

УДК 519.6; 544.4

## РЕДУКЦИЯ ДЕТАЛЬНЫХ СХЕМ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ВОДОРОДА НА ОСНОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

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

Компьютерное моделирование играет важную роль в понимании сложных химических реакций, при этом качество моделирования напрямую зависит от выбора схемы химических превращений реакции. Использование детальных кинетических схем (включают в себя десятки веществ и сотни стадий) при моделировании процесса существенно для полного и точного описания процессов в широком диапазоне температур и условий. Однако использование таких кинетических схем требует значительных вычислительных затрат. Кинетику реакции можно описать на основе гораздо меньшего числа стадий, не ухудшая при этом качества результатов моделирования в требуемом диапазоне условий протекания реакции. В настоящей статье предложена методика упрощения математической модели химической реакции за счет сокращения числа стадий и веществ схемы реакции, основанная на анализе чувствительности целевой функции к изменению параметров модели. Представлены результаты сравнительного анализа моделирования реакции окисления формальдегида и водорода по детальной и редуцированной схемам.

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

**1. Введение.** Кинетическая модель дает необходимую теоретическую и практическую информацию для математического моделирования химических реакций, конструирования реактора и определения оптимальных условий проведения промышленного процесса [1]. В настоящее время построение кинетических моделей на базе существующих методик является самым трудоемким и продолжительным этапом исследования. При моделировании химических процессов можно столкнуться со следующими проблемами. Во-первых, моделируемая задача, представляющая собой систему дифференциальных уравнений, может быть трудноразрешимой из-за высокой размерности системы (десятки и больше нелинейных уравнений) и из-за высокой или сверхвысокой жесткости задачи. Во-вторых, модель, как правило, содержит большое количество неопределенных кинетических параметров. В третьих, при трехмерном численном моделировании динамики веществ в реакторе использование детальных кинетических схем механизма реакции, как правило, невозможно из-за высокой вычислительной сложности задачи. Кроме того, с целью понимания поведения реакции предпочтительны более простые модели, которые содержат ключевые стадии и вещества реакции [2, 3]. По этим причинам упрощение математической модели (уменьшение числа уравнений и, вместе с этим, числа параметров, определяющих поведение системы) за счет сокращения числа стадий и веществ схемы реакции является центральной проблемой в исследовании сложных реакций [4–6].

Классические подходы, такие как Quasy-Steady-State Approximation (метод квазистационарных концентраций) и Partial Equilibrium Approximation (метод квазиравновесного приближения), в основном полагаются на опыт и интуицию, чтобы определить неустойчивые промежуточные вещества и быстро протекающие реакции [7, 8]. В этих методах, относящихся к классу методов разделения времени (Time Scale Separation Methods), 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, характерное для реальных химических процессов: Computational Singular Perturbation (метод вычислительных сингулярных возмущений), Intrinsic Low-Dimensional Manifold (метод внутреннего низкоразмерного многообразия) и др. Для применения этих

<sup>1</sup> Институт нефтехимии и катализа РАН, проспект Октября, 141, 450075, г. Уфа; аспирант, e-mail: Nurislamova\_LF@mail.ru

<sup>2</sup> Институт нефтехимии и катализа РАН, проспект Октября, 141, 450075, г. Уфа; ст. науч. сотр., e-mail: IrekMars@mail.ru

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, т.е. которые могут быть исключены из рассмотрения. Это можно сделать, применяя методы анализа чувствительности (Sensitivity Analysis) или метод анализа графа прямых связей (Direct Relation Graph). 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 [8, 9]. Данный метод нацелен в первую очередь на исключение веществ, а не стадий исследуемой схемы механизма реакции. В работе [9] 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.

В последние годы широкое распространение получил метод анализа чувствительности численных моделей, что связано с развитием вычислительной техники и компьютерного моделирования [4, 10]. 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 всех 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 незначительное влияние на решение [6], 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 [10, 11]. Кроме того, имеется много работ, в которых показано, что комбинированием различных методов редукции схемы механизма реакции можно получить наилучший результат в решении рассматриваемой задачи [9, 12].

В настоящей статье мы используем метод анализа чувствительности, направленный на анализ зависимостей между входными и выходными параметрами математической модели. Объект исследования нашей работы — модельные реакции окисления водорода и формальдегида. Целью работы является получение редуцированной схемы этих реакций, которая описывает такое же поведение основных веществ реакции, как и детальная схема, но имеет значительно меньшее число стадий реакций. В химической кинетике при проведении анализа чувствительности математической модели реакции исследуют чувствительность следующих выходных параметров: расчетные значения температуры, концентрации всех либо одного из веществ (наиболее важного для исследователя), скорости стадий, скорость тепловыделения и пр. [13]. В настоящей статье предлагается проводить анализ чувствительности целевой функции к изменению констант скоростей стадий, когда целевая функция характеризует меру близости расчетных значений по имеющейся и измененной схемам реакции (либо меру близости расчетных значений к экспериментальным наблюдениям). Математическая модель может содержать параметры, которые не влияют на количественное и качественное описание процесса, соответственно они не будут влиять на изменение значения целевой функции. В качестве метода анализа чувствительности применяется метод Соболя [14].

**2. Математическая модель.** Уравнения химической кинетики, составленные для описания реакции окисления формальдегида, представляют собой систему нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений для модели изотермической нестационарной реакции, протекающей без изменения объема реакционной смеси в закрытой системе по закону действующих масс [15]:

$$\begin{aligned} \frac{dc_i}{dt} &= \sum_{j=1}^N S_{ij} w_j, \quad i = 1, \dots, M, \\ w_j &= k_j \prod_{i=1}^M (c_i)^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \prod_{i=1}^M (c_i)^{\beta_{ij}}, \quad j = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $c_i$  — концентрации веществ, участвующих в реакции;  $M$  — количество веществ;  $N$  — количество стадий;  $S_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты;  $w_j$  — скорость  $j$ -й стадии;  $k_j, k_{-j}$  — константы скорости прямой и обратной реакций соответственно;  $\alpha_{ij}$  — отрицательные элементы  $S_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$  — положительные элементы  $S_{ij}$ . Начальные условия предполагаются известными:  $c_i(0) = c_i^0$

