$$25 : 1.053 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_3H_{4-p} + 0.474 * NC_7H_{16}$$

$$26 : 0.316 * C_6H_{11} + 0.158 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_3H_6$$

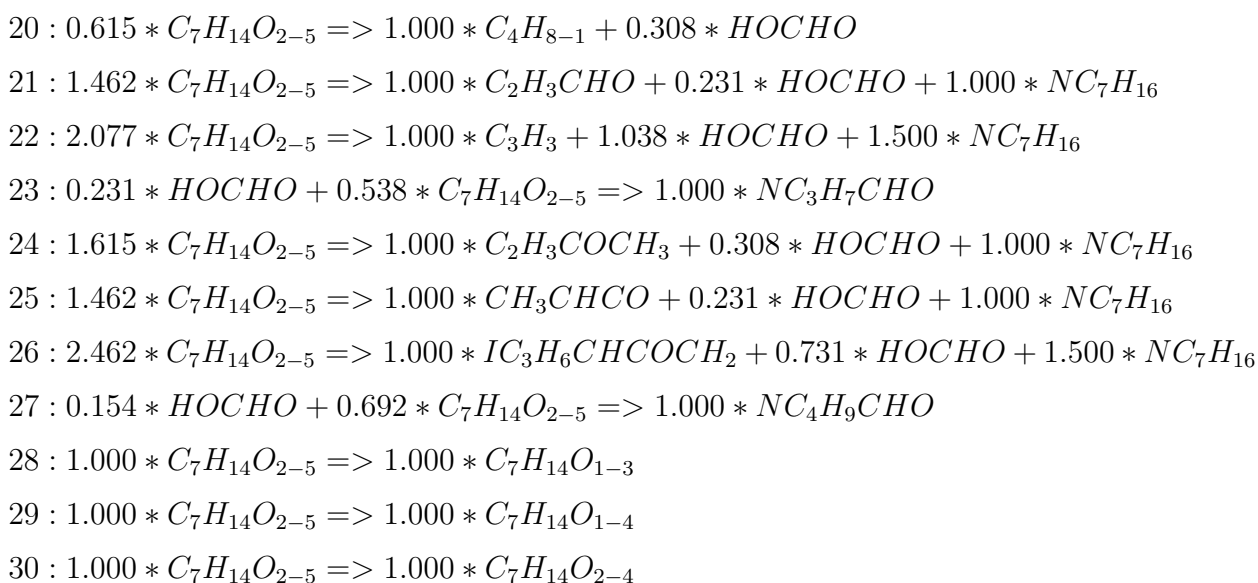
$$27 : 1.158 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_4H_6 + 0.421 * NC_7H_{16}$$

- 28 : $0.421 * C_6H_{11} + 0.211 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_4H_{8-1}$
 29 : $0.132 * C_6H_{11} + 0.500 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * C_2H_5CHO + 0.184 * NC_7H_{16}$
 30 : $0.526 * C_6H_{11} + 0.263 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_5H_{10-1}$
 31 : $1.000 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * CH_3O_2 + 0.632 * C_6H_{11} + 0.316 * NC_7H_{16}$
 32 : $0.684 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_3H_{5-a} + 0.158 * NC_7H_{16}$
 33 : $1.421 * C_6H_{11} \Rightarrow 1.000 * C_3H_3 + 0.789 * NC_7H_{16}$
 34 : $1.000 * C_7H_{15}O_{2-2} \Rightarrow 1.000 * HOCHO + 0.263 * C_6H_{11} + 0.632 * NC_7H_{16}$
 35 : $0.632 * C_6H_{11} + 0.316 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_6H_{12-1}$

