

УДК: 519.8

## Исследование и редуцирование математической модели химической реакции методом Соболя

Л. Ф. Нурисламова<sup>1,a</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>2,b</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа РАН,  
Россия, 450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

E-mail: <sup>a</sup> Nurislamova\_LF@mail.ru, <sup>b</sup> IrekMars@mail.ru

*Получено 22.03.2016.*

*Принято к публикации 04.08.2016.*

В работе предложена методика упрощения математической модели химической реакции за счет сокращения числа стадий схемы реакции, основанная на анализе чувствительности целевой функции к изменению параметров модели. Функционал характеризует меру близости расчетных значений по исходной кинетической схеме реакции и схеме, полученной возмущением ее параметров. Преимуществом данной методики является возможность анализа сложных кинетических схем и редуцирования кинетических моделей до размеров, приемлемых с точки зрения точности описания и простоты практического использования. В функционал можно включить результаты вычислительных экспериментов при различных условиях проведения реакции и таким образом получить компактную схему, согласующуюся с детальной схемой для требуемого диапазона условий. Анализ чувствительности функционала модели позволяет выявить те параметры, которые обеспечивают наибольший (или наименьший) вклад на результат моделирования процесса. Математическая модель может содержать параметры, изменение значений которых не влияет на качественное и количественное описание процесса. Вклад таких параметров в значение функционала не будет иметь большого значения. Поэтому стадии, которые не служат для моделирования кинетических кривых веществ, можно исключить из рассмотрения. С применением данной методики была исследована кинетическая схема реакции окисления формальдегида, детальный механизм которой включает в себя 25 стадий и 15 веществ. На основании локального и глобального анализа чувствительности определены наиболее значимые стадии процесса, влияющие на общую динамику изменения концентраций целевых веществ реакции. Получена редуцированная схема модельной реакции окисления формальдегида, которая так же описывает поведение основных веществ реакции, как и детальная схема, но имеет значительно меньшее число стадий реакций. Приведены результаты сравнительного анализа моделирования реакции окисления формальдегида по детальной и редуцированной схемам. В статье приведены вычислительные аспекты решения задач химической кинетики глобальным методом Соболя И. М. на примере данной реакции. Приведены результаты сравнения локальных, глобальных и полных глобальных коэффициентов чувствительности.

Ключевые слова: анализ чувствительности, математическая модель реакции, редуцирование схемы реакции, реакция окисления формальдегида

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 15-07-01764, 16-37-00063).

© 2016 Лиана Фануровна Нурисламова, Ирек Марсович Губайдуллин

UDC: 519.8

## Research and reduction of mathematical model of chemical reaction by Sobol' method

L. F. Nurislamova<sup>1,a</sup>, I. M. Gubaydullin<sup>2,b</sup>

<sup>1</sup>Ufa State Oil Technical University,

1 Cosmonauts st., Ufa, 450062, Russia

<sup>2</sup>Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS,

141 Oktyabrya ave., Ufa, 450075, Russia

E-mail: <sup>a</sup> Nurislamova\_LF@mail.ru, <sup>b</sup> IrekMars@mail.ru

*Received 22.03.2016.*

*Accepted for publication 04.08.2016.*

The technique of simplification of mathematical model of a chemical reaction by reducing the number of steps of the reaction scheme, based on an analysis of sensitivity to changes in the objective function of the model parameters, is proposed. The reduced scheme of model reaction of formaldehyde oxidation is received. Functional characterizes the measure of proximity to the calculated values for the initial kinetic reaction scheme and the scheme resulting disturbance of its parameters. The advantage of this technique is the ability to analyze complex kinetic schemes and reduction of kinetic models to a size suitable for practical use. The results of computational experiments under different reaction conditions can be included in the functional and thus to receive the reduce scheme, which is consistent the detailed scheme for the desired range of conditions. Sensitivity analysis of the functional model allows to identify those parameters, which provide the largest (or smallest) the contribution to the result of the process simulation. The mathematical model can contain parameters, which change of values do not affect the qualitative and quantitative description of the process. The contribution of these parameters in the functional value won't be of great importance. Thus it can be eliminated from consideration, which do not serve for modeling kinetic curves substances. The kinetic scheme of formaldehyde oxidation, the detailed mechanism which includes 25 stages and 15 substances, were investigated using this method. On the basis of the local and global sensitivity analysis, the most important stage of the process that affect the overall dynamics of the target concentrations of the reaction. The reduced scheme of model reaction of formaldehyde oxidation is received. This scheme also describes the behavior of the main substances, as detailed scheme, but has a much smaller number of reaction stages. The results of the comparative analysis of modeling of formaldehyde oxidation on detailed and reduced schemes are given. Computational aspects of the problems of chemical kinetics by Sobol' global method an example of this reaction are specified. The comparison results are local, global and total sensitivity indices are given.

Keywords: sensitivity analysis, mathematical model of reaction, reducing the reaction scheme, formaldehyde oxidation reaction

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2016, vol. 8, no. 4, pp. 633–646 (Russian).

The research was supported by RFBR (projects 15-07-01764, 16-37-00063).

## Введение

Моделирование химического процесса является необходимым инструментом на этапе проектирования реактора с целью изучения процесса в широком спектре различных условий протекания реакции. Полученная модель позволяет провести технологическую и теоретическую оптимизацию управления реактором. Решающее значение при выборе условий проведения химико-технологических процессов имеют вопросы установления скорости химических превращений, изучаемые химической кинетикой. Кинетические уравнения, содержащие необходимую информацию об основных закономерностях химических превращений, являются первоосновой математической модели химического процесса и реактора [Слинько, 2004]. Количество стадий и веществ, включенных в кинетическую модель, должно быть ограничено. Поскольку термическое воздействие сопровождается разнообразными и многочисленными параллельными процессами, это приводит к образованию десятка веществ и возможности протекания сотни реакций в некоторых процессах. Использование детальных кинетических схем при моделировании процесса важно для полного и точного описания процессов в широком диапазоне температур, однако их использование в трехмерных численных расчетах реакторов приводит к неприемлемым временам расчетов даже на современных суперкомпьютерах. Поэтому при CFD-моделировании (computational fluid dynamics), как правило, используют редуцированные схемы реакции, что обусловлено большим временем счета по детализированным моделям.

