

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ РЕАКЦИЙ ДЛЯ УСЛОВИЙ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

Никандрова¹ М.В., Крюков² В.Г., Исхакова² Р.Л.,
Казанский Государственный Технический Университет – КГТУ

¹ - кафедра Автомобильных Двигателей и Сервиса, *nikandrova_m@inbox.ru*

² - кафедра Автомобильных Двигателей и Сервиса, *vkrujkov@kai.ru*

Аннотация

В работе рассматривается модель реактора идеального смешения, представленная уравнениями химической кинетики в экспоненциальной форме. Предлагается новая техника определения коэффициентов чувствительности состава и температуры реагирующей газовой смеси по отношению к константам скорости реакций. Для решения системы уравнений химической кинетики используется метод сплайн-интегрирования. Дано краткое описание программы расчета RIS, которая является инвариантной относительно типа реагирующей системы. Показано, что аналитическое вычисление коэффициентов чувствительности требует меньшего объема вычислений, чем их численное определение. Представлено сравнение коэффициентов чувствительности, полученных по программе RIS, с данными программы “Aurora” (CHEMKIN), выполненное для реагирующей среды “H + O”. Несмотря на различия между моделями и структурами баз данных, отмечается высокая степень совпадения результатов, полученных по обоим программам.

ANALYTICAL COMPUTATION OF SENSITIVITY COEFFICIENTS OF REACTION UNDER WELL-STIRRED REACTOR CONDITIONS

In present paper Well-Stirred Reactor model is considered. This model is described by equations of chemical kinetic in exponential form. The new technique to calculate the sensitivity coefficients of the composition and temperature for gas-phase reacting systems with respect to the rate constants is offered. The method of spline-integration is used for the solution of the chemical kinetic equations. The brief description of the computer code RIS which is invariant with regards to reacting system is presented. It is shown that the analytical calculation of sensitivity coefficients requires smaller volume of calculations, than their numerical computation. The results of comparison between the “Aurora” code’s (CHEMKIN) data and our calculations of sensitivity coefficients (RIS) for a “H + O” reacting systems are presented. It is noted that data calculated from RIS are in good agreement with “Aurora” code’s data in spite of difference in models and structures of databases.

Обозначения

C_i – концентрация i -го вещества;

C – общая концентрация;

C_{pi}^{rf} мольная теплоемкость ($P = \text{const}$) i -го вещества;

C_p – массовая теплоемкость;

A_s^+, n_s^+, E_s^+ – параметры константы скорости прямого направления s -ой обратимой реакции;

H_i – мольная энтальпия i -го вещества;
 h_n – шаг интегрирования;
 h^+, h – массовые энтальпии на входе в реактор и внутри реактора;
 k_j, k_s – константы скорости химических реакций;
 M_V – масса реагирующей смеси внутри реактора;
 m^+, m^- – массовый расход на входе и на выходе из реактора;
 m_j – индекс участия в j -ой реакции каталитической частицы M ;
 m_c – число учитываемых обратимых реакций;
 N – число молей веществ в объеме V ;
 n_c – число веществ в реагирующей среде;
 n_i – число молей i -го вещества;
 n – номер шага интегрирования;
 P – давление;
 R_{is}, R_{Ts} – коэффициенты чувствительности;
 R_0 – универсальная газовая постоянная;
 r_i^+, r_i^- – мольные доли i -го вещества на входе и внутри реактора;
 T – температура;
 T_f – температура в реакторе на стационарном режиме;
 Q – потери тепла в реагирующей смеси на единицу массы;
 Y_i, Y_i^+ – массовые доли i -го вещества в реакторе R1 и на входе в него;
 V – объем реагирующей смеси реактора;
 W_i^+, W_i^- – мольные скорости подвода и отвода i -го вещества в реактор;
 μ_i – молекулярная масса i -го вещества;
 μ_Σ – средняя молекулярная масса в реакторе;
 ρ – плотность реагирующей смеси в реакторе;
 τ_p – время пребывания;
 v'_{is}, v''_{is} – стехиометрические коэффициенты в наборе обратимых реакций.

Индексы

+ - прямое направление реакции;
 - - обратное направление реакции;
 rf – “опорное” значение;
 0 – начальное значение;
 s – порядковый номер обратимой реакции.

Введение

Важным этапом при моделировании процессов горения является анализ чувствительности состава и температуры реагирующей среды, относительно констант скорости химических реакций. Современные механизмы для реагирующих сред включают десятки веществ и до тысячи реакций [1]. Чтобы решить проблемы горения для реальных установок в двух- и трехмерном приближении, необходимо уменьшить эти механизмы, исключая реакции и вещества, влияющие незначительно. Анализ чувствительности позволяет выявить эти фрагменты механизма. Кроме того, известно [2, 3, 4], что константы скорости реакций (k_s), определяются со значительными ошибками до $2^x - 3^x$ порядков. Поэтому, возникают следующие проблемы:

- влияние изменения констант на принципиальные характеристики горения;

- выявление реакций, для которых необходимо определить константы k_s с минимальной погрешностью.