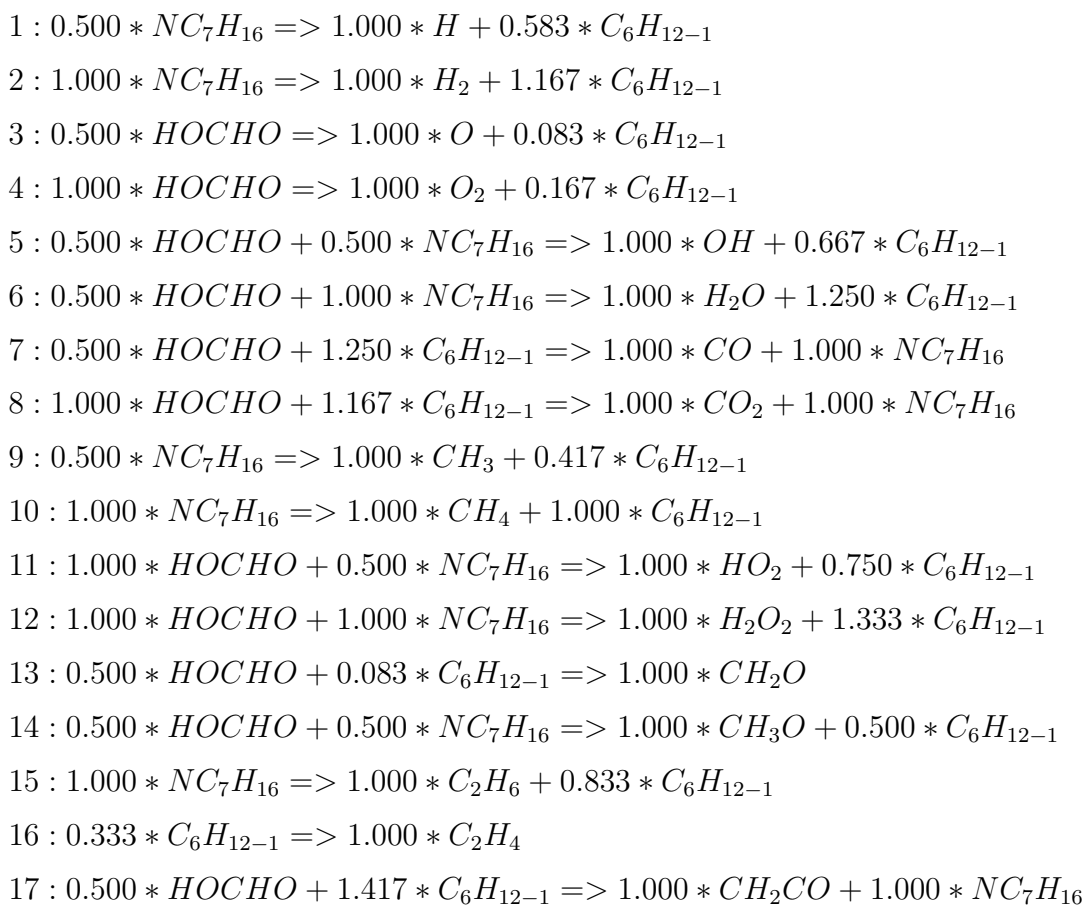
12.3 Μηχανισμοί 30 Βημάτων-Αντιδράσεων

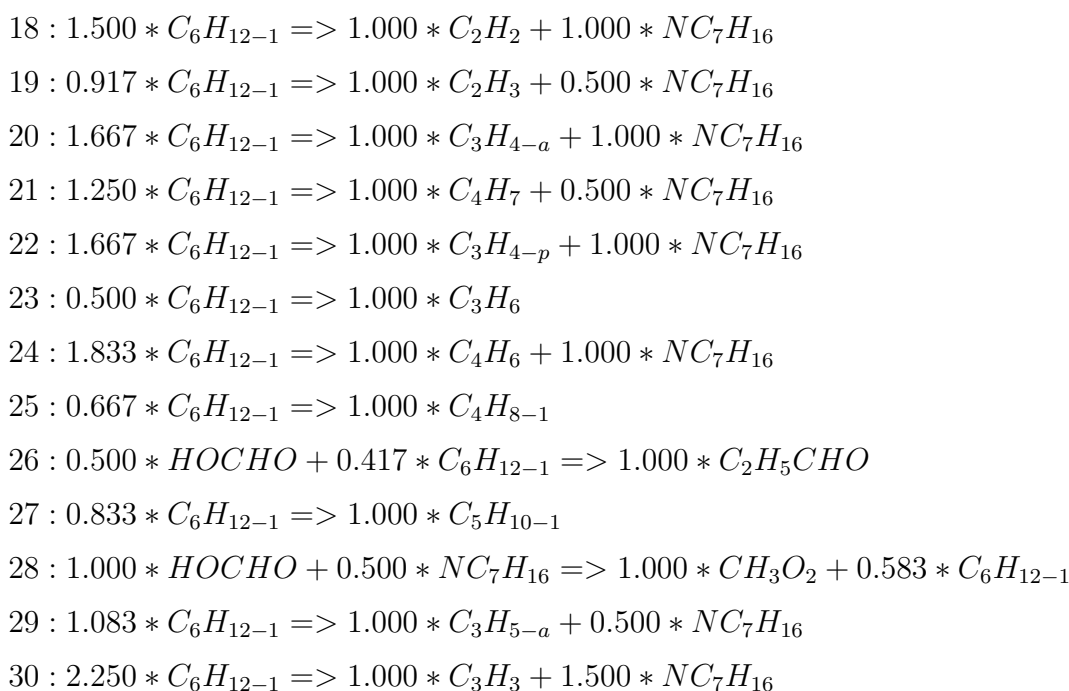
12.3.1 Μηχανισμός S1

- 1 : $0.269 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * H + 0.538 * C_7H_{14}O_{2-5}$
 2 : $0.538 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * H_2 + 1.077 * C_7H_{14}O_{2-5}$
 3 : $1.077 * HOCHO \Rightarrow 1.000 * O_2 + 0.154 * C_7H_{14}O_{2-5}$
 4 : $0.808 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * OH + 0.615 * C_7H_{14}O_{2-5}$
 5 : $1.077 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * H_2O + 1.154 * C_7H_{14}O_{2-5}$
 6 : $1.154 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CO + 0.077 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
 7 : $0.462 * HOCHO + 1.077 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CO_2 + 1.000 * NC_7H_{16}$
 8 : $0.192 * HOCHO + 0.500 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_3 + 0.385 * C_7H_{14}O_{2-5}$
 9 : $0.462 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_4 + 0.923 * C_7H_{14}O_{2-5}$
 10 : $0.462 * HOCHO + 0.077 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CH_2O$
 11 : $0.385 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_2H_6 + 0.769 * C_7H_{14}O_{2-5}$
 12 : $0.308 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_2H_4 + 0.154 * HOCHO$
 13 : $1.385 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_2H_2 + 0.692 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
 14 : $1.000 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * CH_3OH + 1.000 * C_7H_{14}O_{2-5}$
 15 : $1.308 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CH_2CO + 0.154 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
 16 : $0.385 * HOCHO + 0.231 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * CH_3CHO$
 17 : $1.538 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_3H_{4-a} + 0.769 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$
 18 : $0.462 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_3H_6 + 0.231 * HOCHO$
 19 : $1.692 * C_7H_{14}O_{2-5} \Rightarrow 1.000 * C_4H_6 + 0.846 * HOCHO + 1.000 * NC_7H_{16}$