Редуцирование детальных схем состоит в замене исходной системы системой меньшей размерности, в определенном смысле эквивалентной исходной, то есть близким образом описывающей изменение концентраций целевых для моделируемого процесса веществ [Turanyi, 1990]. Размерность редуцированной схемы определяется диапазоном условий (температурой, давлением, временем реакции), для которых требуется адекватно описывать выход ключевых наблюдаемых веществ. Детальную схему можно назвать универсальной, которая позволяет описать процесс во всех возможных условиях. Редуцированная схема описывает процесс в задаваемом диапазоне условий.

Применение методов редуцирования детальных кинетических схем позволяет не только использовать эти схемы в сложных газодинамических моделях, но и выделить важные, определяющие химические реакции и этапы превращения веществ, что, в свою очередь, дает возможность понять, каким способом возможно изменить кинетику превращения с целью достижения тех или иных свойств процесса.

Первые работы, направленные на сокращение схемы реакции, появились еще в начале XX столетия [Lovas, 2012; Розенвассер, Юсупов, 1981]. Классические подходы, такие как Quasy-Steady-State Approximation (метод квазистационарных концентраций) и Partial Equilibrium Approximation (метод квазиравновесного приближения), как правило, полагаются на опыт и интуицию, чтобы определить неустойчивые промежуточные вещества и быстро протекающие реакции [Brown, Li, Koszykowski, 1997; Repiot-Desjardins, Pitsch, 2008]. В данных методах, относящихся к классу методов разделения времени (Time Scale Separation Methods) [Miles, Mavrouniotis, 1998], соответствующие дифференциальные уравнения заменяются алгебраическими соотношениями, что позволяет понизить общий порядок системы. Они являются приближенными методами и требуют наложения на систему уравнений определенных допущений, направленных на ее упрощение. С развитием неявных численных методов решения систем дифференциальных уравнений появляется еще ряд методов, использующих свойство разделения времени, которым обладают реальные химические процессы: Computational Singular Perturbation (метод вычислительных сингулярных возмущений), Intrinsic Low-Dimensional Manifold (метод внутреннего низкоразмерного многообразия). Они используются для уменьшения кинетической модели реакции путем выделения быстрых и медленных динамических процессов в химии горения и химии атмосферы. Для применения этих алгоритмов необходимо рассчитать матрицу

Якоби системы уравнений химической кинетики во всех анализируемых моментах времени реакции.

Задавая определенные критерии отбора, можно определить стадии и вещества, которые играют незначительную роль в математическом моделировании общего процесса реакции, то есть которые могут быть исключены из рассмотрения. В работе [Shi et al., 2010] высказывается утверждение о том, что исключение веществ — это первоочередная задача при упрощении схемы, так как число уравнений в системе дифференциальных уравнений определяется именно числом веществ, а не реакций. Информация, полученная с помощью этого анализа, является основой для уменьшения схемы реакции. Среди методов, обычно используемых при устранении веществ из кинетической модели, можно выделить методы разделения времени, методы, основанные на укрупнении схемы и метод анализа графа прямых связей. В настоящее время наибольшее распространение получил метод анализа графа прямых связей, разработанный Lu T. F. [Lu, Law, 2005; Lu, Law, 2006], который используется для удаления веществ, вносящих очень малую долю на изменение концентраций веществ. Применение метода анализа графа прямых связей требует только знания скорости всех реакций во все анализируемые моменты времени. По результатам анализа многих работ этот метод является одним из эффективных и просто реализуемых [Brown, Li, Koszykowski, 1997; Shi et al., 2010]. Данный метод нацелен на исключение веществ, а не стадий исследуемой схемы реакции.

Для устранения избыточных стадий их схемы реакции используют метод анализа чувствительности кинетической модели реакции, который в последние годы получил большое распространение, что связано с развитием вычислительной техники и компьютерного моделирования [Tomlin et al., 1992; Turanyi, 1990; Saltelli et al., 2006]. Эти методы активно применяются при решении многих прикладных задач в сфере кинетики, экономики и в других областях (в большей степени в зарубежных работах). Анализ чувствительности кинетической модели реакции к изменению констант скоростей отдельных или совокупности стадий дает возможность оценить, насколько сильно исследуемая функция зависит от изменений того или иного параметра; какие параметры являются определяющими в модели, а изменения каких из них оказывают незначительные влияния на решение [Полак и др., 1985], а также дает дополнительную информацию о модели, которая может использоваться для ее эффективной верификации. Эффективность и высокая точность данного метода показана во многих работах, целью которых являлось упрощение математической модели реакции [Turanyi, 1990; Saltelli et al., 2005]. Также имеется много работ, в которых показано, что, комбинируя различные методы редукции схемы реакции, можно получить наилучший результат в решении данной задачи [Xia, Michelangeli, 2009; Repiot-Desjardins, Pitsch, 2008]. Таким образом, анализ чувствительности математической модели реакции позволяет объективно подойти к оценке роли тех или иных констант скоростей отдельных стадий сложных химических реакций. При этом одновременно находятся те реакции, которые являются определяющими для процесса на различных ее этапах [Полак и др., 1985], то есть необходимо оговаривать время, температуру и стадию, для которой проводится анализ модели. Не исследованы вопросы применения методов анализа чувствительности при получении редуцированной схемы реакции, описывающей процесс в задаваемом интервале условий.

Объект исследования данной работы — модельная реакция окисления формальдегида. Целью работы является получение редуцированной схемы этой реакции, которая описывает такое же поведение основных веществ реакции, как и детальная схема, но имеет значительно меньшее число стадий реакций.