Моделируемая система для реакции окисления водорода представляет собой замкнутую идеально теплоизолированную емкость постоянного объема, в начальном состоянии заполненную смесью газообразных веществ, способных вступать в систему суммарно-экзотермических реакций. В такой системе при любых начальных условиях выделяющееся в ходе реакций тепло приводит к прогрессирующему разогреву

смеси, заканчивающемуся тепловым взрывом. Поэтому в ходе процесса меняется не только химический состав реагирующей смеси, но и ее температура. Математическая модель данного процесса в дополнение к (1) включает в себя дифференциальное уравнение теплового баланса [16]

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{\sum_{i=1}^M \frac{dc_i}{dt} H_i(T)}{\sum_{i=1}^M c_i C_{pi}(T)} \tag{2}$$

с начальным условием  $T(0) = T^0$ . Здесь  $T$  — температура,  $H_i(T)$  — энтальпия,  $C_{pi}(T)$  — теплоемкость.

Теплоемкость  $C_{pi}(T)$  и энтальпия  $H_i(T)$  рассчитывались при помощи аппроксимации их зависимостей от температуры полиномами четвертой степени (табличные значения приведены в базе данных термодинамических величин [17]).

Константы скоростей реакций рассчитывались по соотношению Аррениуса  $k = k_0 T^n e^{-E/RT}$ , где  $E$  — энергия активации,  $k_0$  и  $n$  — кинетические параметры,  $R$  — газовая постоянная.

Для решения системы уравнений (1) и (1)–(2) с начальными условиями была выбрана библиотека SADEL (Sets of Algebraic and Differential Equations solvers Library) программ-решателей систем обыкновенных дифференциальных уравнений на языке Си [18], задаваемая точность вычислений —  $10^{-9}$ .

**3. Детальные схемы реакций.**

**3.1. Схема реакции окисления формальдегида.** Детальный механизм 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 табл. 1. Размерность констант  $[k_i]$  выбрана следующей:  $\text{см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$ . В основу расчетов была положена схема реакции, применяемая в программной системе Kintecus V 5.20 [19].

Таблица 1

Схема химических превращений и константы скоростей реакции окисления формальдегида

| №  | Стадия  | $k_i$                 | №  | Стадия   | $k_i$                  |
|----|---|-----------------------|----|--|------------------------|
| 1  | $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$                     | $6.02 \times 10^{10}$ | 14 | $\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$        | $2.83 \times 10^5$     |
| 2  | $\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$ | $3.43 \times 10^{10}$ | 15 | $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$                     | $1.82 \times 10^{11}$  |
| 3  | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$               | $4.01 \times 10^6$    | 16 | $\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HCO}$          | $6.02 \times 10^{13}$  |
| 4  | $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$     | $9.64 \times 10^{13}$ | 17 | $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$       | $7.83 \times 10^{11}$  |
| 5  | $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$   | $3.07 \times 10^{12}$ | 18 | $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ | $3.55 \times 10^{12}$  |
| 6  | $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^-$                         | $1.05 \times 10^2$    | 19 | $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$        | $6.02 \times 10^{10}$  |
| 7  | $\text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_2^-$   | $1.05 \times 10^1$    | 20 | $\text{HCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$                                | $4.60 \times 10^{-12}$ |
| 8  | $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$         | $1.81 \times 10^{12}$ | 21 | $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$           | $6.02 \times 10^{12}$  |
| 9  | $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$                        | $1.99 \times 10^{11}$ | 22 | $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$      | $1.75 \times 10^4$     |
| 10 | $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$                     | $7.23 \times 10^8$    | 23 | $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$                              | $3.01 \times 10^{12}$  |
| 11 | $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$              | $1.63 \times 10^{12}$ | 24 | $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$           | $3.01 \times 10^{13}$  |
| 12 | $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$                          | $3.32 \times 10^{10}$ | 25 | $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$                 | $2.71 \times 10^{13}$  |
| 13 | $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$             | $3.63 \times 10^{15}$ |    |  |                        |

**3.2. Схема реакции окисления водорода.** В литературе представлено большое количество детальных схем механизма реакции окисления водорода. Среди различных детальных схем наиболее часто встречается схема, представленная в табл. 2 [20], которая показала хорошее соответствие с экспериментальными данными по температуре окисления потока, времени индукции и др. Эта схема и была положена в основу расчетов. Схема состоит из 38 (19 обратимых) элементарных реакций с участием 8 реагирующих веществ:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В расчетах рассматривались разбавленные стехиометрические смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:2, 2:1, 1:1$ ; варьируемый диапазон начальной температуры: 1000–1500 К; нормальное

атмосферное давление. Для определения индукционного периода вычислялся момент достижения максимума скорости тепловыделения:  $\max \frac{\partial T}{\partial t}$ .