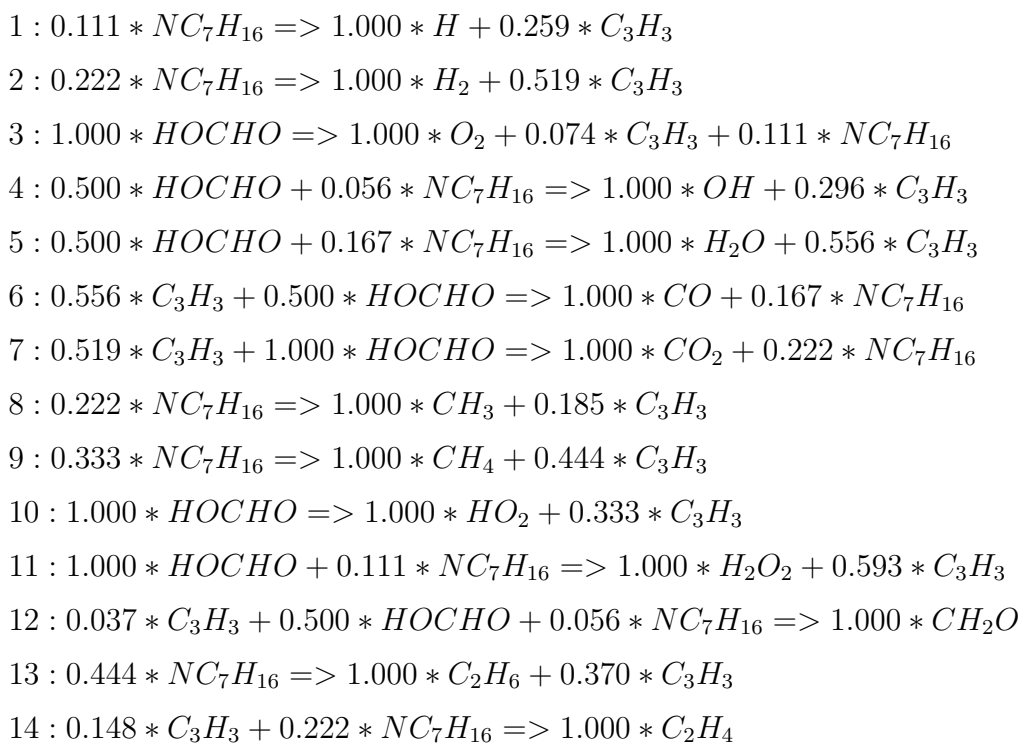
12.3.2 Μηχανισμός S2

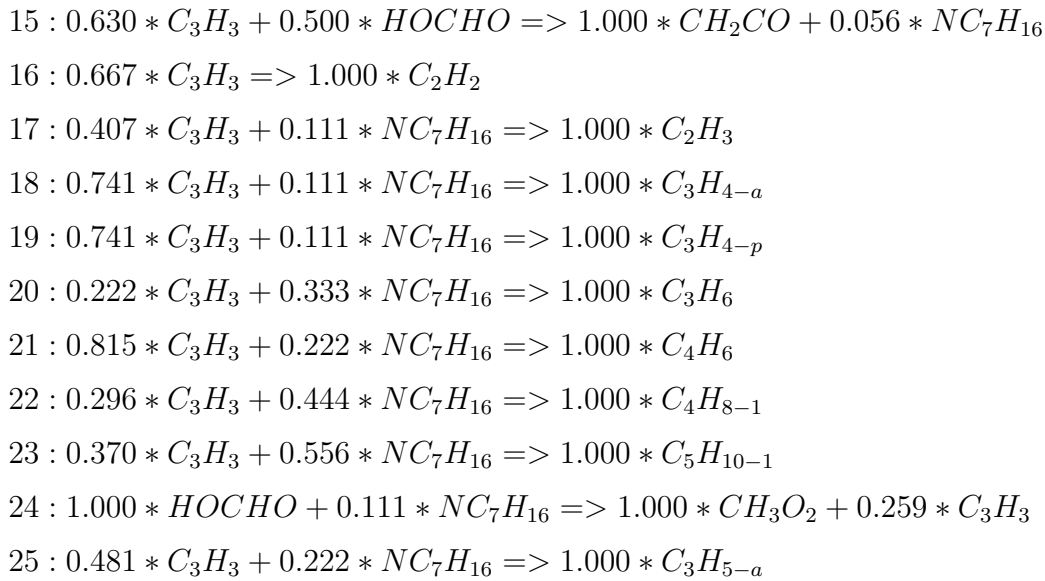




12.4 Μηχανισμοί 25 Βημάτων-Αντιδράσεων

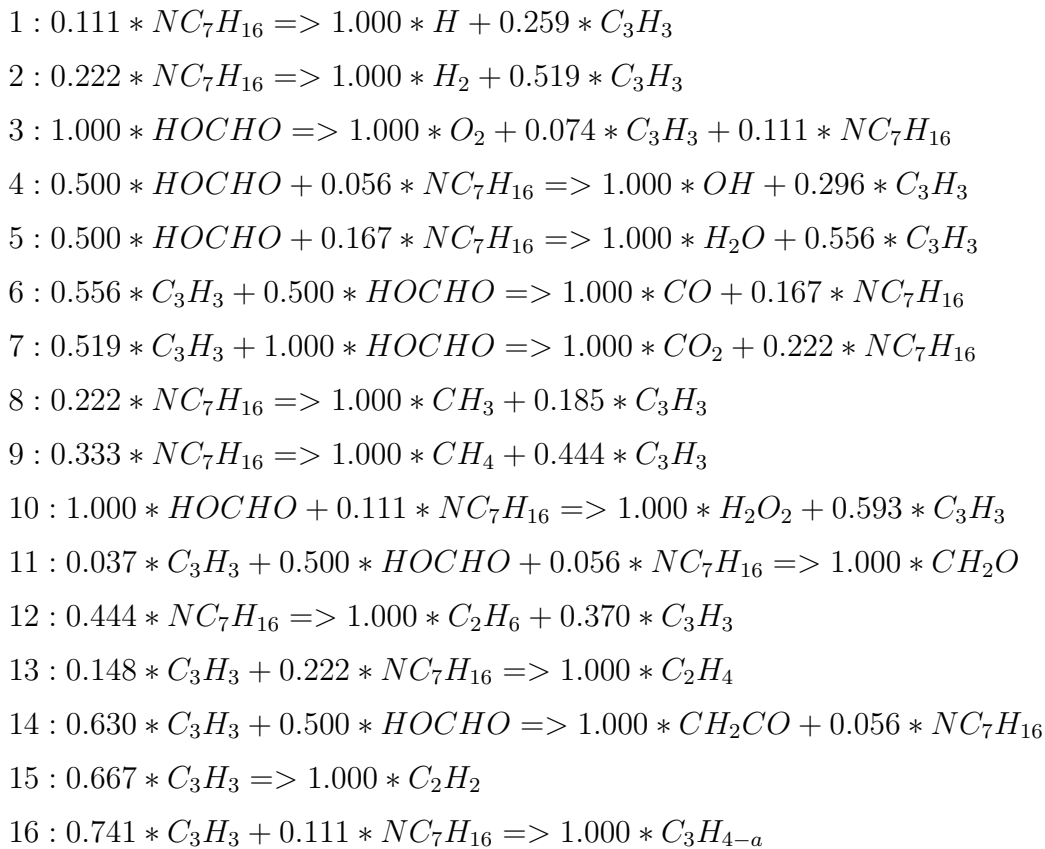
12.4.1 Μηχανισμός S2





12.5 Μηχανισμοί 20 Βημάτων-Αντιδράσεων

12.5.1 Μηχανισμός S2



$$\begin{aligned}
17 &: 0.222 * C_3H_3 + 0.333 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_3H_6 \\
18 &: 0.815 * C_3H_3 + 0.222 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_4H_6 \\
19 &: 0.296 * C_3H_3 + 0.444 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_4H_{8-1} \\
20 &: 0.481 * C_3H_3 + 0.222 * NC_7H_{16} \Rightarrow 1.000 * C_3H_{5-a}
\end{aligned}$$