## Математическая модель

Уравнения химической кинетики, составленные для описания реакции окисления формальдегида, представляют собой систему нелинейных обыкновенных дифференциальных урав-

нений для модели изотермической нестационарной реакции, протекающей без изменения объема реакционной смеси в закрытой системе по закону действующих масс:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^N V_{ij} \cdot w_j, \quad i = 1, \dots, M, \quad (1)$$

$$w_j = k_j \prod_{i=1}^M (c_i)^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \prod_{i=1}^M (c_i)^{\beta_{ij}}, \quad j = 1, \dots, N,$$

с начальными условиями:  $c_i(0) = c_i^0$ , где  $t$  — время (с),  $c_i$  — концентрации веществ, участвующих в реакции (моль/см<sup>3</sup>);  $M$  — количество веществ;  $N$  — количество стадий;  $V_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты;  $w_j$  — скорость  $j$ -й стадии (моль/(см<sup>3</sup> · с));  $k_j, k_{-j}$  — константы скорости прямой и обратной реакции (1/с или см<sup>3</sup>/(моль · с)) соответственно;  $\alpha_{ij}$  — отрицательные элементы  $V_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$  — положительные элементы  $V_{ij}$ .

### Схема реакции окисления формальдегида

В основу расчетов была положена схема реакции, применяемая в программной системе Kintecus V 5.20 [Kintecus]. Детальная схема реакции окисления формальдегида является большой системой, которая включает в себя 15 веществ и 25 стадий реакций. Химические реакции и константы скорости при температуре 952 К приведены в таблице 1.

### Методика анализа чувствительности функционала математической модели

Методы анализа чувствительности можно классифицировать по виду анализа чувствительности выходных параметров исследуемой кинетической модели к ее входным параметрам. Входными параметрами могут быть константы скоростей стадий, кинетические параметры Аррениуса, температура, давление и так далее. В качестве выходных параметров обычно рассматривают значения концентраций веществ, скорости стадий, профиль температуры или некоторые характеристики конкретно изучаемого процесса (например, период индукции воспламенения процесса) [Boivin et al., 2011].

Для проведения анализа чувствительности необходимо рассчитать матрицу чувствительности выходных параметров модели к варьированию входных параметров для различных моментов времени протекания реакции. Здесь возникает задача: как анализировать полученные наборы матриц? Иногда исследователи вычисляют коэффициенты чувствительности для одной точки времени: либо в точке перегиба, соответствующей периоду индукции, либо в конечный момент времени реакции. Однако анализ по одной точке времени может считаться малонадежным [Turanyi, 1990]. На рис. 1 представлена зависимость от времени локальной чувствительности концентрации различных веществ к изменению  $k_i$  константы —  $S_i^{loc}$ . Данный рисунок наглядно демонстрирует тот факт, что коэффициенты чувствительности могут значительно различаться в различные моменты времени.

Если требуется определить схему, описывающую процесс в широком диапазоне температур, то необходимо проводить анализ чувствительности при различных температурах, поскольку значения коэффициентов чувствительности могут сильно различаться. Интерпретация получаемых результатов не проста. В работе [Turanyi, 1990], для лучшей интерпретации результатов, предлагают вычислять усредненные показатели, поскольку в сложных моделях, с несколькими входными и выходными параметрами, размер матрицы коэффициентов чувствительности может быть слишком велик.

Таблица 1. Схема химических превращений и константы скоростей реакции окисления формальдегида

Номер	Стадия	$k_i$
1	$\text{НСО} + \text{O}_2 \rightarrow \text{НО}_2 + \text{СО}$	$6.02 \cdot 10^{10}$
2	$\text{НО}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{НСО}$	$3.43 \cdot 10^{10}$
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{ОН} + \text{M}$	$4.01 \cdot 10^6$
4	$\text{ОН} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{НСО}$	$9.64 \cdot 10^{13}$
5	$\text{ОН} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{НО}_2$	$3.07 \cdot 10^{12}$
6	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^-$	$1.05 \cdot 10^2$
7	$\text{НО}_2 \rightarrow \text{НО}_2^-$	$1.05 \cdot 10^1$
8	$\text{НО}_2 + \text{НО}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.81 \cdot 10^{12}$
9	$\text{ОН} + \text{СО} \rightarrow \text{СО}_2 + \text{H}$	$1.99 \cdot 10^{11}$
10	$\text{НО}_2 + \text{СО} \rightarrow \text{СО}_2 + \text{ОН}$	$7.23 \cdot 10^8$
11	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{НСО}$	$1.63 \cdot 10^{12}$
12	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ОН} + \text{O}$	$3.32 \cdot 10^{10}$
13	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{НО}_2 + \text{M}$	$3.63 \cdot 10^{15}$
14	$\text{НО}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$	$2.83 \cdot 10^5$
15	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{ОН} + \text{H}$	$1.82 \cdot 10^{11}$
16	$\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{ОН} + \text{НСО}$	$6.02 \cdot 10^{13}$
17	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{НО}_2 + \text{H}_2$	$7.83 \cdot 10^{11}$
18	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ОН}$	$3.55 \cdot 10^{12}$
19	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{ОН} + \text{НО}_2$	$6.02 \cdot 10^{10}$
20	$\text{НСО} \rightarrow \text{H} + \text{СО}$	$4.60 \cdot 10^{-12}$
21	$\text{ОН} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$6.02 \cdot 10^{12}$
22	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{НСО} + \text{НО}_2$	$1.75 \cdot 10^4$
23	$\text{H} + \text{НО}_2 \rightarrow 2\text{ОН}$	$3.01 \cdot 10^{12}$
24	$\text{H} + \text{НО}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$3.01 \cdot 10^{13}$
25	$\text{H} + \text{НО}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2.71 \cdot 10^{13}$

Для устранения возможных затруднений при анализе коэффициентов чувствительности и для повышения качества редуцирования в настоящей работе предложена следующая методика проведения анализа чувствительности [Нурисламова, Губайдуллин, 2014]. Предлагается анализировать чувствительность функционала модели к изменению констант скоростей стадий (либо к кинетическим параметрам Аррениуса), где функционал характеризует меру близости расчетных значений по исходной схеме и схеме, которая получается возмущением ее параметров в различные моменты времени и/или для различных температур:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^P \sum_{k=1}^M (c_{ijk}^{sh1} - c_{ijk}^{sh2})^2, \quad (2)$$

где  $c_{ij}^{sh1}$  — расчетные значения концентраций веществ, полученные по имеющейся схеме (таблица 1);  $c_{ij}^{sh2}$  — расчетные значения концентраций веществ, полученные изменением (возмущением) параметров в схеме;  $K$  — количество точек температур,  $P$  — количество точек времени,  $M$  — количество веществ.