Разработка техники анализа чувствительности была начата десятки лет назад и уже опубликованы многочисленные исследования по этой тематике (например: [5, 6, 7]). В этих публикациях рассматриваются различные подходы для выполнения такого анализа. Одна из самых известных основана на модели реактора идеального смешения [5, 8] с определением коэффициентов чувствительности. Схема этого реактора представлена на Рис.1, где P – давление, T – температура, m^+ , m^- – массовые расходы на входе и на выходе, r_i^+ , r_i^- – мольные доли i -го вещества на входе и внутри реактора, h^+ , h^- – соответствующие массовые энтальпии, M_V , V – масса и объем реагирующей смеси внутри реактора, Q – потери тепла в реагирующей смеси на единицу массы. В реакторе R1 учитывается, что $m^+ = m^-$ и в начале смесь с параметрами r_i^0, T_0, h_0 ($h_0 = h = h^+ - Q$) находится в химическом равновесии. В ходе замены начальной смеси входным потоком происходят процессы горения, которые ограничены временем пребывания τ_p . Поэтому, реагирующая система не может находиться в состоянии равновесия и чем меньше τ_p , тем больше отклонение от этого равновесия.

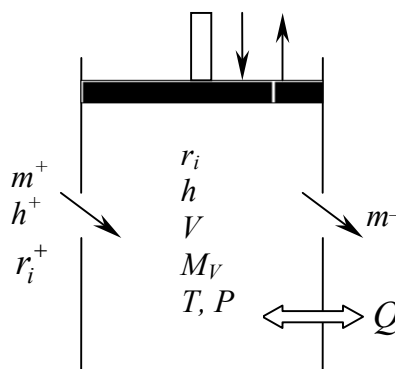


Рис.1. Схема горения в реакторе R1

Важнейшим этапом анализа чувствительности является определение коэффициентов чувствительности, т. е. производных типа $(\partial r_i / \partial k_s, \partial T / \partial k_s)$ в стационарном состоянии реактора R1 для каждой реакции механизма. Обычно эти коэффициенты определяются численно с предварительным расчетом двух стационарных состояний с различными значениями k_s . Данный подход используется как в традиционных [7], так и в современных разработках [9]. В частности в пакете CHEMKIN [8] модель реактора R1 включает следующие соотношения:

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{1}{\tau_p} (Y_i - Y_i^+) + \frac{\dot{\omega}_i \mu_i}{\rho} \equiv f_{Y_i} \quad i = 1 \dots n_c \quad (1)$$

$$c_p \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_p} \sum_i Y_i^+ (h_i^+ - h_i) - \sum_i \frac{h_i \dot{\omega}_i \mu_i}{\rho} - \frac{Q}{\rho V} \equiv f_T, \quad (2)$$

где: Y_i, Y_i^+ – массовые доли i -го вещества в реакторе R1 и на входе в него; $\dot{\omega}_i$ – скорость формирования i -го вещества в химических реакциях; μ_i – молекулярная масса i -го вещества;

ρ , V , c_p – плотность, объем, массовая теплоемкость реагирующей среды; n_c – число веществ в реагирующей среде.

Уравнения (1, 2) с некоторыми начальными условиями интегрируются до достижения стационарного состояния, выражаемого формулами:

$$f_{Y_i} = 0; \quad f_T = 0, \quad (3)$$

которые являются функциями каждой константы скорости. В частности, для s -ой реакции, учитывая, что $Y_i = Y_i(k_s)$ и $T = T(k_s)$ можно записать:

$$f_{Y_i}(Y_i(k_s), T(k_s), k_s) = 0 \quad (4)$$

$$f_T(Y_i(k_s), T(k_s), k_s) = 0.$$

Дифференцируя уравнения (4) по k_s получим:

$$\sum_i \frac{\partial f_{Y_i}}{\partial Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial k_s} + \frac{\partial f_{Y_i}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial k_s} = - \frac{\partial f_{Y_i}}{\partial k_s} \quad (5)$$

$$\sum_i \frac{\partial f_T}{\partial Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial k_s} + \frac{\partial f_T}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial k_s} = - \frac{\partial f_T}{\partial k_s}.$$

После численного определения производных:

$$\frac{\partial f_{Y_i}}{\partial Y_i}, \quad \frac{\partial f_{Y_i}}{\partial T}, \quad \frac{\partial f_{Y_i}}{\partial k_s}, \quad \frac{\partial f_T}{\partial Y_i}, \quad \frac{\partial f_T}{\partial T} \quad (6)$$

уравнения (5) становятся системой алгебраических линейных уравнений порядка $(n_c + 1)$. Решая эту систему, определяем коэффициенты чувствительности $\partial Y_i / \partial k_s$, $\partial T / \partial k_s$, но только для одной s -ой реакции. Например, если механизм химического взаимодействия включает 200 реакций, то чтобы найти все коэффициенты чувствительности, необходимо 200 раз решить систему (5) с предварительным численным определением производных (6), что требует значительного вычислительного объема. Кроме того, при численном определении производных (6) требуется задать значения приращений Δy_i , ΔT , Δk_s . Выбор этих приращений является шагом в значительной мере интуитивным и трудно поддающимся алгоритмизации [10], особенно для инвариантных программ расчета реагирующих систем.