12.6 Καθολικοί ρυθμοί αντιδράσεων για το μηχανισμό 20 Βημάτων-Αντιδράσεων

$$\begin{aligned}
W_1: & -1.00R_1 - 1.00R_2 - 1.00R_4 + 1.00R_5 - 1.00R_6 + 1.00R_7 - 1.00R_{10} + 1.00R_{11} - 1.00R_{13} - \\
& 1.00R_{14} - 2.00R_{18} + 1.00R_{19} + 2.00R_{21} + 1.00R_{22} + 1.00R_{24} - 2.00R_{25} - 1.00R_{26} + 1.00R_{27} - \\
& 2.00R_{28} - 2.00R_{29} + 2.00R_{30} + 1.00R_{31} + 2.00R_{36} + 1.00R_{37} - 1.00R_{38} - 2.00R_{43} + 1.00R_{44} - \\
& 2.00R_{45} + 1.00R_{48} - 1.00R_{50} + 1.00R_{51} + 2.00R_{52} + 2.00R_{53} + 2.00R_{54} + 2.00R_{55} - 2.00R_{56} - \\
& 2.00R_{57} + 1.00R_{60} + 1.00R_{61} - 1.00R_{63} - 1.00R_{65} + 1.00R_{67} + 1.00R_{68} + 1.00R_{72} + 1.00R_{73} - \\
& 2.00R_{75} - 2.00R_{76} + 1.00R_{78} - 1.00R_{79} + 1.00R_{82} - 1.00R_{83} - 1.00R_{85} + 2.00R_{86} + 2.00R_{90} - \\
& 1.00R_{91} - 1.00R_{92} - 1.00R_{93} - 2.00R_{94} - 2.00R_{95} + 2.00R_{97} + 1.00R_{99} + 1.00R_{103} + 1.00R_{104} + \\
& 1.00R_{105} + 1.00R_{107} + 1.00R_{108} + 2.00R_{110} + 1.00R_{111} - 1.00R_{113} - 1.00R_{114} + 1.00R_{118} - \\
& 1.00R_{119} - 1.00R_{120} - 1.00R_{121} - 1.00R_{122} + 2.00R_{125} - 1.00R_{126} - 1.00R_{127} - 2.00R_{128} - \\
& 2.00R_{129} - 2.00R_{130} - 2.00R_{131} - 2.00R_{132} + 2.00R_{134} + 2.00R_{135} + 1.00R_{136} + 1.00R_{138} + \\
& 1.00R_{139} + 2.00R_{140} - 2.00R_{144} - 2.00R_{148} - 2.00R_{150} - 1.00R_{151} + 2.00R_{152} + 1.00R_{154} - \\
& 1.00R_{155} - 1.00R_{156} - 1.00R_{157} + 2.00R_{163} - 2.00R_{166} - 2.00R_{167} + 2.00R_{173} + 2.00R_{175} + \\
& 2.00R_{177} + 2.00R_{178} + 1.00R_{179} - 1.00R_{182} + 2.00R_{185} + 2.00R_{186} - 2.00R_{187} + 1.00R_{188} + \\
& 1.00R_{189} - 1.00R_{191} - 1.00R_{193} + 2.00R_{194} - 1.00R_{195} - 1.00R_{197} - 1.00R_{198} - 1.00R_{199} + \\
& 1.00R_{201} - 1.00R_{202} - 1.00R_{203} + 2.00R_{204} - 1.00R_{207} + 1.00R_{209} - 1.00R_{210} + 2.00R_{214} + \\
& 1.00R_{215} + 2.00R_{217} + 1.00R_{218} + 2.00R_{220} + 1.00R_{223} + 1.00R_{224} + 1.00R_{226} - 1.00R_{227} + \\
& 1.00R_{228} + 1.00R_{229} + 1.00R_{230} + 1.00R_{233} - 1.00R_{237} + 1.00R_{240} - 1.00R_{243} + 1.00R_{247} - \\
& 2.00R_{250} + 1.00R_{251} - 1.00R_{254} + 1.00R_{256} - 1.00R_{257} - 1.00R_{259} - 1.00R_{266} - 1.00R_{268} - \\
& 2.00R_{269} - 1.00R_{273} - 1.00R_{275} + 1.00R_{279} + 1.00R_{280} + 1.00R_{282} + 2.00R_{283} + 1.00R_{284} + \\
& 1.00R_{285} + 1.00R_{286} + 1.00R_{287} - 1.00R_{288} - 1.00R_{290} - 1.00R_{291} - 1.00R_{293} + 1.00R_{295} + \\
& 1.00R_{297} + 2.00R_{298} + 1.00R_{299} + 1.00R_{301} - 1.00R_{303} - 1.00R_{305} - 1.00R_{306} - 1.00R_{308} - \\
& 1.00R_{309} - 1.00R_{311} + 1.00R_{312} - 1.00R_{314} - 1.00R_{320} + 1.00R_{321} + 2.00R_{326}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_2: & +1.00R_2 - 1.00R_9 - 1.00R_{11} + 1.00R_{17} + 1.00R_{28} + 1.00R_{32} + 1.00R_{34} + 1.00R_{40} + \\
& 1.00R_{47} - 1.00R_{55} + 1.00R_{56} + 1.00R_{57} - 1.00R_{58} - 1.00R_{60} + 1.00R_{71} + 1.00R_{75} + 1.00R_{85} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&1.00R_{91} + 1.00R_{92} + 2.00R_{94} + 1.00R_{96} - 1.00R_{99} - 1.00R_{103} - 2.00R_{110} - 1.00R_{115} + 1.00R_{116} + \\
&1.00R_{121} - 1.00R_{124} + 1.00R_{129} + 1.00R_{132} - 1.00R_{134} + 1.00R_{137} + 1.00R_{150} + 1.00R_{153} + \\
&1.00R_{156} + 1.00R_{161} + 1.00R_{168} + 1.00R_{171} - 1.00R_{177} - 1.00R_{178} - 1.00R_{194} + 1.00R_{195} + \\
&1.00R_{199} + 1.00R_{208} + 1.00R_{210} - 1.00R_{220} + 1.00R_{222} + 1.00R_{225} - 1.00R_{228} - 1.00R_{242} + \\
&1.00R_{246} + 1.00R_{253} + 1.00R_{254} - 1.00R_{262} + 1.00R_{263} + 1.00R_{273} - 1.00R_{279} + 1.00R_{288} + \\
&1.00R_{289} + 1.00R_{290} + 1.00R_{309} + 1.00R_{310} + 1.00R_{311}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_3: &-1.00R_4 - 1.00R_9 - 1.00R_{10} - 1.00R_{15} - 1.00R_{18} - 1.00R_{20} - 1.00R_{25} - 1.00R_{26} - \\
&1.00R_{29} - 1.00R_{33} - 1.00R_{35} + 1.00R_{42} - 1.00R_{43} + 1.00R_{44} - 1.00R_{45} + 1.00R_{47} + 1.00R_{48} + \\
&1.00R_{53} + 1.00R_{54} - 2.00R_{63} - 1.00R_{65} - 1.00R_{67} - 1.00R_{68} - 2.00R_{69} - 2.00R_{70} - 1.00R_{71} - \\
&1.00R_{72} - 2.00R_{73} - 1.00R_{75} - 1.00R_{76} - 1.00R_{81} + 1.00R_{82} + 1.00R_{84} + 1.00R_{85} - 1.00R_{86} - \\
&2.00R_{88} - 1.00R_{89} - 2.00R_{91} - 1.00R_{96} - 1.00R_{106} - 1.00R_{107} - 1.00R_{113} - 1.00R_{114} - 1.00R_{115} - \\
&1.00R_{119} - 1.00R_{120} - 1.00R_{128} - 1.00R_{141} - 1.00R_{144} - 1.00R_{147} - 1.00R_{148} - 1.00R_{151} + \\
&1.00R_{152} + 1.00R_{153} + 1.00R_{154} - 1.00R_{157} - 1.00R_{159} + 1.00R_{160} - 1.00R_{164} - 1.00R_{166} - \\
&1.00R_{167} - 1.00R_{173} - 1.00R_{174} - 1.00R_{175} - 1.00R_{178} + 1.00R_{179} - 1.00R_{182} - 1.00R_{183} - \\
&1.00R_{187} - 1.00R_{191} - 1.00R_{203} + 1.00R_{204} - 1.00R_{207} - 1.00R_{216} - 1.00R_{219} - 1.00R_{220} - \\
&1.00R_{227} - 1.00R_{229} - 1.00R_{234} - 1.00R_{237} - 1.00R_{238} - 1.00R_{239} - 2.00R_{240} - 1.00R_{241} + \\
&1.00R_{249} - 1.00R_{257} - 1.00R_{259} - 1.00R_{260} - 2.00R_{261} - 1.00R_{262} - 1.00R_{263} - 2.00R_{264} - \\
&1.00R_{265} - 1.00R_{266} - 1.00R_{267} - 1.00R_{268} - 1.00R_{269} - 1.00R_{275} - 1.00R_{277} - 1.00R_{291} - \\
&1.00R_{292} - 1.00R_{293} - 1.00R_{303} - 1.00R_{304} - 1.00R_{305} - 1.00R_{326}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_4: &-1.00R_3 + 2.00R_4 - 1.00R_6 - 1.00R_7 + 2.00R_9 + 3.00R_{10} - 1.00R_{11} + 1.00R_{13} + 1.00R_{14} + \\