Анализ чувствительности функционала модели позволяет выявить те параметры, которые обеспечивают наибольший (или наименьший) вклад в результат моделирования процесса. Математическая модель может содержать параметры, изменение значений которых не влияет на

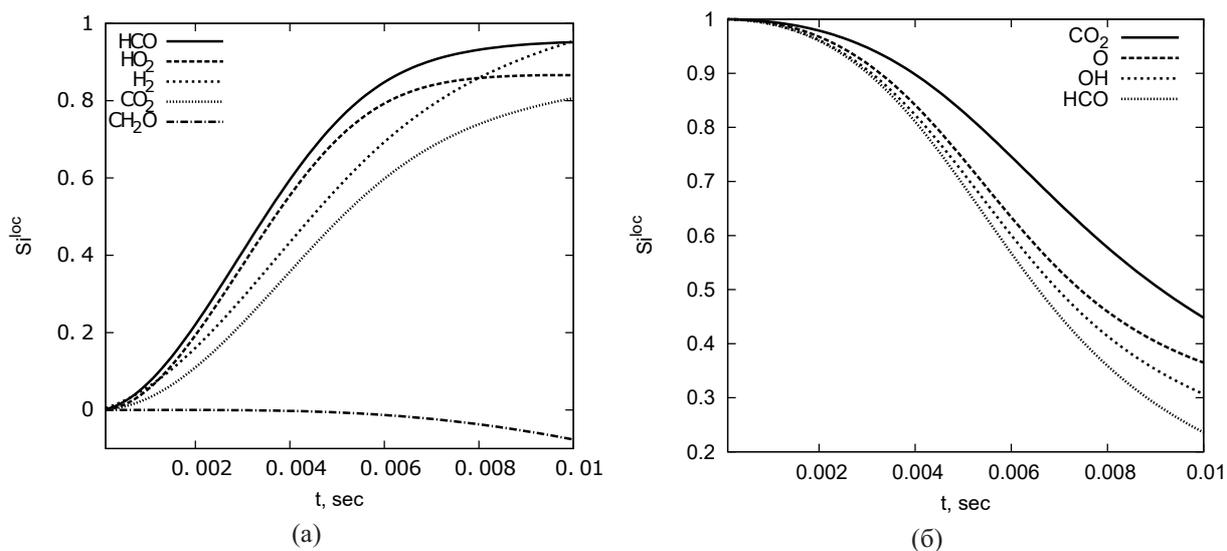


Рис. 1. Зависимость от времени чувствительности концентрации веществ реакции окисления формальдегида к изменению константы (а) 2-й стадии, (б) 22-й стадии

качественное и количественное описание процесса. Вклад таких параметров в значение функционала не будет иметь большого значения. Поэтому стадии, которые не служат для моделирования кинетических кривых веществ, можно исключить из рассмотрения. Размерность редуцированной схемы определяется диапазоном условий (температурой, давлением, временем реакции), для которых требуется адекватно описывать выход наблюдаемых веществ. В функционал включено суммирование по различным веществам реакции, несколько температур и несколько моментов времени, и таким образом можно получать компактную схему, согласующуюся с детальной схемой для заданного диапазона условий.

Существуют глобальные и локальные методы анализа зависимости решения системы кинетических уравнений от констант скоростей реакции [Saltelli et al., 2006]. Глобальный анализ чувствительности, в отличие от локального, позволяет проанализировать поведение кинетических кривых во всей области значений параметров, количественно оценить влияние отдельных переменных и их групп и выделить существенные и несущественные параметры модели [Tomlin, Ziehn, 2011]. Для вычисления глобальных коэффициентов чувствительности был выбран метод, предложенный Соболев И. М. [Соболев, 1990; Sobol, 2001; Соболев, 2005]. Данный метод является глобальным методом, который основан на декомпозиции дисперсий. Он подходит для изучения нелинейных и немонотонных функций.

Предположим, что исследуемая математическая модель описывается функцией

$$y = f(\mathbf{x}) = f(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (3)$$

где  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  — входные данные, а  $y$  — выходные данные (или целевая функция).

Функция  $f(\mathbf{x})$  определена и интегрируема в единичном  $n$ -мерном кубе  $K^n = \{0 \leq x_1 \leq 1, \dots, 0 \leq x_n \leq 1\}$ .

Глобальными коэффициентами чувствительности называются отношения дисперсий:

$$S_{i_1, \dots, i_s} = \frac{D_{i_1, \dots, i_s}}{D}. \quad (4)$$

Все  $S_{i_1, \dots, i_s}$  неотрицательны, не превосходят единицы, и сумма их нормирована:

$$\sum_{s=1}^n \sum_{i_1 < \dots < i_s} S_{i_1, \dots, i_s} = 1. \quad (5)$$

Величины  $D_{i_1, \dots, i_s} = \int_K f_{i_1, \dots, i_s}^2 dx_{i_1} \dots dx_{i_s}$  называются дисперсиями, а  $D = \int_K f^2(x) dx - f_0^2 = \sum_{i=1}^n D_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n D_{ij} + D_{1, \dots, n}$  — полной дисперсией. Величина  $D$  характеризует изменение  $f(\mathbf{x})$  в  $K^n$ , а величина  $D_{i_1, \dots, i_s}$  определяет вклад  $f_{i_1, \dots, i_s}$  в это изменение.