Для устранения этих затруднений, в настоящей работе предложен другой способ расчета коэффициентов чувствительности, который базируется на уравнениях химической кинетики в экспоненциальной форме и на аналитическом определении производных (6).

1. Модель реактора идеального смешения

Уравнения химической кинетики в экспоненциальной форме для реактора идеального смешения не были представлены в предыдущих работах авторов, поэтому ниже дается их вывод. Начальная форма уравнений заимствованная из [2] представлена в виде:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} = \sum_j v_{ij} k_j \left(\prod_p C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j} + W_i^+ - W_i^- \quad i, p=1 \dots n_c; \quad j=1 \dots 2m_c \quad (7)$$

где: $v_{ij} = v_{is}'' - v_{is}'$; $n_{ij} = v_{is}'$; $j = s$; $s = 1 \dots m_c$;

$$v_{ij} = v'_{is} - v''_{is}; \quad n_{ij} = v''_{is}; \quad j = s + m_c; \quad s = 1 \dots m_c;$$

v'_{is}, v''_{is} – стехиометрические коэффициенты в наборе обратимых реакций.

$$\sum_i v'_{is} B_i \Leftrightarrow \sum_i v''_{is} B_i; \quad s = 1 \dots m_c; \quad (8)$$

B_i – символ i -го вещества; m_j – индекс участия в j -ой реакции каталитической частицы M ($m_j = 1$, если частица M участвует в j -ой реакции и $m_j = 0$, если не участвует); n_i – число молей i -го вещества; $C_i = r_i C$ – концентрация i -го вещества; $C = P/(R_0 T) = N/V$ – общая концентрация; N – общее число молей реагирующей смеси в объеме V ; W_i^+, W_i^- – мольные скорости (в единице объема реактора) появления и исчезновения i -го вещества, вызванные потоками m^+ и m^- .

Мольные скорости выражаются формулами:

$$W_i^+ = \frac{m^+ Y_i^+}{\mu_i V} = \frac{m^+ r_i^+ P \mu_\Sigma}{\mu^+ M_v R_o T} = \frac{P \cdot r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p R_o T} \quad (9)$$

$$W_i^- = \frac{m^- r_i P}{M_v R_o T} \quad i = 1 \dots n_c \quad (10)$$

где: $\tau_p = M_v / m^+$; $\mu_\Sigma = \sum_i r_i \mu_i$ – средняя молекулярная масса смеси в реакторе R1. В уравнениях (7) набор величин k_j ($j = 1 \dots 2m_c$) представляет константы k_s^+ прямого направления ($j = 1 \dots m_c$) и константы k_s^- обратного направления ($j = m_c + 1 \dots 2m_c$), которые связаны между собой по формуле:

$$k_s^- = k_s^+ / K_s \quad s = 1 \dots m_c, \quad (11)$$

где K_s – константа равновесия s -ой обратимой реакции.

Эти константы являются функциями температуры и представляются в Аррениусовой форме [2]:

$$k_s^+ = A_s^+ T^{n_s^+} \exp(-E_s^+ / R_o T), \quad k_s^- = A_s^- T^{n_s^-} \exp(-E_s^- / R_o T) \quad (12)$$

где $A_s^+, n_s^+, E_s^+, A_s^-, n_s^-, E_s^-$ – постоянные величины.

Заменяя W_i^+, W_i^- согласно уравнениям (9) и (10) и учитывая, что $C = P/(R_o T)$; $C_i = r_i C$ и $n_i = r_i N$ из уравнения (7) получается:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} = \frac{N}{V} \cdot \frac{dr_i}{d\tau} + \frac{r_i}{V} \cdot \frac{dN}{d\tau} = \sum_j v_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{m_j + \sum n_{pj}} \prod_p r_p^{n_{pj}} + \frac{P \cdot r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p R_o T} - \frac{m^- r_i P}{M_v R_o T}. \quad (13)$$

Суммируя все уравнения (13) с учетом $\sum r_i = 1$ и $\sum \frac{dr_i}{d\tau} = 0$ получаем:

$$\frac{1}{V} \frac{dN}{d\tau} = \sum_q \sum_j v_{qj} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{m_j + \sum n_{pj}} \prod_p r_p^{n_{pj}} + \sum_q \frac{P \cdot r_q^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p R_o T} - \frac{m^- P}{M_v R_o T} \quad q, p = 1 \dots n_c, \quad (14)$$