Таблица 2

Детальная схема реакции окисления водорода и ее параметры

| №                                  | Стадия                                    | $k_i$                 |       |                     | $k_{-i}$              |       |                     |
|------------------------------------|---|-----------------------|-------|---------------------|-----------------------|-------|---------------------|
|                                    |   | $k_0$                 | $n$   | $E$                 | $k_0$                 | $n$   | $E$                 |
| Цепные реакции $H_2/O_2$           |   |                       |       |                     |                       |       |                     |
| 1, 2                               | $H + O_2 \leftrightarrow O + OH$          | $1.92 \times 10^{14}$ | 0.00  | $1.64 \times 10^4$  | $5.48 \times 10^{11}$ | 0.39  | $-2.93 \times 10^2$ |
| 3, 4                               | $O + H_2 \leftrightarrow H + OH$          | $5.08 \times 10^{14}$ | 2.67  | $6.29 \times 10^3$  | $2.67 \times 10^4$    | 2.65  | $4.88 \times 10^3$  |
| 5, 6                               | $OH + H_2 \leftrightarrow H + H_2O$       | $2.16 \times 10^8$    | 1.51  | $3.43 \times 10^3$  | $2.30 \times 10^9$    | 1.40  | $1.83 \times 10^4$  |
| 7, 8                               | $O + H_2O \leftrightarrow 2OH$            | $2.97 \times 10^6$    | 2.02  | $1.34 \times 10^4$  | $1.47 \times 10^5$    | 2.11  | $-2.93 \times 10^3$ |
| Диссоциация/рекомбинация $H_2/O_2$ |   |                       |       |                     |                       |       |                     |
| 9, 10                              | $H_2 + M \leftrightarrow 2H + M$          | $4.58 \times 10^{19}$ | -1.40 | $1.04 \times 10^5$  | $1.15 \times 10^{20}$ | -1.68 | $8.20 \times 10^2$  |
| 11, 12                             | $O_2 + M \leftrightarrow 2O + M$          | $4.52 \times 10^{17}$ | -0.64 | $1.19 \times 10^5$  | $6.17 \times 10^{15}$ | -0.50 | 0.00                |
| 13, 14                             | $OH + M \leftrightarrow O + H + M$        | $9.88 \times 10^{17}$ | -0.74 | $1.02 \times 10^5$  | $4.71 \times 10^{18}$ | -1.00 | 0.00                |
| 15, 16                             | $H_2O + M \leftrightarrow H + OH + M$     | $1.91 \times 10^{23}$ | -1.83 | $1.19 \times 10^5$  | $4.50 \times 10^{22}$ | -2.00 | 0.00                |
| Образование и расход $HO_2$        |   |                       |       |                     |                       |       |                     |
| 17, 18                             | $H + O_2 + M \leftrightarrow HO_2 + M$    | $1.48 \times 10^{12}$ | 0.60  | 0.00                | $3.09 \times 10^{12}$ | 0.53  | $4.89 \times 10^4$  |
| 19, 20                             | $HO_2 + H \leftrightarrow H_2 + O_2$      | $1.66 \times 10^{13}$ | 0.00  | $8.23 \times 10^2$  | $3.16 \times 10^{12}$ | 0.35  | $5.55 \times 10^4$  |
| 21, 22                             | $HO_2 + H \leftrightarrow 2OH$            | $7.08 \times 10^{13}$ | 0.00  | $2.95 \times 10^2$  | $2.03 \times 10^{10}$ | 0.72  | $3.68 \times 10^4$  |
| 23, 24                             | $HO_2 + H \leftrightarrow OH + O_2$       | $3.25 \times 10^{13}$ | 0.00  | 0.00                | $3.25 \times 10^{12}$ | 0.33  | $5.33 \times 10^4$  |
| 25, 26                             | $HO_2 + OH \leftrightarrow H_2O + O_2$    | $2.89 \times 10^{13}$ | 0.00  | $-4.97 \times 10^2$ | $5.86 \times 10^{13}$ | 0.24  | $6.91 \times 10^4$  |
| Образование и расход $H_2O_2$      |   |                       |       |                     |                       |       |                     |
| 27, 28                             | $H_2O_2 + O_2 \leftrightarrow 2HO_2$      | $4.63 \times 10^{16}$ | -0.35 | $5.07 \times 10^4$  | $4.2 \times 10^{14}$  | 0.00  | $1.2 \times 10^4$   |
| 29, 30                             | $H_2O_2 + M \leftrightarrow 2OH + M$      | $2.95 \times 10^{14}$ | 0.00  | $4.84 \times 10^4$  | $3.66 \times 10^8$    | 1.14  | $-2.58 \times 10^3$ |
| 31, 32                             | $H_2O_2 + H \leftrightarrow H_2O + OH$    | $2.41 \times 10^{13}$ | 0.00  | $3.97 \times 10^3$  | $1.27 \times 10^8$    | 1.31  | $7.14 \times 10^4$  |
| 33, 34                             | $H_2O_2 + H \leftrightarrow H_2 + HO_2$   | $6.03 \times 10^{13}$ | 0.00  | $7.95 \times 10^3$  | $1.04 \times 10^{11}$ | 0.70  | $2.40 \times 10^3$  |
| 35, 36                             | $H_2O_2 + O \leftrightarrow OH + HO_2$    | $9.55 \times 10^6$    | 2.00  | $3.97 \times 10^3$  | $8.66 \times 10^3$    | 2.68  | $1.86 \times 10^4$  |
| 37, 38                             | $H_2O_2 + OH \leftrightarrow H_2O + HO_2$ | $1.00 \times 10^{12}$ | 0.00  | 0.00                | $1.84 \times 10^{10}$ | 0.59  | $3.09 \times 10^4$  |

**4. Методика проведения анализа чувствительности целевой функции.** Для проведения анализа чувствительности необходимо рассчитать матрицу чувствительности выходных параметров модели (кинетические кривые, скорости стадий, профиль температуры и др.) к варьированию входных параметров (константы скорости стадий, энергии активации и др.). Здесь возникает новая 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 [21]. Рис. 1 наглядно демонстрирует тот факт, что коэффициенты чувствительности могут значительно различаться в различные моменты времени.

Для устранения возможных затруднений с анализом полученных матриц и для улучшения качества редуцирования в настоящей статье предложена другая методика проведения анализа чувствительности. Предлагается анализировать чувствительность целевой функции к изменению констант скоростей стадий, где целевая функция характеризует меру близости расчетных значений по имеющейся и измененной

схемам реакции в различные моменты времени:

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (c_{ij}^{\text{sh1}} - c_{ij}^{\text{sh2}})^2. \tag{3}$$

Здесь  $c_{ij}^{\text{sh1}}$  — расчетные значения концентраций веществ, полученные по имеющейся схеме (табл. 1 и 2);  $c_{ij}^{\text{sh2}}$  — расчетные значения концентраций веществ, полученные изменением (возмущением) параметров в схеме;  $N$  — количество точек времени;  $M$  — количество веществ.

Анализ чувствительности целевой функции позволяет выявить те параметры, которые обеспечивают наибольший (наименьший) вклад в погрешность при моделировании реакции. Математическая модель может содержать параметры, изменение значений которых не влияет на качественное и количественное описание процесса. Вклад таких параметров в значение целевой функции не будет иметь большого значения. Поэтому стадии, которые не служат для моделирования кинетических кривых веществ, можно исключить из рассмотрения.