&1.00R_{15} + 2.00R_{18} - 1.00R_{19} + 2.00R_{20} - 1.00R_{21} - 1.00R_{22} + 1.00R_{24} + 2.00R_{25} + 1.00R_{26} - \\
&1.00R_{27} + 2.00R_{29} - 1.00R_{31} + 2.00R_{33} - 1.00R_{34} + 1.00R_{35} - 1.00R_{36} - 2.00R_{42} + 2.00R_{43} - \\
&2.00R_{44} + 2.00R_{45} - 2.00R_{47} - 3.00R_{48} - 2.00R_{49} + 1.00R_{50} - 2.00R_{51} - 2.00R_{52} - 2.00R_{53} - \\
&2.00R_{54} - 1.00R_{60} + 1.00R_{61} + 1.00R_{63} + 3.00R_{65} - 1.00R_{67} - 1.00R_{68} + 2.00R_{69} + 2.00R_{70} - \\
&1.00R_{72} + 1.00R_{73} + 2.00R_{75} + 4.00R_{76} - 1.00R_{78} - 1.00R_{82} + 1.00R_{83} - 2.00R_{84} - 1.00R_{85} + \\
&2.00R_{88} + 2.00R_{89} - 2.00R_{90} + 1.00R_{91} + 1.00R_{106} + 1.00R_{107} - 2.00R_{108} - 1.00R_{109} - 1.00R_{111} - \\
&1.00R_{112} + 1.00R_{113} + 1.00R_{114} + 2.00R_{115} + 2.00R_{119} + 2.00R_{120} + 2.00R_{128} - 1.00R_{138} - \\
&2.00R_{140} + 2.00R_{141} + 2.00R_{144} + 1.00R_{147} + 1.00R_{148} - 1.00R_{149} + 2.00R_{150} + 1.00R_{151} - \\
&1.00R_{152} - 1.00R_{153} - 2.00R_{154} + 1.00R_{155} + 2.00R_{157} + 1.00R_{159} + 2.00R_{164} + 4.00R_{166} + \\
&4.00R_{167} - 1.00R_{168} - 1.00R_{171} - 1.00R_{172} - 1.00R_{177} - 2.00R_{179} - 1.00R_{181} + 1.00R_{182} + \\
&1.00R_{183} - 1.00R_{184} - 1.00R_{186} + 2.00R_{187} - 1.00R_{188} - 2.00R_{189} + 2.00R_{191} - 1.00R_{194} + \\
&2.00R_{203} - 2.00R_{204} - 1.00R_{206} + 1.00R_{207} - 1.00R_{208} - 1.00R_{213} + 1.00R_{215} + 2.00R_{216} -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 1.00R_{217} - 1.00R_{218} + 2.00R_{219} + 1.00R_{220} - 1.00R_{224} + 2.00R_{227} - 1.00R_{228} + 1.00R_{230} + \\
& 1.00R_{234} + 2.00R_{237} + 1.00R_{239} + 1.00R_{240} + 1.00R_{241} + 1.00R_{243} + 1.00R_{247} - 2.00R_{249} + \\
& 2.00R_{250} - 1.00R_{251} + 1.00R_{254} + 1.00R_{255} - 1.00R_{256} + 3.00R_{257} + 1.00R_{259} + 1.00R_{260} + \\
& 2.00R_{261} + 1.00R_{262} + 2.00R_{264} + 1.00R_{266} + 1.00R_{267} + 1.00R_{268} + 2.00R_{269} - 1.00R_{272} + \\
& 2.00R_{275} - 1.00R_{276} + 1.00R_{277} + 2.00R_{291} + 2.00R_{292} + 2.00R_{293} - 1.00R_{294} - 1.00R_{295} - \\
& 1.00R_{296} - 2.00R_{297} - 2.00R_{298} - 2.00R_{299} + 2.00R_{303} + 2.00R_{304} + 2.00R_{305} + 1.00R_{326}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_5: & +1.00R_3 + 1.00R_6 - 1.00R_{10} + 1.00R_{11} + 1.00R_{13} + 1.00R_{14} + 1.00R_{19} - 1.00R_{24} + \\
& 1.00R_{31} + 1.00R_{48} + 1.00R_{50} + 1.00R_{60} - 1.00R_{61} + 1.00R_{63} - 1.00R_{65} + 1.00R_{67} + 1.00R_{68} + \\
& 1.00R_{72} + 1.00R_{84} + 1.00R_{109} + 1.00R_{138} + 1.00R_{154} + 1.00R_{179} + 1.00R_{206} + 1.00R_{213} - 1.00R_{215} + \\
& 1.00R_{218} + 1.00R_{224} - 1.00R_{227} + 1.00R_{228} - 1.00R_{230} + 1.00R_{245} + 1.00R_{251} + 1.00R_{252} + \\
& 1.00R_{272} + 1.00R_{294} + 1.00R_{295} + 1.00R_{296}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_6: & -1.00R_7 + 1.00R_{15} - 1.00R_{22} - 1.00R_{26} - 1.00R_{27} + 1.00R_{30} + 1.00R_{31} + 1.00R_{32} + \\
& 1.00R_{33} + 1.00R_{37} - 1.00R_{42} + 1.00R_{52} + 2.00R_{63} + 2.00R_{67} + 2.00R_{68} + 2.00R_{69} + 2.00R_{70} + \\
& 2.00R_{71} + 2.00R_{72} + 1.00R_{73} + 1.00R_{79} - 1.00R_{80} + 1.00R_{81} + 2.00R_{86} + 2.00R_{88} + 1.00R_{91} + \\
& 1.00R_{96} + 1.00R_{107} + 1.00R_{116} + 1.00R_{147} + 1.00R_{148} - 1.00R_{151} - 1.00R_{152} - 1.00R_{153} - \\
& 1.00R_{154} - 1.00R_{155} - 1.00R_{156} - 1.00R_{157} - 1.00R_{158} + 1.00R_{159} - 2.00R_{160} + 1.00R_{168} + \\
& 1.00R_{171} - 1.00R_{179} + 1.00R_{183} + 1.00R_{184} + 1.00R_{186} + 1.00R_{188} - 1.00R_{204} + 1.00R_{207} + \\
& 1.00R_{208} + 1.00R_{217} + 1.00R_{220} + 1.00R_{229} - 1.00R_{233} + 1.00R_{238} + 1.00R_{240} + 1.00R_{245} + \\
& 1.00R_{247} + 1.00R_{248} + 1.00R_{252} + 1.00R_{254} + 1.00R_{255} + 1.00R_{256} + 1.00R_{257} + 1.00R_{259} + \\
& 1.00R_{260} + 2.00R_{261} + 1.00R_{262} + 2.00R_{263} + 2.00R_{264} + 1.00R_{265} + 2.00R_{266} + 1.00R_{267} + \\
& 2.00R_{268} + 1.00R_{277} + 1.00R_{326}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_7: & +1.00R_7 + 1.00R_{22} + 1.00R_{26} + 1.00R_{27} + 1.00R_{73} + 1.00R_{80} + 1.00R_{91} + 1.00R_{151} + \\
& 1.00R_{240} + 1.00R_{246} - 1.00R_{248} - 1.00R_{249} - 1.00R_{250} + 1.00R_{251} + 1.00R_{253} - 1.00R_{266}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_8: & -1.00R_1 + 1.00R_2 + 1.00R_3 + 1.00R_4 - 1.00R_5 + 1.00R_{15} - 1.00R_{21} - 2.00R_{23} - 1.00R_{34} - \\
& 1.00R_{35} - 1.00R_{36} - 1.00R_{37} - 1.00R_{38} - 1.00R_{44} + 1.00R_{51} + 1.00R_{79} - 1.00R_{92} - 1.00R_{93} + \\
& 2.00R_{95} - 1.00R_{99} + 1.00R_{102} + 1.00R_{103} - 1.00R_{104} + 1.00R_{106} - 1.00R_{118} - 1.00R_{119} + \\
& 1.00R_{122} - 1.00R_{126} + 1.00R_{133} - 1.00R_{136} + 2.00R_{148} - 1.00R_{152} - 1.00R_{153} - 1.00R_{154} - \\
& 1.00R_{156} - 1.00R_{157} - 2.00R_{158} + 1.00R_{159} - 1.00R_{163} - 1.00R_{164} + 1.00R_{168} + 1.00R_{172} - \\
& 2.00R_{173} - 2.00R_{175} - 1.00R_{178} - 1.00R_{179} + 1.00R_{181} + 1.00R_{183} + 1.00R_{184} + 1.00R_{186} - \\
& 1.00R_{192} - 1.00R_{196} + 1.00R_{202} - 1.00R_{211} - 1.00R_{214} - 1.00R_{216} - 1.00R_{217} - 1.00R_{218} - \\
& 1.00R_{219} - 1.00R_{220} - 1.00R_{222} - 2.00R_{223} - 1.00R_{224} - 1.00R_{225} - 1.00R_{226} - 1.00R_{230} - \\
& 1.00R_{233} - 1.00R_{234} + 1.00R_{238} - 1.00R_{241} + 2.00R_{242} - 1.00R_{255} + 2.00R_{259} + 1.00R_{260} +
\end{aligned}$$