В уравнениях (13) заменяя выражение $\frac{1}{V} \frac{dN}{d\tau}$ из уравнения (14) получим:

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} \frac{dr_i}{d\tau} + r_i \left(\sum_q \sum_j v_{qj} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{m_j + \sum n_{pj}} \prod_p r_p^{n_{pj}} + \sum_q \frac{P \cdot r_q^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p R_o T} - \frac{m^- P}{M_v R_o T} \right) = \\ = \sum_j v_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{m_j + \sum n_{pj}} \prod_p r_p^{n_{pj}} + \frac{P \cdot r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p R_o T} - \frac{m^- r_i P}{M_v R_o T}. \end{aligned} \quad (15)$$

Оставляя в левой части уравнений (15) только выражение $\frac{N}{V} \frac{dr_i}{d\tau}$, получим:

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} \frac{dr_i}{d\tau} = \sum_j v_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{m_j + \sum n_{pj}} \prod_p r_p^{n_{pj}} + \frac{P \cdot r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p R_o T} - \frac{m^- r_i P}{M_v R_o T} - \\ - r_i \left(\sum_q \sum_j v_{qj} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{m_j + \sum n_{pj}} \prod_p r_p^{n_{pj}} + \sum_q \frac{P \cdot r_q^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p R_o T} \right) + \frac{m^- r_i P}{M_v R_o T} \end{aligned} \quad (16)$$

Слагаемые $\frac{m^- r_i P}{M_v R_o T}$ можно сократить и, учитывая, что $N/V = P/R_o T$, запишем:

$$\begin{aligned} \frac{dr_i}{d\tau} = \sum_j v_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{m_j + \sum n_{pj} - 1} \prod_p r_p^{n_{pj}} + \frac{r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} - \\ - r_i \left(\sum_q \sum_j v_{qj} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{m_j + \sum n_{pj} - 1} \prod_p r_p^{n_{pj}} + \sum_q \frac{r_q^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

$i, p, q = 1 \dots n_c; j = 1 \dots 2m_c.$

Уравнения химической кинетики (17) выражены через мольные доли, но в [11] было показано, что предпочтительно представить их в экспоненциальной форме с заменой переменных: $\gamma_i = -\ln r_i$. Тогда окончательно получим:

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau} = -e^{\gamma_i} \left(\sum_j v_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \right) + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j + \sum_q \frac{r_q^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \equiv f_{\gamma_i}, \quad (18)$$

где: $\Omega_j = k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left(-\sum_p n_{pj} \gamma_p \right)$; $\bar{m}_j = m_j + \sum n_{pj} - 1$.

В отличие от модели, используемой в программе “Auroga” пакета CHEMKIN (соотношение (2)), уравнение энергии применяется в алгебраической форме (учитывая $h_o = h$):

$$h = \frac{\sum_i H_i r_i}{\sum_i \mu_i r_i} \quad (19)$$

где: H_i – мольная энтальпия i -го вещества, являющаяся функцией температуры и обычно выражаемая в виде полинома [12, 13]. Для уменьшения вычислительного объема, энтальпия H_i представляется набором линейных зависимостей:

$$H_i = H_i^{rf} + C_{pi}^{rf} (T - T_{rf}) \quad (20)$$

где: индекс “ rf ” соответствует опорным точкам и C_{pi}^{rf} мольная теплоемкость (при $P = \text{const}$) i -го вещества. Используя уравнения (20) и (19) получим (см. [14]):

$$F_T \equiv T - T_{rf} - \sum_i (h\mu_i - H_i^{rf})r_i / \sum_i C_{pi}^{rf}r_i = 0, \quad i = 1 \dots n_c \quad (21)$$

Таким образом, модель реактора R1 представляется уравнениями (18, 21) с неизвестными γ_i и T , и необходимо определить их эволюцию до стационарного состояния, что практически происходит за время $\tau_f \approx 10\tau_p$.

2. Краткое описание метода интегрирования

Уравнения (18) являются жесткими и для их решения необходимо применять один из неявных численных методов с использованием Якобиана. В алгоритме расчета используется метод сплайн-интегрирования [14], который более экономичен, чем широко известный θ -метод [6, 15]. На каждом шаге метода сплайн – интегрирования неизвестные представляются полиномом второй степени

$$\gamma_i^{n+1}(\bar{\tau}) = a_i^{n+1} + b_i^{n+1}\bar{\tau} + c_i^{n+1}\bar{\tau}^2 \quad (22)$$

где только коэффициенты c_i^{n+1} являются неизвестными; $\bar{\tau} = (\tau - \tau_n)/h_{n+1}$; $0 \leq \bar{\tau} \leq 1$; h_{n+1} – шаг интегрирования; n – номер шага. Тогда уравнение (18) представляется в виде:

$$F_{ci}^{n+1} \equiv b_i^{n+1} + 2c_i^{n+1} - h_{n+1} f_i(< c_k^{n+1} >) = 0, \quad i, k = 1 \dots n_c \quad (23)$$