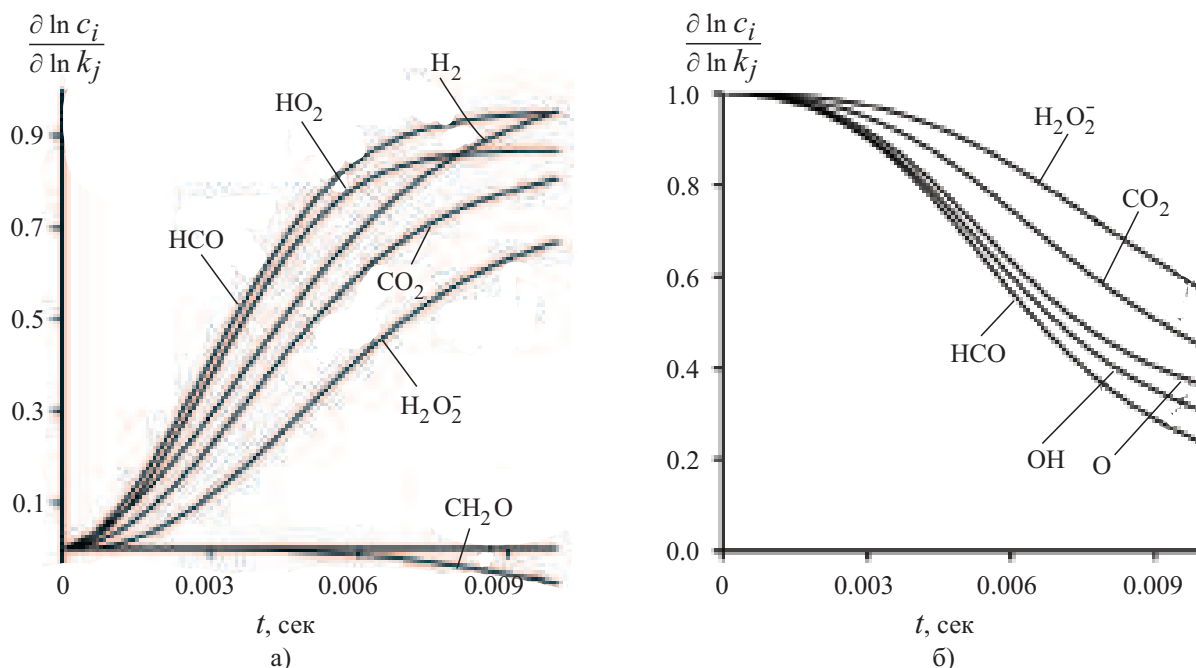


Рис. 1. Зависимость от времени чувствительности концентрации веществ реакции окисления формальдегида к изменению константы: а) 2-й стадии, б) 22-й стадии

Существуют глобальные и локальные методы анализа зависимости решения системы кинетических уравнений от констант скоростей реакции [22]. 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 [23]. Для вычисления глобальных коэффициентов чувствительности был выбран метод, предложенный Соболев [25], поскольку исследуемые системы содержат нелинейные зависимости.

Предположим, что эта математическая модель описывается функцией  $y = f(\mathbf{x}) = f(x_1, \dots, x_n)$ , где  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$  — входные данные, а  $y$  — выход (или целевая функция). Функция  $f(\mathbf{x})$  определена и интегрируема в единичном  $n$ -кубе  $K^n = \{0 \leq x_1 \leq 1, \dots, \leq x_n \leq 1\}$ . Соболев предложил разложить функцию  $f(\mathbf{x})$  на слагаемые растущей размерности:

$$f(x_1, \dots, x_n) = f_0 + \sum_{i=1}^n f_i(x_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n f_{ij}(x_i, x_j) + \dots + f_{1,\dots,n}(x_1, \dots, x_n).$$

Глобальными коэффициентами чувствительности называются отношения дисперсий:  $S_{i_1, \dots, i_s} = \frac{D_{i_1, \dots, i_s}}{D}$ .

Все  $S_{i_1, \dots, i_s}$  неотрицательны, не превосходят единицы и сумма их нормирована:  $\sum_{s=1}^n \sum_{i_1 < \dots < i_s} S_{i_1, \dots, i_s} = 1$ .

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

$$D = \int_K f^2(x) dx - f_0^2 = \sum_{i=1}^n D_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n D_{ij} + D_{1, \dots, n}$$

называется 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  $S_i^{\text{tot}}$ . Расчет данного коэффициента может быть основан на вычислении дисперсии  $D_{-i}$ , полученной в результате изменения всех параметров за исключением параметра  $x_i$ :

$$S_i^{\text{tot}} = S_i + \sum_{j \neq i} S_{ij} + \dots = \frac{D - D_{-i}}{D}. \quad (4)$$

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 в отличие от методов FAST и E-FAST. Кроме того, не требуется информация о статистическом распределении каждого входного фактора модели. Однако следует признать, что данный метод является вычислительно затратным и требует большого числа запусков модели. Для вычисления глобальных коэффициентов чувствительности была реализована программа в среде Visual Studio [24].

## 5. Результаты вычислительных экспериментов.

**5.1. Процедура проведения расчетов.** Для выявления наиболее и наименее влиятельных стадий процесса мы проводили два анализа чувствительности. Во-первых, мы вычисляли чувствительность концентраций каждого вещества к вариации параметров модели — константам скорости стадий. Во-вторых, проводился анализ чувствительности целевой функции  $F_{\text{obj}}$  (см. (3)) к изменению констант скоростей стадий.

Для ранжирования влияния всех констант скоростей стадий на изменение расчетных значений концентрации вещества и значений целевой функции использовались полные глобальные коэффициенты чувствительности  $S_i^{\text{tot}}$ , которые вычислялись по формуле (4). Интегралы для определения дисперсий вычислялись методом Монте-Карло. Мы генерировали различные значения констант скоростей ( $2^{14}$  различных наборов) и с помощью дисперсии оценивали, как вариация констант оказывает влияние на изменение концентраций всех участвующих в модели веществ и функционала. Константа каждой стадии варьировалась в пределах 5% от своего значения, вычисленная по данным, приведенным в табл. 1 и 2. 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 использовались точки ЛПТ-последовательности, предложенные Соболем [25].