$$1.00R_{262} - 1.00R_{267} - 1.00R_{274} + 1.00R_{276} + 1.00R_{277} + 1.00R_{281} + 1.00R_{282} + 1.00R_{284} + \\ 1.00R_{285} + 1.00R_{286} + 1.00R_{287} + 1.00R_{288} + 1.00R_{290} + 1.00R_{291} + 1.00R_{293} + 1.00R_{294} + \\ 1.00R_{296} + 1.00R_{297} + 1.00R_{299} - 1.00R_{301} + 1.00R_{303} + 1.00R_{305} + 1.00R_{306} + 1.00R_{308} + \\ 1.00R_{309} + 1.00R_{311} - 1.00R_{312} + 1.00R_{314} + 1.00R_{320} - 1.00R_{321} - 1.00R_{326}$$

$$W_9: +1.00R_1 - 1.00R_2 - 1.00R_3 - 1.00R_4 + 1.00R_5 + 1.00R_{37} + 1.00R_{38} + 1.00R_{44} - 1.00R_{51} + \\ 1.00R_{92} + 1.00R_{93} + 1.00R_{99} + 1.00R_{126} + 1.00R_{136} - 1.00R_{155} + 1.00R_{158} + 1.00R_{192} + 1.00R_{196} + \\ 1.00R_{211} + 1.00R_{223} + 1.00R_{255} - 1.00R_{259} + 1.00R_{274} + 1.00R_{300} + 1.00R_{301} + 1.00R_{302}$$

$$W_{10}: -1.00R_{13} - 1.00R_{14} + 1.00R_{49} - 1.00R_{50} + 1.00R_{51} + 1.00R_{52} - 1.00R_{76} + 1.00R_{90} + \\ 1.00R_{108} + 1.00R_{140} - 1.00R_{150} - 1.00R_{166} - 1.00R_{167} + 1.00R_{189} - 1.00R_{250} + 1.00R_{256} + \\ 1.00R_{297} + 1.00R_{298} + 1.00R_{299}$$

$$W_{11}: +1.00R_{21} - 1.00R_{30} - 1.00R_{31} - 1.00R_{32} - 1.00R_{33} + 1.00R_{34} + 1.00R_{35} + 1.00R_{36} - \\ 1.00R_{37} + 1.00R_{42} - 1.00R_{52} + 1.00R_{81} + 1.00R_{96} + 1.00R_{112} + 1.00R_{114} - 1.00R_{116} + 1.00R_{149} + \\ 1.00R_{172} + 2.00R_{173} + 2.00R_{174} + 2.00R_{175} + 1.00R_{177} + 2.00R_{178} + 1.00R_{181} + 1.00R_{182} + \\ 1.00R_{194} + 1.00R_{227} + 1.00R_{234} + 1.00R_{238} + 1.00R_{239} + 1.00R_{241} + 1.00R_{243} - 1.00R_{248} + \\ 1.00R_{265} + 1.00R_{266} + 1.00R_{276}$$

$$W_{12}: -1.00R_5 - 1.00R_{17} - 1.00R_{19} - 1.00R_{20} + 1.00R_{23} - 1.00R_{89} - 1.00R_{90} - 1.00R_{97} + \\ 1.00R_{130} - 1.00R_{160} + 1.00R_{184} + 1.00R_{193} + 1.00R_{197} - 1.00R_{260} + 1.00R_{306} + 1.00R_{307} + 1.00R_{308}$$

$$W_{13}: +1.00R_5 - 1.00R_{15} + 1.00R_{17} + 1.00R_{19} + 1.00R_{20} - 1.00R_{40} + 1.00R_{58} - 1.00R_{75} + \\ 1.00R_{89} + 1.00R_{90} - 1.00R_{92} - 1.00R_{94} - 1.00R_{95} - 1.00R_{96} + 1.00R_{97} + 1.00R_{103} + 1.00R_{107} + \\ 2.00R_{110} + 1.00R_{111} + 1.00R_{113} - 1.00R_{118} - 1.00R_{119} + 1.00R_{122} + 2.00R_{124} - 1.00R_{130} + \\ 2.00R_{134} - 2.00R_{143} - 2.00R_{144} + 1.00R_{147} + 1.00R_{149} + 1.00R_{155} - 1.00R_{159} + 1.00R_{160} - \\ 2.00R_{161} - 1.00R_{163} - 1.00R_{164} - 1.00R_{168} - 1.00R_{172} - 1.00R_{174} + 1.00R_{177} + 1.00R_{178} + \\ 1.00R_{181} + 1.00R_{183} + 1.00R_{185} + 1.00R_{186} + 1.00R_{188} - 1.00R_{193} + 1.00R_{194} - 1.00R_{197} + \\ 1.00R_{207} + 1.00R_{217} + 1.00R_{220} + 1.00R_{230} - 1.00R_{242} + 1.00R_{260} + 1.00R_{267} + 1.00R_{268} - \\ 2.00R_{269} - 2.00R_{271} - 1.00R_{272} - 1.00R_{273} - 1.00R_{274} - 1.00R_{275} + 1.00R_{276} + 1.00R_{277} + \\ 1.00R_{279} + 1.00R_{280} + 3.00R_{282} + 2.00R_{283} + 1.00R_{284} + 3.00R_{285} + 3.00R_{286} + 3.00R_{287} + \\ 3.00R_{288} + 2.00R_{289} + 1.00R_{290} + 3.00R_{291} + 2.00R_{292} + 1.00R_{293} + 3.00R_{294} + 2.00R_{295} + \\ 1.00R_{296} + 3.00R_{297} + 2.00R_{298} + 1.00R_{299} + 3.00R_{300} + 2.00R_{301} + 1.00R_{302} + 3.00R_{303} + \\ 2.00R_{304} + 1.00R_{305} + 2.00R_{306} + 1.00R_{307} + 3.00R_{309} + 2.00R_{310} + 1.00R_{311} - 1.00R_{312} - \\ 2.00R_{313} - 1.00R_{314} - 2.00R_{319} - 1.00R_{320} - 1.00R_{321}$$

$$W_{14}: +1.00R_{78} - 1.00R_{79} - 1.00R_{80} - 1.00R_{82} - 1.00R_{83} - 1.00R_{84} - 1.00R_{85} + 1.00R_{106} + \\ 1.00R_{111} + 1.00R_{113} + 1.00R_{156} + 1.00R_{157} + 1.00R_{158} + 1.00R_{204} + 1.00R_{229} + 1.00R_{233} - 1.00R_{268}$$