а уравнение (21) остается неизменным. Уравнения (21, 23), на каждом шаге интегрирования решаются методом Ньютона, для чего необходимо определить Якобиан $\frac{\partial F_{\xi i}}{\partial x_k}$, где

$F_{\xi i} \in F_{ci}, F_T$; $x_k \in c_k, T$. Для модели реактора R1 частные производные были получены в аналитической форме. Например:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{ci}}{\partial c_k} = & 2\delta_i^k + h_{n+1} \left[\delta_i^k e^{\gamma_i} \left(\sum_j v_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \right) - \right. \\ & \left. - e^{\gamma_i} \left(\sum_j v_{ij} n_{kj} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_k r_k}{\mu^+ \tau_p} \right) + \sum_q \left(\sum_j v_{qj} n_{kj} \Omega_j + \frac{r_q^+ \mu_k r_k}{\mu^+ \tau_p} \right) \right], \end{aligned} \quad (24)$$

где $i, q, k = 1 \dots n_c$; $j = 1 \dots 2m_c$.

Метод сплайн – интегрирования ранее был применен для модели адиабатического реактора и более подробно изложен в [14]. Алгоритм решения для модели реактора

идеального смешения остается тем же самым, отличаясь лишь частными производными Якобиана.

3. Техника вычисления коэффициентов чувствительности

Коэффициенты чувствительности определяются для стационарного состояния реактора, когда правые части уравнений (18) становятся равными нулю. Параметрами, для которых выполняется собственно анализ чувствительности, являются только k_s^+ ($s = 1...m_c$), потому что константы обратных направлений k_s^- вычисляются по формулам (11) и не являются независимыми параметрами. Тогда по аналогии с уравнениями (5) можно записать:

$$\sum_k \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+} + \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial k_s^+} = - \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} \quad (25)$$

$i, k = 1...n_c; s = 1...m_c$

$$\sum_k \frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+} + \frac{\partial F_T}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial k_s^+} = - \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+},$$

где неизвестными являются: $\frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+}, \frac{\partial T}{\partial k_s^+}$ в количестве $(n_c + 1)$ для каждой s -ой обратимой реакции. Но, как указано в [5], более удобно применять коэффициенты чувствительности в форме:

$$R_{is} = \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln k_s^+} = - \frac{k_s^+ \partial \gamma_k}{\partial k_s^+}; \quad R_{Ts} = \frac{\partial \ln T}{\partial \ln k_s^+} = \frac{k_s^+ \partial T}{T \partial k_s^+}. \quad (26)$$

Эти коэффициенты оценивают изменения r_i и T , если константы k_s^+ увеличиваются в $e = 2,72$ раз. Учитывая формулы (26) можно записать систему линейных уравнений (25) в виде:

$$\sum_k \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} \left(k_s^+ \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+} \right) + \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T} \left(k_s^+ \frac{\partial T}{\partial k_s^+} \right) = - k_s^+ \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} \quad (27)$$

$$\sum_k \frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} \left(k_s^+ \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+} \right) + \frac{\partial F_T}{\partial T} \left(k_s^+ \frac{\partial T}{\partial k_s^+} \right) = - k_s^+ \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+}$$

где неизвестными являются $X_s \equiv [X_{is}, X_{Ts}] \equiv \left[k_s^+ \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+}, k_s^+ \frac{\partial T}{\partial k_s^+} \right]$ или в форме:

$$A \cdot X_s = B_s, \quad (28)$$

где $A = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} & \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T} \\ \frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} & \frac{\partial F_T}{\partial T} \end{bmatrix}, \quad B_s = \left[-k_s^+ \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+}, -k_s^+ \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+} \right].$

В отличие от работ [5, 8], в предлагаемой нами технике расчета коэффициентов R_{is} и R_{Ts} , матрица A и вектор B_s определяются аналитически.

Из уравнения (21) легко получить:

$$\frac{\partial F_T}{\partial T} = 1; \quad \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+} = 0 \quad (29)$$

$$\frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} = \left[(h\mu_k - H_k^{rf})r_k - C_{pk}^{rf}r_k(T - T_{rf}) \right] / \sum_q C_{pq}^{rf}r_q. \quad (30)$$

Для определения производной $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k}$ следует учесть, что:

$$\frac{\partial r_k}{\partial \gamma_k} = -e^{-\gamma_k} = -r_k; \quad \frac{\partial \mu_\Sigma}{\partial \gamma_k} = \frac{\partial(\sum_i \mu_i r_i)}{\partial \gamma_k} = -\mu_k r_k;$$

$$\frac{\partial(\exp(-\sum_p n_{pj}\gamma_p))}{\partial \gamma_k} = -n_{kj} \exp(-\sum_p n_{pj}\gamma_p), \quad \text{а также} \quad \frac{\partial \Omega_j}{\partial \gamma_k} = -n_{kj} \Omega_j.$$

Тогда после несложных преобразований получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} = & -\delta_i^k e^{\gamma_i} \left(\sum_j v_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \right) + e^{\gamma_i} \left(\sum_j v_{ij} n_{kj} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_k r_k}{\mu^+ \tau_p} \right) - \\ & - \sum_q \left(\sum_j v_{qj} n_{kj} \Omega_j + \frac{r_q^+ \mu_k r_k}{\mu^+ \tau_p} \right), \end{aligned} \quad (31)$$

где δ_i^k – символ Кронекера.