**5.2. Реакция окисления формальдегида.** На рис. 2 представлены результаты анализа чувствительности расчетных значений концентраций веществ к изменению констант скоростей стадий. Цветовая сетка отражает значение коэффициента чувствительности концентрации соответствующего вещества (ось абсцисс) на вариацию константы скорости стадий (ось ординат). Анализ проводили для 12 веществ реакции. На рис. 2 приведены результаты только для тех стадий, для которых значения коэффициентов чувствительности составляли не менее 0.001 — наиболее влиятельные стадии процесса.

Вариация констант стадий цикла продолжения и вырожденного разветвления цепи, а именно 2, 3, 10, 22 стадии, оказывают значительное влияние практически на все вещества, участвующие в механизме реакции. В основном влияние только этих стадий определяет динамику концентрации формальдегида. Можно сказать, что вариация констант стадий 1, 6 и 16 влияет на изменение концентраций только одного вещества, однако, как это влияет на общую динамику всего процесса, по рисунку сказать сложно.

При вычислении коэффициентов чувствительности целевой функции к изменению параметров модели учитывалось изменение абсолютной разности значений концентраций для следующих веществ:  $O_2$ ,

1.  $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$
2.  $\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$
3.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$
4.  $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$
6.  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^-$
8.  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
9.  $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$
10.  $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$
11.  $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$
12.  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$
13.  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$
16.  $\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HCO}$
22.  $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$

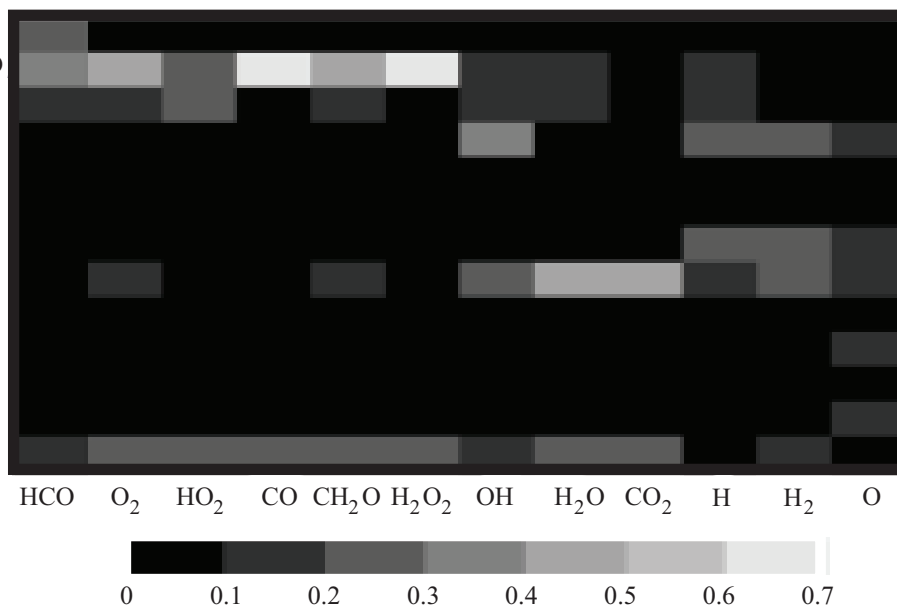


Рис. 2. Полные глобальные коэффициенты чувствительности кинетических кривых к изменению констант скоростей стадий в момент времени 0.005 сек. (реакция окисления формальдегида)

$\text{HO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ . В качестве  $c_{ij}^{\text{sh1}}$  были взяты значения, полученные численным решением системы (1) в 5 моментах времени со следующими начальными условиями: концентрация  $\text{CH}_2\text{O}$  —  $1.124 \times 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>,  $\text{O}_2$  —  $2.109 \times 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>,  $\text{CO}$  —  $4.699 \times 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>, температура — 952 К.

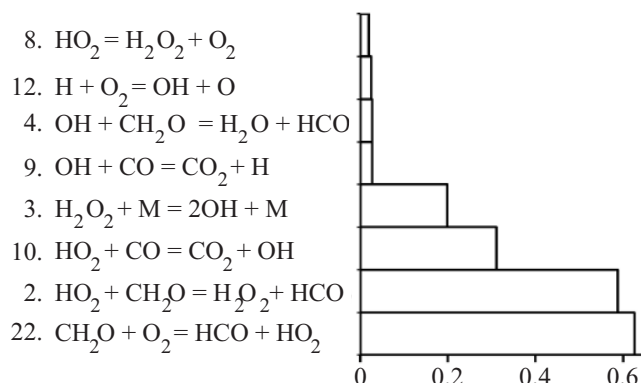


Рис. 3. Полные глобальные коэффициенты чувствительности целевой функции  $F_{\text{obj}}$  к изменению констант скоростей стадий (реакция окисления формальдегида)

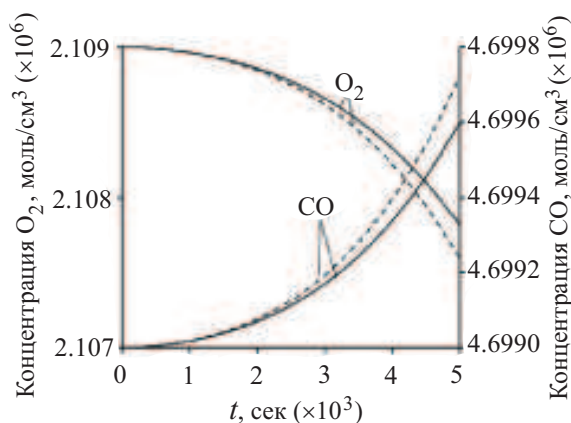


Рис. 4. Изменение концентраций основных веществ во времени в процессе окисления формальдегида, полученных с использованием детальной схемы (сплошная линия) и редуцированной схемы (пунктирная линия)

На рис. 3 представлены коэффициенты чувствительности функции  $F_{\text{obj}}$  к изменению констант скоростей стадий (приведены только те стадии, для которых значения коэффициента чувствительности составляли не менее 0.001). Значения констант скоростей стадий менялись в том же диапазоне. Видно, что самое существенное влияние на значение функции  $F_{\text{obj}}$  оказывают также параметры 2, 3, 10, 22 стадий, т.е. эти стадии играют очень важную роль в окислении формальдегида. Результаты согласуются с выводами, полученными в [26].