В прикладных задачах чаще всего используют коэффициенты чувствительности первого порядка  $S_i$ . Коэффициент первого порядка  $S_i = \frac{D_i}{D}$  характеризует вклад дисперсии индивидуального параметра  $x_i$  к полной дисперсии функции  $f(\mathbf{x})$ . Чем большее значение имеет коэффициент  $S_i$ , тем сильнее влияние переменной  $x_i$  на значение функции  $f(\mathbf{x})$ . Для полного учета влияния переменной  $x_i$  используют полные глобальные коэффициенты чувствительности  $S_i^{tot}$ . Расчет данного коэффициента может быть основан на вычислении дисперсии  $D_{-i}$ , полученной в результате изменения всех параметров, за исключением  $x_i$  параметра:

$$S_i^{tot} = S_i + \sum_{j \neq i} S_{ij} + \dots = \frac{D - D_{-i}}{D}. \quad (6)$$

По сравнению с другими методами глобального анализа чувствительности метод Соболя имеет ряд преимуществ. Все дисперсии могут быть вычислены с помощью обычного метода Монте-Карло, не требующего явного нахождения членов разложения функции  $f(\mathbf{x})$  в отличие от методов FAST и E-FAST [Brown, Li, Koszykowski, 1997; Lovas, 2012]. Также не требуется информация о статистическом распределении каждого входного фактора модели. Однако данный метод является вычислительно затратным, требует большого числа запусков модели.

## Результаты вычислительных экспериментов

При исследовании данной реакции проводились следующие виды анализа:

- 1) локальный анализ чувствительности расчетных значений концентраций веществ к изменению констант скоростей стадий;
- 2) глобальный анализ чувствительности расчетных значений концентраций веществ к изменению констант скоростей стадий;
- 3) глобальный анализ чувствительности функционала модели (2) к изменению констант скоростей стадий.

Результаты локального анализа чувствительностей сравнивались с данными, полученными программой Kintecus. Полученные результаты анализа чувствительности хорошо согласуются с данными, полученными по расчетам Kintecus, максимальная относительная погрешность составила 0.34 % [Нурисламова, Губайдуллин, 2014].

При проведении глобального анализа чувствительности [Nurislamova et al., 2014] для ранжирования влияния констант скоростей стадий на изменение расчетных концентрации вещества и функционала модели (2) использовались полные глобальные показатели чувствительности  $S_i^{tot}$  (6). Интегралы для определения дисперсий вычислялись методом Монте-Карло. При проведении глобального анализа константа каждой стадии варьировалась в пределах интервала  $[k_{i, \min}, k_{i, \max}]$ , где  $k_{i, \min} = k_i - \frac{h}{2} \cdot k_i$  и  $k_{i, \max} = k_i + \frac{h}{2} \cdot k_i$  — нижняя и верхняя границы интервала константы скорости  $i$ -ой стадии,  $h$  — величина возмущения,  $k_i$  — константа скорости, приведенная в таблице 1. При редуцировании был выбран шаг возмущения, равный 0.05. Генерировались

различные значения констант скоростей ( $2^{10}$  различных наборов) в пределах заданного диапазона и с помощью дисперсии оценивали, как вариация констант оказывает влияние на изменение функционала. Мы предполагали, что константы скорости являются независимыми друг от друга. Поскольку отсутствовала информация о распределении входных параметров, значения параметров для вычисления коэффициентов чувствительности отбирались из равномерного распределения. Для равномерного распределения возможных значений констант скоростей в интервале использовались точки ЛПТ-последовательности, предложенные Соболев И. М. [Соболев, 1976].

В таблице 2 представлены результаты анализа чувствительности расчетных значений концентраций веществ к изменению констант скоростей стадий. Для наглядности мы не стали приводить значения коэффициентов чувствительности, а пронумеровали стадии в порядке значимости для каждого вещества. Например, согласно таблице на расход основного реагента реакции — формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$  — наибольшее влияние оказывает вариация константы скорости второй стадии  $\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$ , далее — константа скорости 22 стадии  $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{O}_2$  и так далее. Были пронумерованы только те стадии, для которых коэффициент чувствительности  $S_i^{\text{tot}}$  превышал  $10^{-3}$ . Соответственно, если для всех выходных параметров чувствительность к параметрам какой-либо стадии была ниже данного значения, то стадия не была представлена в таблице.

Таблица 2. Полные глобальные коэффициенты чувствительности кинетических кривых к изменению констант скоростей стадий в момент времени 0.005 с

$k_i$	HCO	O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	OH	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H	H <sub>2</sub>	O
$k_1$	2	10	10	9	10	11	11	10	10		10	
$k_2$	1	1	3	1	1	1	4	4	4	5	6	7
$k_3$	3	4	1	3	4	3	3	3	3	4	5	6
$k_4$	8	6	6	8	6	5	1	9	6	2	2	2
$k_6$	11		11			6	10	12		10		
$k_8$	6	7	4	5	8	7	6	6	7	9	9	11
$k_9$	7	5	5	7	5	4	8	8	5	1	1	1
$k_{10}$	5	3	8	11	3	9	2	1	1	3	3	3
$k_{11}$	10	9	9	6	9	10	9	7	9	7	7	9
$k_{12}$	9	8	7	4	7	8	7	5	8			5
$k_{13}$	12	11	12	10	11		12	11		8	8	10
$k_{16}$												4
$k_{22}$	4	2	2	2	2	2	5	2	2	6	4	8

Вариация констант стадий цикла продолжения и вырожденного разветвления цепи, а именно 2, 3, 10, 22 стадии, оказывает значительное влияние практически на все вещества, присутствующие в схеме реакции. В основном влияние только этих стадий определяет динамику концентрации формальдегида. Насколько влияет вариация констант скоростей остальных стадий на общую динамику всего процесса, по таблице однозначно сказать сложно.

При вычислении коэффициентов чувствительности функционала (2) к изменению параметров модели учитывалось изменение квадрата разности значений концентраций для следующих веществ: O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>. В качестве  $c_{ijk}^{sh1}$  были взяты значения, полученные численным решением системы (1) в 5 моментах времени со следующими начальными условиями: концентрация CH<sub>2</sub>O —  $1,124 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>, O<sub>2</sub> —  $2,109 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>, CO —  $4,699 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>, температура — 952 К. По результатам анализа стадии были проранжированы в порядке значимости. Затем последовательно исключались наименее значимые стадии до

тех пор, пока относительное отклонение расчетных значений по двум схемам (исходной схеме и схеме, полученной возмущением ее параметров) не превысило 2%. В таблице 3 представлены наиболее значимые стадии процесса (значение коэффициента чувствительности составило не менее 0.001). Самое существенное влияние на значение функции  $F_{obj}$  оказывают также параметры 2, 3, 10, 22 стадий, то есть данные стадии играют очень важную роль в моделировании окисления формальдегида. Результаты согласуются с выводами, полученными в [Hidaka et al., 1993].