При определении производной $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T}$ следует учесть, что:

$$\frac{\partial \Omega_j}{\partial T} = \Omega_j \frac{\partial(\ln \Omega_j)}{\partial T} = \Omega_j \frac{\partial(\ln k_i^+ + \bar{m}_j \ln(P/R_o T) - \sum_p n_{pj} \gamma_p)}{\partial T} = -\Omega_j \frac{\bar{m}_j}{T}.$$

Тогда получим:

$$\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T} = e^{\gamma_i} \left(\sum_j v_{ij} \Omega_j \frac{\bar{m}_j}{T} \right) - \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j \frac{\bar{m}_j}{T} \quad (32)$$

При выводе выражений для производных $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+}$ необходимо учесть, что:

- для прямого направления s -ой обратимой реакции:

$$\frac{\partial \Omega_s}{\partial k_s^+} = \frac{\partial(k_s^+ (P/R_o T)^{\bar{m}_s} \exp(-\sum_p n_{ps} \gamma_p))}{\partial k_s^+} = \frac{\Omega_s}{k_s^+};$$

- для обратного направления этой реакции:

$$\frac{\partial \Omega_{s+m_c}}{\partial k_s^+} = \frac{\partial(k_s^+ / K_s (P/R_o T)^{\bar{m}_{s+m_c}} \exp(-\sum_p n_{p,s+m_c} \gamma_p))}{\partial k_s^+} = \frac{\Omega_{s+m_c}}{k_s^+}.$$

Отсюда получим:

$$\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} = -e^{\gamma_i} \left(v_{is} \frac{\Omega_s}{k_s^+} + v_{i,s+mc} \frac{\Omega_{s+mc}}{k_s^+} \right) + \sum_q \left(v_{qs} \frac{\Omega_s}{k_s^+} + v_{q,s+mc} \frac{\Omega_{s+mc}}{k_s^+} \right). \quad (33)$$

Продолжая вывод и учитывая, что $v_{i,s+mc} = -v_{is}$; $\sum_q v_{q,s+mc} = -\sum_q v_{qs}$, получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} &= -\frac{e^{\gamma_i}}{k_s^+} v_{is} (\Omega_s - \Omega_{s+mc}) + \frac{1}{k_s^+} \left(\Omega_s \sum_q v_{qs} - \Omega_{s+mc} \sum_q v_{qs} \right) = \\ &= \frac{\Omega_s - \Omega_{s+mc}}{k_s^+} \left(-e^{\gamma_i} v_{is} + \sum_q v_{qs} \right). \end{aligned} \quad (34)$$

Тогда вектор $B_s \equiv [B_{is}, B_{Ts}]$ представляется в виде:

$$B_{is} = -k_s^+ \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} = (\Omega_s - \Omega_{s+mc}) \cdot \left(e^{\gamma_i} v_{is} - \sum_q v_{qs} \right); \quad B_{Ts} = 0. \quad (35)$$

Решая систему линейных уравнений (27) получаем корни X_s , из которых определяются коэффициенты чувствительности:

$$R_{is} = -X_{is}; \quad R_{Ts} = X_{Ts}/T \quad i = 1 \dots n_c. \quad (36)$$

Для сравнения объема вычислений при численном и аналитическом определении коэффициентов чувствительности отметим, что структура выражений f_{γ_i} (см. (18)), включает слагаемые $v_{ij} \Omega_j$ и их суммирование. Очевидно, что расчет одного значения

$\Omega_j = k_j \left(\frac{P}{R_0 T} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left(-\sum_p n_{pj} \gamma_p \right)$ требует большего количества арифметических операций, чем

все сложения, так как, например, вычисление только одной экспоненты, эквивалентно примерно 50 сложениям. Поэтому, сравнивая объем вычислений, мы будем учитывать только число расчетов величин Ω_j при численном и аналитическом подходах. Не выводя общую формулу, представим один пример для реагирующей среды, которая описывается $n_c = 20$ веществами и $m_c = 80$ реакциями. Примем также, что каждая реакция включает в среднем 4 вещества. Тогда при численном определении коэффициентов чувствительности:

- необходимо сначала вычислить $2 \cdot m_c = 160$ значений Ω_j чтобы определить $f_{\gamma_i}(\gamma_k)$;
- для элементов $\partial f_{\gamma_i} / \partial \gamma_k$ матрицы A , учитывая формулу $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} = \frac{f_{\gamma_i}(\gamma_k + \Delta \gamma_k) - f_{\gamma_i}(\gamma_k)}{\Delta \gamma_k}$ необходимо рассчитать еще $4 \cdot m_c = 320$ значений $\Omega_j(\gamma_k + \Delta \gamma_k)$;
- для элементов $\partial f_{\gamma_i} / \partial T$ матрицы A , учитывая формулу $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T} = \frac{f_{\gamma_i}(T + \Delta T) - f_{\gamma_i}(T)}{\Delta T}$ необходимо рассчитать еще 160 значений $\Omega_j(T + \Delta T)$, потому что все значения Ω_j зависят от температуры;

- для векторов B_s необходимо рассчитать еще $2 \cdot m_c = 160$ значений $\Omega_j(k_s^+ + \Delta k_s^+)$ учитывая, что
$$\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} = \frac{f_{\gamma_i}(k_s^+ + \Delta k_s^+) - f_{\gamma_i}(k_s^+)}{\Delta k_s^+}.$$

Тогда, в нашем примере для численного расчета коэффициентов чувствительности необходимо определить $160 + 320 + 160 + 160 = 800$ значений Ω_j . В то же время, при аналитическом определении необходимо рассчитать всего 160 значений Ω_j . Таким образом, очевидно преимущество аналитического определения коэффициентов чувствительности.

4. Описание программного обеспечения и сравнение с CHEMKIN

Описанная выше математическая модель расчета характеристик реактора идеального смешения совместно с определением коэффициентов чувствительности, была реализована в программе RIS, которая является инвариантной относительно типа реагирующей среды и включена в пакет программ NERCHEM. Основные архивы базы данных этого пакета (архив реагирующих сред и архив информации о веществах) являются общими для всех программ, включенных в пакет и описаны в работах [11, 16]. Принципиальная блок – схема программы приведена на рис.2, где:

1. Чтение файла исходных данных. Структура этого файла приведена на рис.3.
2. Чтение информации о конкретной реагирующей системе из архива реагирующих сред. Обработка и проверка этой информации.
3. Чтение из архива веществ информации о термодинамических и теплофизических свойствах веществ конкретной реагирующей системы. Обработка и проверка этой информации.
4. Установление параметров контроля расчета (если пользователь хочет изменить их рекомендуемые значения). Например:
 - допустимая ошибка на шаге интегрирования;
 - допустимое изменение T или γ_i на шаге интегрирования;
 - число точек печати результатов расчета на всем интервале интегрирования;
 - допустимое число итераций в методе Ньютона;
 - минимально учитываемое значение коэффициентов чувствительности (R_m) и т. д.
5. Выполнение химически – равновесного расчета для определения начального состояния реагирующей среды в реакторе.
6. Расчет характеристик реактора до достижения стационарного состояния ($\tau_f = 10\tau_p$).
7. Расчет коэффициентов чувствительности R_{is}, R_{Ts} .
8. Формирование выходных архивов и запись результатов. В файл результатов записываются:
 - исходные данные;
 - результаты химически равновесного расчета;
 - результаты неравновесного расчета: число шагов и приближений, число пересчетов якобиана, проверка на сохранение атомов и т. д., состав и температура реагирующей смеси, а также значения коэффициентов чувствительности большие по модулю чем R_m (в форме структуры).

В файл коэффициентов чувствительности заносятся в табличной форме все коэффициенты R_{is}, R_{Ts} .



Рис.2. Блок-схема программы расчета RIS

```

ТК
CHEMVER1      ! код реагирующей среды
1000000       ! давление (Па)
0.0           ! Потери тепла в реакторе (кДж/кг)
298.0        ! Температура реагентов (К)
H2, N2, O2;   ! Символы реагентов
0.3132 0.5563 0.1305 ! Мольные доли реагентов
1.5E-04      ! время пребывания смеси в реакторе (с)
1.0          ! признак изменения параметров контроля
  
```

Рис. 3. Пример файла исходных данных

С целью обоснования достоверности нашей программы RIS было проведено сравнение с результатами, полученными по широко известной программе “Auroga” (пакет CHEMKIN). Следует отметить, что в “Auroga” (в отличие от RIS):

- применяется традиционная форма уравнений химической кинетики;

- используется другая база данных по веществам (с другой формой полиномиальных зависимостей $H_i = f(T)$; $S^0 = f(T)$);
- уравнение энергии применяется в дифференциальной форме;
- частные производные Якобиана и коэффициенты чувствительности определяются численно.

Сравнение было выполнено для реагирующей среды “Н + О”, включающей 9 веществ (О, О₂, Н, Н₂, ОН, Н₂О, НО₂, Н₂О₂, N₂) и 19 реакций, приведенных в таблице 1, где символы и числа между “/” означают вещество и его степень каталитичности. Например, в реакции 9 фрагмент /Н₂О/21/ означает, что вещество Н₂О имеет каталитическую эффективность в 21 раз большую, чем обобщенная частица М.