Полученная схема (редуцированная), состоящая из стадий, представленных на рис. 3, имеет такое же описание поведения всех веществ реакции, как и детальная (рис. 4). Таким образом, 14 стадий можно исключить из рассмотрения без существенного изменения результатов кинетического моделирования. Эти результаты были получены с учетом того, что несущественными в моделировании считались те параметры, для которых значения коэффициентов чувствительности были менее 0.001.

**5.3. Реакция окисления водорода.** Аналогично реакции окисления формальдегида сначала вычислялись глобальные коэффициенты чувствительности концентрации каждого вещества к вариации параметров модели — константам скорости стадий для момента времени, соответствующего периоду индукции. Такую оценку проводили для всех восьми концентраций веществ реакции. На основании проведенного анализа получена редуцированная схема (табл. 3) после исключения параметров, для которых значения коэффициентов чувствительности были менее 0.001.

Таблица 3  
Редуцированная схема 1 (реакция окисления водорода)

|    |  |    |  |
|----|--|----|--|
| 1  | $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$           | 21 | $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow 2\text{OH}$                              |
| 2  | $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$           | 22 | $2\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$                              |
| 3  | $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OH}$           | 23 | $\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$                  |
| 4  | $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$           | 24 | $\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}$                  |
| 5  | $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ | 25 | $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$        |
| 6  | $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$ | 26 | $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$        |
| 7  | $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$             | 31 | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ |
| 8  | $2\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$             | 33 | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$       |
| 19 | $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$       | 34 | $\text{H}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$       |
| 20 | $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$       | 35 | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$        |

Константы стадий 19–23, 25, 26, 31, 33, 35 показали слабую чувствительность к основным веществам реакции. Их оставили для рассмотрения, поскольку они оказывают, согласно анализу, сильное влияние на кинетику  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нулевую чувствительность показали стадии диссоциации/рекомбинации молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ .

При вычислении коэффициентов чувствительности целевой функции к изменению параметров модели учитывалось изменение абсолютной разности значений концентраций для следующих веществ:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ . Положили, что концентрации  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  могут быть равны нулю, т.е. их можно не учитывать при моделировании процесса, так как концентрация этих веществ на порядки ниже остальных. В качестве  $c_{ij}^{\text{sh1}}$  были взяты значения, полученные численным решением системы (1)–(2) в 6 моментах времени со следующими с начальными условиями: концентрации  $\text{H}_2$  —  $2.93 \times 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>,  $\text{O}_2$  —  $1.4 \times 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>, давление  $P = 1$  атм, температура — 1000 К.

На рис. 5 приведены только те стадии, для которых значения коэффициента чувствительности составляли не менее 0.001. Анализируя коэффициенты чувствительности, можно сделать вывод, что возможно также исключение 7, 8, 34 стадий (рис. 5). Отметим небольшое число стадий, к которым действительно чувствительна исследуемая система. Элементарная реакция  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  является ярко выраженной лимитирующей стадией, поскольку это стадия развития цепи.

Редуцированная схема 2 (включает в себя 1–6, 20 стадии) представляет собой минимальную схему реакции окисления водорода, показавшую хорошие результаты для температуры 1000 К. Как видно из рис. 6, упрощение схемы механизма реакции до 7 стадий не изменило общую динамику изменения концентраций целевых веществ во времени.

Для проверки точности описания процесса редуцированной схемой 2 были проведены расчеты зависимости времени индукции горения от начальной температуры при различных стехиометрических со-

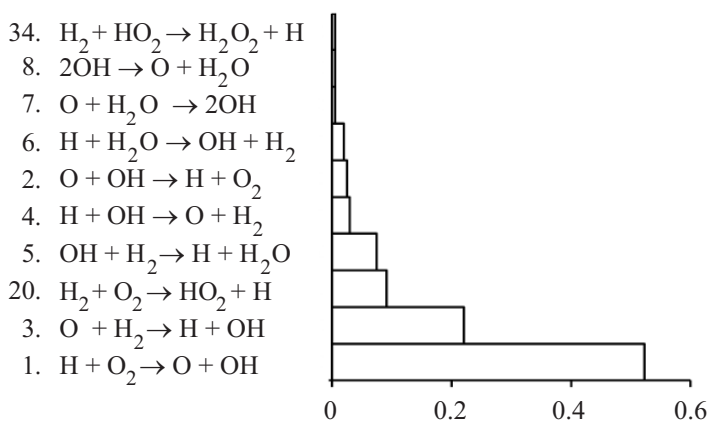


Рис. 5. Полные глобальные коэффициенты чувствительности целевой функции  $F_{\text{obj}}$  к изменению констант скоростей стадий (реакция окисления водорода)



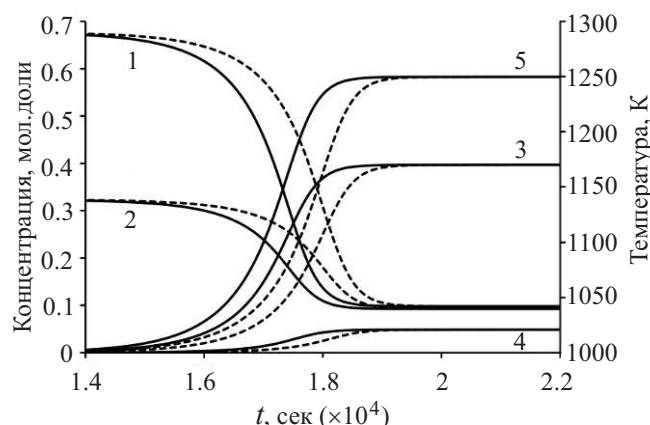


Рис. 6. Изменение концентраций основных веществ и температуры во времени в процессе окисления смеси водород–кислород (2:1), полученных с использованием детальной схемы (сплошная линия) и редуцированной схемы 2 (пунктирная линия), начальная температура 1000 К: 1)  $H_2$ , 2)  $O_2$ , 3)  $H_2O$ , 4)  $O$ , 5) температура