Таблица 3. Редуцированная схема химических превращений и константы скоростей реакции окисления формальдегида

Номер	Стадия	$S_i^{tot}$
22	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$	0.627
2	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	0.588
10	$\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	0.311
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$	0.199
9	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	0.028
4	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$	0.028
12	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	0.025
8	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	0.020
1	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	0.006
13	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	0.003
11	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$	0.002

Полученная схема, представленная в таблице 3, описывает поведение всех веществ реакции так же, как и детальный рис. 2. Таким образом, 14 стадий можно исключить из рассмотрения без существенного изменения результатов кинетического моделирования.

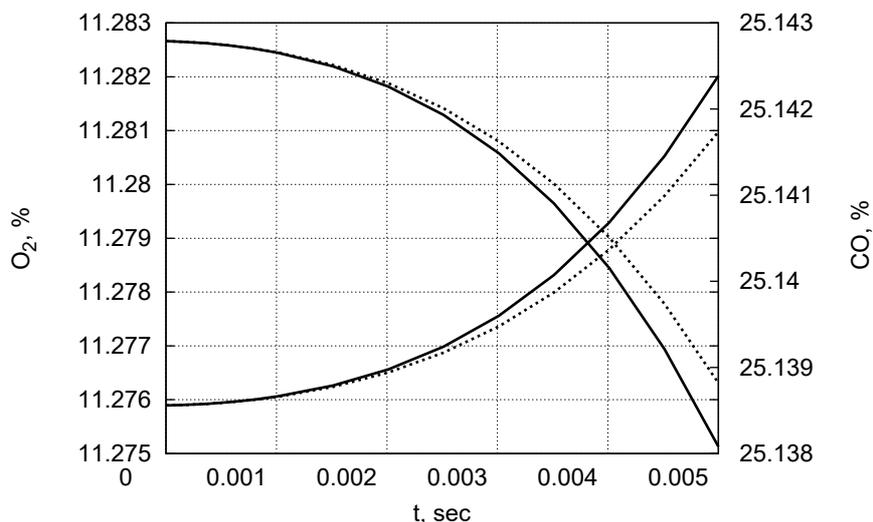


Рис. 2. Изменение концентраций основных веществ во времени в процессе окисления формальдегида, полученных с использованием детальной схемы (сплошная линия) и редуцированной схемы (пунктирная линия)

Укажем некоторые вычислительные аспекты решения задачи, от которых зависят результаты редуцирования схемы реакции.

Глобальный метод позволяет анализировать функции, в которых есть нелинейные взаимодействия между параметрами. Поскольку в схему реакции входят стадии второго порядка, важную роль играет при моделировании учет совместного взаимодействия параметров  $k_i$  и  $k_j$ . Поэтому вычислялись полные коэффициенты чувствительности, которые включают коэффициенты чувствительности первого и второго порядка:

$$S_i^{tot} = S_i + \sum_{j \neq i} S_{ij}. \quad (7)$$

На рис. 3 приведен график сравнительного анализа локальных и глобальных коэффициентов чувствительности первого порядка и полных глобальных коэффициентов чувствительности концентрации формальдегида к изменению некоторых констант скоростей стадий. Для вычисления локальных и глобальных коэффициентов чувствительности первого порядка используются разные подходы, тем не менее результаты анализа показали схожий результат. Различие между полными глобальными коэффициентами чувствительности и глобальными коэффициентами чувствительности первого порядка вызвано тем, что совокупное изменение двух констант скоростей стадий, а именно изменение параметров 2, 11, 22 стадий с другими параметрами, оказывает значительное влияние на описание процесса.

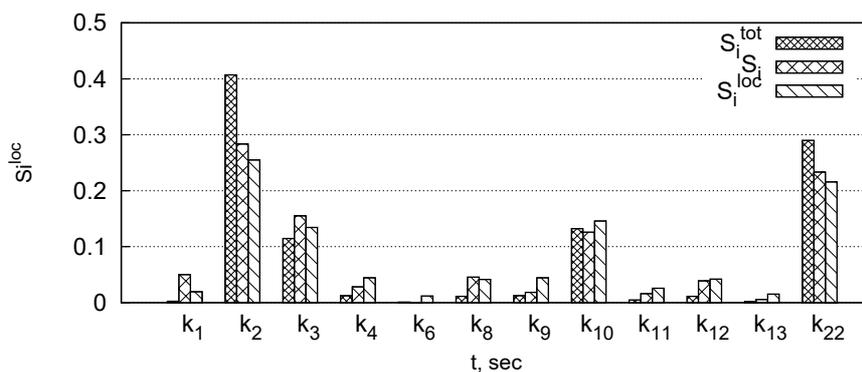


Рис. 3. График сравнительного анализа локальных ( $S_i^{loc}$ ) и глобальных ( $S_i$ ) коэффициентов чувствительности первого порядка и полных глобальных ( $S_i^{tot}$ ) коэффициентов чувствительности

При проведении глобального анализа константа каждой стадии варьировалась в пределах интервала  $[k_i - \frac{h}{2} \cdot k_i, k_i + \frac{h}{2} \cdot k_i]$ , где был выбран шаг возмущения  $h = 0.05$ . Следует отметить, что значения коэффициентов чувствительности не сильно зависят от малого значения величины  $h$  (таблица 4).

Точность расчетов глобальных коэффициентов чувствительности зависит от количества генерируемых наборов значений констант в пределах интервала  $[k_i^{\min}, k_i^{\max}]$ .  $2^{10}$  — оптимальное количество точек, при котором достигается относительное постоянство значений коэффициентов чувствительности (рис. 4).