$$\begin{aligned}
W_{15}: & +1.00R_{40} - 1.00R_{58} - 1.00R_{63} - 1.00R_{67} - 1.00R_{68} - 1.00R_{69} - 1.00R_{70} - 1.00R_{71} - \\
& 1.00R_{72} - 1.00R_{73} + 1.00R_{75} - 1.00R_{78} + 1.00R_{80} - 1.00R_{81} + 1.00R_{82} + 1.00R_{83} + 1.00R_{84} + \\
& 1.00R_{85} - 1.00R_{86} - 1.00R_{88} - 1.00R_{91} + 1.00R_{92} + 1.00R_{94} + 1.00R_{102} - 1.00R_{104} + 1.00R_{152} + \\
& 1.00R_{153} + 1.00R_{154} + 1.00R_{160} + 1.00R_{171} + 1.00R_{179} + 1.00R_{185} + 1.00R_{202} + 1.00R_{204} + \\
& 1.00R_{208} - 1.00R_{214} - 1.00R_{216} - 1.00R_{217} - 1.00R_{218} - 1.00R_{219} - 1.00R_{220} - 1.00R_{222} - \\
& 1.00R_{223} - 1.00R_{224} - 1.00R_{225} - 1.00R_{226} + 1.00R_{227} + 1.00R_{230} + 1.00R_{239} - 1.00R_{240} - \\
& 1.00R_{259} - 1.00R_{260} - 1.00R_{261} - 1.00R_{262} - 1.00R_{263} - 1.00R_{264} - 1.00R_{265} - 1.00R_{266} - \\
& 1.00R_{267} - 1.00R_{268}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_{16}: & +1.00R_{104} + 1.00R_{114} - 1.00R_{188} - 1.00R_{189} + 1.00R_{195} + 1.00R_{196} + 1.00R_{197} + \\
& 1.00R_{199} - 1.00R_{200} - 1.00R_{201} - 1.00R_{202} - 1.00R_{203} - 1.00R_{204} - 1.00R_{206} - 1.00R_{207} + \\
& 1.00R_{209} - 1.00R_{210} - 1.00R_{211} - 1.00R_{212} - 1.00R_{213} + 1.00R_{237}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_{17}: & -1.00R_{103} - 1.00R_{105} - 1.00R_{106} - 1.00R_{107} - 1.00R_{108} - 1.00R_{109} + 1.00R_{118} + \\
& 1.00R_{119} - 1.00R_{120} - 1.00R_{121} - 1.00R_{122} + 1.00R_{127} + 1.00R_{139} + 1.00R_{182} - 1.00R_{191} - \\
& 1.00R_{192} - 1.00R_{193} + 1.00R_{198} - 1.00R_{200} + 1.00R_{212} + 1.00R_{226} + 1.00R_{272} + 1.00R_{273} + \\
& 1.00R_{274} + 1.00R_{275} - 1.00R_{279} - 1.00R_{280} + 1.00R_{283} + 1.00R_{289} + 1.00R_{292} + 1.00R_{295} + \\
& 1.00R_{298} + 1.00R_{301} + 1.00R_{304} + 1.00R_{307} + 1.00R_{310} + 1.00R_{312} - 1.00R_{314} - 1.00R_{320} + 1.00R_{321}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_{18}: & -1.00R_{110} - 1.00R_{111} - 1.00R_{112} - 1.00R_{113} - 1.00R_{114} - 1.00R_{124} + 1.00R_{125} - \\
& 1.00R_{131} + 1.00R_{135} + 1.00R_{136} + 1.00R_{137} + 1.00R_{138} + 1.00R_{139} + 1.00R_{140} + 1.00R_{141} + \\
& 1.00R_{161} + 1.00R_{280}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_{19}: & -1.00R_{125} + 1.00R_{131} - 1.00R_{133} - 1.00R_{134} - 1.00R_{135} - 1.00R_{136} - 1.00R_{137} - \\
& 1.00R_{138} - 1.00R_{139} - 1.00R_{140} - 1.00R_{141} + 1.00R_{143} + 1.00R_{144} - 1.00R_{181} - 1.00R_{182} - \\
& 1.00R_{183} - 1.00R_{184} - 1.00R_{185} - 1.00R_{186} + 1.00R_{269} + 1.00R_{271} - 1.00R_{272} - 1.00R_{273} - \\
& 1.00R_{274} - 1.00R_{275} - 1.00R_{276} - 1.00R_{277} + 1.00R_{279} - 1.00R_{281} + 1.00R_{284} + 1.00R_{290} + \\
& 1.00R_{293} + 1.00R_{296} + 1.00R_{299} + 1.00R_{302} + 1.00R_{305} + 1.00R_{308} + 1.00R_{311} + 1.00R_{313} + \\
& 1.00R_{314} + 1.00R_{319} + 1.00R_{320}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_{20}: & -1.00R_{102} + 1.00R_{105} + 1.00R_{108} + 1.00R_{109} + 1.00R_{112} + 1.00R_{120} + 1.00R_{121} - \\
& 1.00R_{127} + 1.00R_{133} - 1.00R_{139} - 1.00R_{147} - 1.00R_{148} - 1.00R_{149} + 1.00R_{163} + 1.00R_{164} - \\
& 1.00R_{177} - 1.00R_{178} + 1.00R_{191} + 1.00R_{192} + 1.00R_{193} - 1.00R_{194} - 1.00R_{195} - 1.00R_{196} - \\
& 1.00R_{197} - 1.00R_{198} - 1.00R_{199} + 2.00R_{200} - 1.00R_{209} - 1.00R_{212} - 1.00R_{226} - 1.00R_{237} - \\
& 1.00R_{238} - 1.00R_{239} + 1.00R_{272} + 1.00R_{273} + 1.00R_{274} + 1.00R_{275} - 1.00R_{279} - 1.00R_{280} + 1.00R_{281}
\end{aligned}$$

Αναφορές

- [1] C. K. Law, *Combustion Physics*, Cambridge University Press, 2006.
- [2] C. W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice-Hall, Englewood-Cliffs, NJ, 1971.
- [3] H. Curran, P. Gaffuri, W. Pitz, C. Westbrook, available at www.cms.llnl.gov/combustion/combustion2.html.
- [4] M. Valorani, F. Creta, F. Donato, H. N. Najim, D. A. Goussis, "Skeletal mechanism generation and analysis for *n*-heptane with CSP", *Proceedings of the Combustion Institute* (2007), doi:10.1016/j.proci.2006.07.027.
- [5] M. Bodenstein, *Zur Kinetic des Chlorknallgases*, *Z. Phys. Chem.*
- [6] M. Bodenstein, S. C. Lind, *Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen*, *Z. Phys. Chem.*
- [7] T. Echekki, E. Mastorakos (eds.), *Turbulent Combustion Modeling, Fluid Mechanics and Its Applications 95*, Chapter 9, Model Reduction for Combustion Chemistry, (D. A. Goussis and U. Maas), DOI 10.1007/978-94-007-0412-1_9, Springer, 2011
- [8] J. Warnatz, U. Maas, R. Dibble, *Combustion*, Springer, 2006.
- [9] F. Williams, *Combustion Theory*, Benjamin/Cummings, California, 1985.
- [10] A. Massias, D. Diamantis, E. Mastorakos, D. A. Goussis, *An Algorithm for the Construction of Global Reduced Mechanisms With CSP Data*, *Combustion and Flame*, Combustion Institute, Elsevier Science Inc, 1999.
- [11] S. H. Lam, D. A. Goussis, *22nd Symposium (Intl) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988.
- [12] S. H. Lam, D. A. Goussis, *Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames*, Springer Lecture Notes 384, 1991.
- [13] S. H. Lam, D. A. Goussis, *Intl. J. Chem Kinetics*, 26:461, 1994.