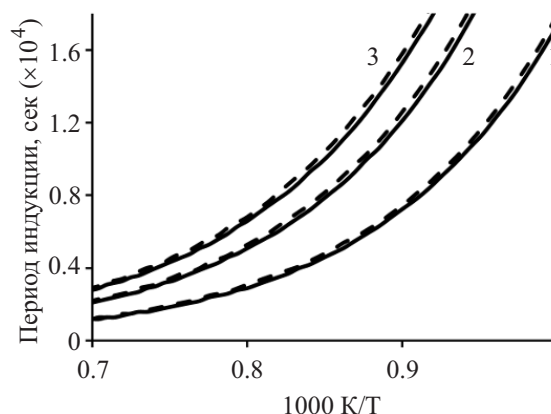


Рис. 7. Зависимость периода индукции от температуры при различных стехиометрических соотношениях смеси водород–кислород: 1) 2:1, 2) 1:1, 3) 1:2, (сплошная линия — детальная схема, пунктирная линия — редуцированная схема 2)

отношениях смеси водород–кислород соотношением 1:2, 1:1, 2:1. Совпадение по времени индукции для сокращенной схемы с детальной практически идеальное (рис. 7).

**6. Заключение.** На модельных реакциях окисления формальдегида и водорода была представлена процедура упрощения кинетической схемы реакции путем анализа чувствительности целевой функции 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) определяющие стадии реакций окисления формальдегида и водорода, влияющие на общую динамику изменения концентраций основных веществ реакции;
- 2) редуцированная схема реакции окисления формальдегида, которая описывает такое же поведение основных веществ реакции, как и детальная схема;
- 3) редуцированная схема реакции окисления водорода, которая описывает такое же поведение основных веществ реакции при атмосферном давлении, как и детальная, но имеет значительно меньшее число стадий реакции, в следующем диапазоне начальных условий: начальная температура 1000–1500 К; соотношение начальных концентраций водорода и кислорода 1:2, 2:1, 1:1.

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 реакций окисления формальдегида и водорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12–07–00324).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слывко М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: Наука, 2004.
2. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
3. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2006.
4. Tomlin A.S., Pilling M.J., Turányi T., Merkin J.H., Brindley J. Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen: sensitivity and quasi-steady-state analyses // Combustion and Flame. 1992. **91**, N 2. 107–130.

5. *Lindstedt R.P., Maurice L.Q.* Detailed chemical kinetic model for aviation fuels // *Journal of Propulsion and Power*. 2000. **16**, N 2. 187–195.
6. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике / Под ред. Л.С. Полак. М.: Наука, 1969.
7. *Pepiot P., Pitsch H.* Systematic reduction of large chemical mechanisms // *Proc. 4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute*. Philadelphia: Drexel Univ., 2005.
8. *Brown N.J., Li G., Koszykowski M.L.* Mechanism reduction via principal component analysis // *Int. J. Chem. Kinet.* 1997. **29**, N 6. 393–414.
9. *Shi Y., 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. **24**, N 3. 1646–1654.
10. *Turányi T.* Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications // *Journal of Mathematical Chemistry*. 1990. **5**, N 3. 203–248.
11. *Saltelli A., Ratto M., Tarantola S., Campolongo F.* Sensitivity Analysis for Chemical Models // *Chem. Rev.* 2005. **105**, N 7. 2811–2828.
12. *Xia A.G., Michelangeli D.V., Makar P.A.* 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. **9**. 4341–4362.
13. *Boivin P., Jiménez C., Sánchez A.L., Williams F.A.* An explicit reduced mechanism for H<sub>2</sub>-air combustion // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2011. **33**, N 1. 517–523.
14. *Соболь И.М.* Об оценке чувствительности нелинейных математических моделей // *Математическое моделирование*. 1990. **2**, вып. 1. 112–118.
15. Прямые и обратные задачи в химической кинетике / Под ред. В.И. Быкова. Новосибирск: Наука, 1993.
16. *Димитров В.И.* Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982.
17. NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
18. *Маничев В.Б., Жук Д.М., Сахаров М.К.* SADEL — Си-библиотека для решения алгебраических и дифференциальных уравнений с максимально возможной компьютерной точностью // *Информационные технологии*. 2012. № 10. 7–13.
19. The Kintecus simulation software (<http://www.kintecus.com/>).
20. *Connaire M.Ó., Curran H.J., Simmie J.M., Pitz W.J., Westbrook C.K.* A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation // *Int. J. Chem. Kinet.* 2004. **36**, N 11. 603–622.
21. *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. **9**, N 2. 143–154 (doi 10.1515/cppm-2014-0008).
22. *Saltelli A., Ratto M., Tarantola S., Campolongo F.* Sensitivity analysis practices: strategies for model-based inference // *Reliab. Eng. Syst. Safety*. 2006. **91**, N 10–11. 1109–1125.
23. *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*. Vol. 75. Heidelberg: Springer, 2011. 9–36.
24. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014617100. Глобальный анализ чувствительности и неопределенности кинетической системы / Байназарова Н.М., Нурисламова Л.Ф., Губайдуллин И.М. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 11 июля 2014 г., г. Москва.
25. *Соболь И.М.* Равномерно распределенные последовательности с дополнительным свойством равномерности // *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* 1976. **16**, № 5. 1332–1337.
26. *Hidaka Y., Taniguchi T., Tanaka H., et al.* Shock-tube study of CH<sub>2</sub>O pyrolysis and oxidation // *Combustion and Flame*. 1993. **92**, N 4. 365–376.