И, безусловно, результаты редуцирования зависят от выбора критерия отбора стадий. Значения глобальных коэффициентов чувствительности нормированы и могут принимать значения от нуля до единицы. Чем больше коэффициент чувствительности, тем важнее включение этой стадии в схему процесса. В редуцированную схему реакции входят лишь те стадии, для которых коэффициент чувствительности больше некоторого заданного числа (порогового значения). Задавая то или иное значение или набор значений для коэффициентов, можно определять степень упрощения схемы и, соответственно, точность описания процесса сокращенной схемой. В данной задаче ранжировались стадии по убыванию значений функционала, а критерий при

Таблица 4. Значения полных глобальных коэффициентов чувствительности функционала (2) к изменению некоторых параметров модели для разных значений величины возмущения  $h$

Номер	Стадия	$h = 0.02$	$h = 0.5$	$h = 0.1$
22	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$	0.627	0.656	0.666
2	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	0.588	0.618	0.629
10	$\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	0.311	0.311	0.309
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$	0.199	0.200	0.198
9	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	0.028	0.028	0.028
4	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$	0.028	0.027	0.027
12	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	0.025	0.026	0.026
8	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	0.020	0.019	0.019
1	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	0.006	0.006	0.006
13	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	0.003	0.003	0.003
11	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$	0.002	0.002	0.002

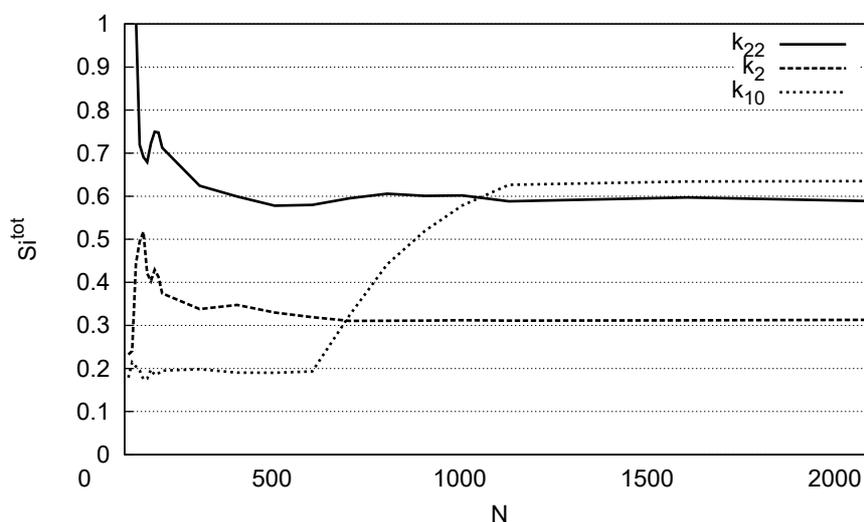


Рис. 4. Зависимость значений полных глобальных коэффициентов чувствительности от числа генерируемых наборов  $N$  в методе квази-Монте-Карло

редуцировании был следующим: относительное отклонение расчетных значений концентраций основных веществ реакции по детальной и редуцированной схемам не должно превышать 2 %.

## Заключение

На модельной реакции окисления формальдегида была представлена процедура упрощения кинетической схемы реакции путем анализа чувствительности функционала модели к изменению констант скоростей стадий, где целевая функция характеризует меру близости расчетных значений по имеющейся и измененной схемам реакции. Применение данной методики позволяет повысить скорость и улучшить качество построения математической модели исследуемой реакции, так как не требует проведения расчета коэффициентов чувствительности в различных моментах времени и анализа матрицы чувствительности.

На основании анализа установлены:

1) ключевые стадии реакции окисления формальдегида, влияющие на общую динамику изменения концентраций основных веществ реакции;

2) редуцированная схема реакции окисления формальдегида, которая описывает такое же поведение основных веществ реакции в рассматриваемом диапазоне условий, как и детальная, но имеет значительно меньшее число стадий реакции.

Таким образом, разработана методика, позволяющая определять сокращенные схемы химических превращений, обеспечивающие предсказание концентраций основных выходов реакции с требуемой точностью и отличающиеся небольшими требованиями к вычислительным ресурсам компьютера. Полученная информация о чувствительности целевой функции может быть полезна для оптимизации решения обратной задачи химической кинетики. Эффективность применения методики продемонстрирована сравнительными результатами моделирования по детальным и сокращенной схемам для реакции окисления формальдегида.