- [14] S. H. Lam, *Combust. Sci. Tech.*, 89:375, 1993.
- [15] M. Hadjinicolaou, D. A. Goussis, *SIAM J. Sci. Comp.*, 20:781, 1999.
- [16] U. Maas, S. Pope, *Comb. Flame*, 88:239, 1992.
- [17] U. Maas, S. Pope, *24th Symposium (Intl) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992.
- [18] U. Maas, S. B. Pope, *25th Symposium (Intl) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1994.
- [19] H. Niemann, D. Schmidt, U. Maas, *J. Eng. Math.*, 33:131, 1997.
- [20] R. L. G. M. Eggels, L. P. H. de Goey, *Comb. Flame*, 100:559, 1995.
- [21] P. Rouchon, *Report CAS-ENSMP*, Ecole de Mines de Paris, France, 1993.
- [22] P. Duchene, P. Rouchon, *Chem. Eng. Sci.*, 51:4661, 1996.
- [23] D. A. Goussis, *J. Comp. Physics*, 128:261, 1996.
- [24] Y. Katsabanis, *Ph.D. Thesis*, University of Patras, Greece, 1996.
- [25] F. A. Williams, *Combustion Theory*, Benjamin/Cummings, Boston, 1995.
- [26] J. Y. Chen, *A General Procedure for Constructing Reduced Reaction Mechanisms with Given Independent Relations*, *Combust. Sci. Tech.*, 57:89, 1988.
- [27] J. Goettgens, P. Terchoeven, R. Korff, *RedMech*, public domain code, techmech.ITM.RWTH-Aachen.DE, RWTH, Aachen, 1992.
- [28] N. Peters, *Lecture Notes in Physics*, (Glowinski et al., Eds), Springer, Berlin, 1985.
- [29] N. Peters, *Fluid Dynamical Aspects of Combustion Theory*, (M. Onofri and A. Tesei, Eds.), Longman, 1990.
- [30] B. Rogg, *Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames*, (M. Smooke, Ed.) Springer Lecture Notes 384, 1991.

- [31] L. M. T. Somers, L. P. H. de Goey, *25th Symposium (Intl) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1994.
- [32] M. Roussel, S. Fraser, *On the Geometry of Transient Relaxation*, J. Chem. Phys., 7106-7113, 1991.
- [33] D. A. Goussis, M. Valorani, *An efficient iterative algorithm for the approximation of the fast and slow dynamics of stiff systems*, J. Comput. Phys., 316-346, 2006.
- [34] H. Kaper, T. Kaper, *Asymptotic Analysis of Two Reduction Methods for Systems of Chemical Reactions*, Physica D, 66-93, 2002.
- [35] N. Fenichel, "Geometric singular perturbation theory for ordinary differential equations", J. Diff. Eqs., 31 (1979), pp. 53-98.
- [36] T. Kaper, "An introduction to geometric methods and dynamical systems theory for singular perturbation problems", in *Analyzing Multiscale Phenomena Using Singular Perturbation Methods*, J. Cronin and R.E. O' Malley Jr. Eds., AMS, Rhode Island, 1999, pp. 85-132.
- [37] F. Verhulst, *Methods and Applications of Singular Perturbations*, Springer, New York, 2005.
- [38] U. Maas, S. Pope, *Implementation of Simplified Chemical Kinetics Based On Intrinsic Low Dimensional Manifolds*, Proc. Combust. Inst, 103-112, 1992.
- [39] U. Maas, S. Pope, *Simplifying Chemical Kinetics: Intrinsic Low Dimensional Manifolds In Composition Space*, Combust. Flame, 239-264, 1992.
- [40] V. Bykov, V. Gol'dshtein, U. Maas, *Global Quasi Linearization (GQL) for the Automatic Reduction of Chemical Kinetics*, Proceedings of the European Combustion Meeting, Chania, Crete (Greece), 2007.
- [41] V. Bykov, U. Maas, *Investigation of the Hierarchical Structure of Kinetic Models in Ignition Problems*, Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 461-479, 2009.
- [42] C. Gear, T. Kaper, I. Kevrekidis, I. Zagaris, *Projecting to a Slow Manifold: Singularly Perturbed Systems and Legacy Codes*, SIAM J. App. Dyn. Sys., 711-732, 2005.

- [43] A. Zagaris, H. Kaper, T. Kaper, *Two Perspectives on Reduction of Ordinary Differential Equations*, *Mathematische Nachrichten*, 1629-1642, 2005.
- [44] M.N. Contou-Carrere, P. Daoutidis, "Model reduction and control of multi-scale reaction-convection processes", *Chem. Eng. Sci.*, 63 (2008), pp. 4012-4025.
- [45] E. Chiavazzo, A. Gorban, I. Karlin, *Comparison of Invariant Manifolds for Model Reduction in Chemical Kinetics*, *Commun. Comput. Phys.*, 964-992, 2007.
- [46] A. Gorban, I. Karlin, *Method of Invariant Manifold for Chemical Kinetics*, *Chem. Eng. Sci.*, 4751-4768, 2003.
- [47] A. Gorban, I. Karlin, *Invariant Manifolds for Physical and Chemical Kinetics*, *Lecture Notes in Phys.* 660, Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [48] J. Keck, D. Gillespie, *Rate-controlled Partial Equilibrium Method for Treating Reacting Gas Mixtures*, *Combust. Flame*, 237-241, 1971.
- [49] W. P. Jones, S. Rigopoulos, *Rate Controlled Constrained Equilibrium: Formulation and Application to Non-Premixed Laminar Flames*, *Combust. Flame*, 223-234, 2005.
- [50] W. P. Jones, S. Rigopoulos, *Reduced Chemistry for Hydrogen and Methanol Premixed Flames Via RCCE*, *Combust. Theory Model.*, 755-780, 2007.
- [51] G. Dixon-Lewis, *Computer Modeling of Combustion Reactions In Flowing Systems with Transport* In W. C. Gardiner, Jr., editor, *Combustion Chemistry*, Springer, New York, 1984.
- [52] J. Warnatz, *Influence of Transport Models and Boundary Conditions On Flame Structure*, In N. Peters and J. Warnatz, editors, *Numerical Methods In Flame Propagation*, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 1982.
- [53] R. J. Kee, J. Warnatz, J. A. Miller, *A FORTRAN Computer Code Package for the Evaluation of Gas Phase Viscosities, Conductivities and Diffusion Coefficients*, Technical Report SAND-8209, Sandia National Labs, 1983.
- [54] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954.

- [55] S. H. Lam, D. A. Goussis, *The CSP Method for Simplifying Kinetics*, International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 26, 461-486, 1994.
- [56] D. A. Goussis, *On the Construction and Use of Reduced Chemical Kinetic Mechanisms Produced on the Basis of Given Algebraic Relations*, Journal of Computational Physics, 128, 261-273, 1996.
- [57] M. Valorani, F. Creta, A. Li Brizzi, H. Najm, D. A. Goussis, *Surrogate Fuel Analysis and Reduction Using CSP*, AIAA
- [58] S. H. Lam, *Singular Perturbation for Stiff Equations Using Numerical Methods*, Recent Advances in the Aerospace sciences, Corrado Casci, Ed., Plenum Press, New York and London, 1985.
- [59] J. Prager, H. N. Najm, M. Valorani, D. A. Goussis, *Skeletal Mechanism Generation with CSP and Validation for Premixed n-heptane Flames*, Proceedings of the Combustion Institute 32, ScienceDirect, Elsevier Inc., 2009.