Поступила в редакцию  
04.11.2014

---

## Reduction of Detailed Schemes for Chemical Transformations of Formaldehyde and Hydrogen Oxidation Reactions Based on a Sensitivity Analysis of a Mathematical Model

L. F. Nurislamova<sup>1</sup> and I. M. Gubaydullin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences; prospekt Oktyabrya 141, Ufa, 450075, Russia; Graduate Student, e-mail: Nurislamova\_LF@mail.ru*

<sup>2</sup> *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences; prospekt Oktyabrya 141, Ufa, 450075, Russia; Dr. Sci., Senior Scientist, e-mail: IrekMars@mail.ru*

Received November 4, 2014

**Abstract:** Computer simulation plays an important role in the understanding of complex chemical reactions. The quality of simulation depends on the choice of chemical reaction schemes. Detailed kinetic schemes include tens of substances and hundreds of stages and are important for a complete and accurate description of processes in a wide range of temperatures and conditions. However, the use of such kinetic schemes requires significant computational cost. The reaction kinetics can be described using a much smaller number of stages without worsening the quality of simulation in a desired range of reaction conditions. In this paper an approach to simplify a mathematical model of chemical reactions by reducing the number of stages and substances is proposed on the basis of a sensitivity analysis of an objective function to changes in model parameters. The results of simulation are compared in the case of using a number of reduced and detailed schemes for formaldehyde and hydrogen oxidation reactions.

**Keywords:** sensitivity analysis, mathematical model of reaction, formaldehyde oxidation reaction, hydrogen oxidation reaction, reduction of chemical reaction mechanisms.

### References

1. M. G. Slin'ko, *Fundamentals and Principles of Mathematical Modeling of Catalytic Processes* (Nauka, Novosibirsk, 2004) [in Russian].
2. V. N. Kondrat'ev and E. E. Nikitin, *Kinetics and Mechanism of Gas Phase Reactions* (Nauka, Moscow, 1974) [in Russian].
3. J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation* (Heidelberg, Springer, 2001; Fizmatlit, Moscow, 2006).
4. A. S. Tomlin, M. J. Pilling, T. Turányi, et al., "Mechanism Reduction for the Oscillatory Oxidation of Hydrogen: Sensitivity and Quasi-Steady-State Analyses," *Combust. Flame* **91** (2), 107–130 (1992).
5. R. P. Lindstedt and L. Q. Maurice, "Detailed Chemical Kinetic Model for Aviation Fuels," *J. Propul. Power* **16** (2), 187–195 (2000).
6. L. S. Polak (Ed.), *Application of Computational Mathematics in Chemical and Physical Kinetics* (Nauka, Moscow, 1969) [in Russian].
7. P. Pepiot and H. Pitsch, "Systematic Reduction of Large Chemical Mechanisms," in *Proc. 4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, Philadelphia, USA, March 20–23, 2005* (Drexel Univ., Philadelphia, 2005), Paper C17, pp. 1–6.
8. N. J. Brown, G. Li, and M. L. Koszykowski, "Mechanism Reduction via Principal Component Analysis," *Int. J. Chem. Kinet.* **29** (6), 393–414 (1997).
9. Y. Shi, H.-W. Ge, J. L. Brakora, and R. D. Reitz, "Automatic Chemistry Mechanism Reduction of Hydrocarbon Fuels for HCCI Engines Based on DRGEP and PCA Methods with Error Control," *Energy Fuels* **24** (3), 1646–1654 (2010).
10. T. Turányi, "Sensitivity Analysis of Complex Kinetic Systems. Tools and Applications," *J. Math. Chem.* **5** (3), 203–248 (1990).
11. A. Saltelli, M. Ratto, S. Tarantola, and F. Campolongo, "Sensitivity Analysis for Chemical Models," *Chem. Rev.* **105** (7), 2811–2828 (2005).
12. A. G. Xia, D. V. Michelangeli, and P. A. Makar, "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.* **9**, 4341–4362 (2009).
13. P. Boivin, C. Jiménez, A. L. Sánchez, and F. A. Williams, "An Explicit Reduced Mechanism for H<sub>2</sub>-Air Combustion," *Proc. Combust. Inst.* **33** (1), 517–523 (2011).
14. I. M. Sobol', "On Sensitivity Estimation for Nonlinear Mathematical Models," *Mat. Model.* **2** (1), 112–118 (1990).
15. V. I. Bykov (Ed.), *Direct and Inverse Problems in Chemical Kinetics* (Nauka, Novosibirsk, 1993) [in Russian].
16. V. I. Dimitrov, *Simple Kinetics* (Nauka, Novosibirsk, 1982) [in Russian].
17. NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry>. Cited October 28, 2014.
18. V. B. Manichev, D. M. Zhuk, and M. K. Sakharov, "SADEL — C-Library for Solution of Algebraic and Differential Equations with Maximum Computer Precision," *Inform. Tekhnol.*, No. 10, 7–13 (2012).
19. The Kintecus simulation software. <http://www.kintecus.com>. Cited October 28, 2014.

20. M. Ó. Connaire, H. J. Curran, J. M. Simmie, et al., “A Comprehensive Modeling Study of Hydrogen Oxidation,” *Int. J. Chem. Kinet.* **36** (11), 603–622 (2004).
21. L. F. Nurislamova, O. P. Stoyanovskaya, O. A. Stadnichenko, et al., “Few-Step Kinetic Model of Gaseous Autocatalytic Ethane Pyrolysis and Its Evaluation by Means of Uncertainty and Sensitivity Analysis,” *Chem. Prod. Process Model.* **9** (2), 143–154 (2014).
22. A. Saltelli, M. Ratto, S. Tarantola, and F. Campolongo, “Sensitivity Analysis Practices: Strategies for Model-Based Inference,” *Reliab. Eng. Syst. Safety* **91** (10–11), 1109–1125 (2006).
23. A. S. Tomlin and T. Ziehn, “The Use of Global Sensitivity Methods for the Analysis, Evaluation and Improvement of Complex Modelling Systems,” in *Lecture Notes in Computational Science and Engineering* (Springer, Heidelberg, 2011), Vol. 75, pp. 9–36.
24. N. M. Bainazarova, L. F. Nurislamova, and I. M. Gubaidullin, *Global Sensitivity and Uncertainty Analysis of Kinetic Schemes*, Software Registration No. 2014617100 (Rospatent, Moscow, 2014).
25. I. M. Sobol’, “Uniformly Distributed Sequences with an Additional Uniform Property,” *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **16** (5), 1332–1337 (1976) [*Comput. Math. Math. Phys.* **16** (5), 236–242 (1976)].
26. Y. Hidaka, T. Taniguchi, H. Tanaka, et al., “Shock-Tube Study of CH<sub>2</sub>O Pyrolysis and Oxidation,” *Combust. Flame* **92** (4), 365–376 (1993).