## Список литературы (References)

- Нурисламова Л. Ф., Губайдуллин И. М. Редукция детальных схем химических превращений окислительных реакций формальдегида и водорода на основании результатов анализа чувствительности математической модели // Вычислительные методы и программирование. — 2014. — Т. 15, № 14. — С. 685–696.
- Nurislamova L. F., Gubaydullin I. M. Reduktsiya detal'nykh skhem khimicheskikh prevrashcheniy oksislitel'nykh reaktsiy formal'degida i vodoroda na osnovanii rezul'tatov analiza chuvstvitel'nosti matematicheskoy modeli [Reduction of detailed schemes of chemical reactions of formaldehyde and hydrogen oxidation on based on the results of the sensitivity analysis of the mathematical model] // Vychislitel'nye metody i programmirovaniye. — 2014. — Vol. 15, No. 14. — P. 685–696.
- Нурисламова Л. Ф., Губайдуллин И. М. Методика получения редуцированной математической модели химической реакции // Системы управления и информационные технологии. — 2014. — Т. 3, № 57. — С. 266–271.
- Nurislamova L. F., Gubaydullin I. M. Metodika polucheniya redutsirovannoy matematicheskoy modeli khimicheskoy reaktsii [The method of obtaining the reduced mathematical model of the chemical reaction] // Sistemy upravleniya i informatsionnye tekhnologii. — 2014. — Vol. 3, No. 57. — P. 266–271.
- Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике. — М.: Наука, 1985. — 280 с.
- Polak L. S., Gol'denberg M. Ya., Levitskiy A. A. Vychislitel'nye metody v khimicheskoy kinetike [Computational methods in chemical kinetics]. — M.: Nauka, 1985. — 280 p.
- Розенвассер Е. Н., Юсупов Р. М. Чувствительность систем автоматического управления. — М.: Наука, 1981. — 464 с.
- Rozenvasser E. N., Yusupov R. M. Chuvstvitel'nost' sistem avtomaticheskogo upravleniya [The sensitivity of the automatic control systems]. — M.: Nauka, 1981. — 464 p.
- Слинько М. Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. — Новосибирск.: Наука, 2004. — 488 с.
- Slin'ko M. G. Osnovy i printsipy matematicheskogo modelirovaniya kataliticheskikh protsessov [Fundamentals and principles of mathematical modeling of catalytic processes]. — Novosibirsk: Nauka, 2004. — 488 p.
- Соболь И. М. Равномерно распределенные последовательности с дополнительным свойством равномерности // Журнал вычислительной математики и математической физики. — 1976. — Т. 16, № 5. — С. 1332–1337.
- Sobol' I. M. Ravnomerno raspredelennye posledovatel'nosti s dopolnitel'nym svoystvom ravnornosti [Uniformly distributed sequences with an additional feature of uniformity] // Zhurnal vychislitel'noy matematiki i matematicheskoy fiziki. — 1976. — Vol. 16, No. 5. — P. 1332–1337.
- Соболь И. М. Об оценке чувствительности нелинейных математических моделей // Математическое моделирование. — 1990. — Т. 2, № 5. — С. 112–118.
- Sobol' I. M. Ob otsenke chuvstvitel'nosti nelineynykh matematicheskikh modeley [On sensitivity estimation for nonlinear mathematical models] // Matematicheskoe modelirovaniye. — 1990. — Vol. 2, No. 5. — P. 112–118.

- Sobol' I. M.* Глобальные показатели чувствительности для изучения нелинейных математических моделей // Математическое моделирование. — 2005. — Т. 7, № 9. — С. 43–52.
- Sobol' I. M.* Ob otsenke chuvstvitel'nosti nelineynykh matematicheskikh modeley [Global sensitivity indices for the investigation of nonlinear mathematical models] // Matematicheskoe modelirovanie. — 1990. — Vol. 2, No. 5. — P. 112–118.
- Boivin P., Jimenez C., Sanchez A.L., Williams F.A.* An explicit reduced mechanism for H<sub>2</sub>-air combustion // Proceedings of the Combustion Institute. — 2011. — Vol. 33, №1. — P. 517–523.
- Brown N.J., Li G., Koszykowski M.L.* Model reduction techniques for chemical mechanisms // Int. J. Chem. Kinet. — 1997. — Vol. 29, No. 6. — P. 393–414.
- Hidaka Y., Taniguchi T., Tanaka H. et al.* Shock-Tube Study of CH<sub>2</sub>O Pyrolysis and Oxidation // Combust. Flame. — 1993. — Vol. 92, No. 4. — P. 365–376.
- The Kintecus simulation software (<http://www.kintecus.com/>).
- Lu T.F., Law C.K.* A directed relation graph method for mechanism reduction // P. Combust. Inst. — 2005. — Vol. 30. — P. 1333–1341.
- Lu T.F., Law C.K.* Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: N-heptane and isooctane // Combustion and Flame. — 2006. — Vol. 144. — P. 24–36.
- Lovas T.* Model reduction techniques for chemical mechanisms // Chemical Kinetics. — V. Patel: InTech, 2012. — P. 79–114.
- Miles S.O., Mavrovouniotis M.L.* Simplification of mathematical models of chemical reaction systems // Chemicals Reviews. — 1998. — Vol. 98, No. 2. — P. 391–408.
- Nurislamova L.F., Stoyanovskaya O.P., Stadnichenko O.A., Gubaidullin I.M., Snytnikov V.N., Novichkova A.V.* Few-Step Kinetic Model of Gaseous Autocatalytic Ethane Pyrolysis and Its Evaluation by Means of Uncertainty and Sensitivity Analysis // Chemical Product and Process Modeling. — 2014. — Vol. 9, No. 2. — P. 143–154.
- Repiot-Desjardins P., Pitsch H.* An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms // Combustion and Flame. — 2008. — Vol. 154, No. 1–2. — P. 67–81.
- Saltelli A., Ratto M., Tarantola S., Campolongo F.* Sensitivity Analysis for Chemical Models // Chem Rev. — 2005. — Vol. 205, No. 7. — P. 2811–2828.
- Saltelli A., Ratto M., Tarantola S., Campolongo F.* Sensitivity analysis practices: strategies for model-based inference // Reliability Engineering and System Safety. — 2006. — Vol. 91, No. 10–11. — P. 1109–1125.
- Shi Y.O., Ge H.W., Brakora J.L., Reitz R.D.* Automatic chemistry mechanism reduction of hydrocarbon fuels for HCCI engines based on DRGEP and PCA methods with error control // Energy Fuels. — 2010. — Vol. 24. — P. 1646–1654.
- Sobol' I.M.* Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their Monte Carlo estimates // Mathematics and Computers in Simulation. — 2001. — Vol. 55, No. 1–3. — P. 271–280.
- Tomlin S., Pillinc P., Turanyi T., Merkin J., Brindley J.* Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen: sensitivity and quasi-steady-state analyse // Combustion and Flame. — 1992. — Vol. 91. — P. 107–130.
- Tomlin A.S., Ziehn T.* The Use of Global Sensitivity Methods for the Analysis, Evaluation and Improvement of Complex Modelling Systems // Lecture Notes in Computational Science and Engineering. — Springer, Heidelberg, 2011. — Vol. 75. — P. 9–36.
- Turanyi T.* Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications // Journal of Mathematical Chemistry. — 1990. — Vol. 5, No. 3. — P. 203–248.
- Xia A.G., Michelangeli D.V.* Mechanism reduction for the formation of secondary organic aerosol for integration into a 3-dimensional regional air quality model:  $\alpha$ -pinene oxidation system // Atmos. Chem. Phys. — 2009. — Vol. 9. — P. 4341–4362.