Таблица 1. Механизм реакций для среды “Н + О”

№	Реакции	$\lg A_s^+$	n_s^+	E_s^+
1	$H + O_2 = O + OH$	16,707	-0,82	16510
2	$H_2 + O = H + OH$	10,255	1,00	8830
3	$H_2 + OH = H_2O + H$	9,079	1,30	3630
4	$OH + OH = H_2O + O$	8,778	1,30	0
5	$H + OH + M = H_2O + M$ H ₂ O / 20	23,875	-2,60	0
6	$O_2 + M = O + O + M$	11,279	0,50	95560
7	$H_2 + M = H + H + M$ H ₂ O / 6 / H / 2 / H ₂ / 3	12,342	0,50	92600
8	$H_2 + O_2 = OH + OH$	13,230	0,00	47780
9	$H + O_2 + M = HO_2 + M$ H ₂ / 3 / H ₂ O / 21 / O ₂ / 0 / N ₂ / 0	18,322	-1,00	0
10	$H + O_2 + O_2 = HO_2 + O_2$	19,826	-1,42	0
11	$H + O_2 + N_2 = HO_2 + N_2$	19,826	-1,42	0
12	$HO_2 + H = H_2 + O_2$	13,398	0,00	700
13	$HO_2 + H = OH + OH$	14,398	0,00	1900
14	$HO_2 + O = OH + O_2$	13,681	0,00	1000
15	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	13,699	0,00	1000
16	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	12,301	0,00	0
17	$H_2O_2 + M = OH + OH + M$	17,079	0,00	45500
18	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	12,230	0,00	3750
19	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	13,000	0,00	1800

Сравнительный расчет выполнялся при следующих исходных данных: $\tau_p = 0,3 \cdot 10^{-4}$ сек; $Q = 0$; $T^+ = 298K$; $P = 10^5$ Па; $\tau_f = 10 \cdot \tau_p$; состав реагентов: $r_{N_2}^+ = 0,5563$; $r_{O_2}^+ = 0,1305$; $r_{H_2}^+ = 0,3132$. Значения параметров контроля расчета оставались номинальными. Начальный состав реагирующей смеси в реакторе предполагался соответствующим равновесному состоянию продуктов сгорания реагентов.

В таблице 2 представлены стационарные значения r_i и T_f в реакторе, полученные по программам “Aurora” и RIS.

Таблица 2. Состав и температура реагирующей смеси в реакторе на стационарном режиме

Программа	T_f	r_O	r_{O_2}	r_H	r_{H_2}	r_{OH}	r_{HO_2}	r_{H_2O}	$r_{H_2O_2}$
Aurora	1429	$0,632^{-2}$	$0,263^{-1}$	$0,616^{-1}$	$0,872^{-1}$	$0,565^{-2}$	$0,126^{-4}$	0,2156	$0,192^{-4}$
RIS	1426	$0,619^{-2}$	$0,262^{-1}$	$0,620^{-1}$	$0,867^{-1}$	$0,630^{-2}$	$0,117^{-4}$	0,2152	$0,173^{-4}$

Верхний индекс около числа означает порядок числа. Например: $0,632^{-2} = 0,632 \cdot 10^{-2}$,

Принимая во внимание, что расчеты были выполнены при различных базах данных по веществам (в “Aurora” применяется база данных [13], а в RIS – база данных TTI [12]) можно констатировать хорошее соответствие результатов расчета, полученных по этим программам (Таблица 3).

Таблица 3. Коэффициенты чувствительности R_{is} , R_{Ts} (программы RIS и “Aurora”)

№	Реакции	Код	Коэффициенты чувствительности (R_{is} , R_{Ts})								
			O	O ₂	H	H ₂	OH	HO ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	T_f
1	H + O ₂ = O + OH	RIS	0,44	-0,32	0,09	-0,18	0,34	-0,34	0,06	0,39	0,02
		Aurora	0,41	-0,29	0,09	-0,17	0,31	-0,31	0,05	0,37	0,02
2	H ₂ + O = H + OH	RIS	-0,13	-0,09	0,05	-0,08	0,13	-0,11	0,02	0,11	0,01
		Aurora	-0,14	-0,10	0,06	-0,08	0,14	-0,12	0,03	0,12	0,02
3	H ₂ + OH = H ₂ O + H	RIS	0,01	-0,15	0,09	-0,12	-0,06	-0,15	0,04	-0,21	0,01
		Aurora	0,03	-0,15	0,10	-0,13	-0,08	-0,16	0,04	-0,24	0,01
4	OH + OH = H ₂ O + O	RIS	-0,03	-0,01		-0,01	0,03	-0,01		0,03	
		Aurora	-0,02				0,02			0,02	
5	H + OH + M = H ₂ O + M	RIS	-0,05	-0,05	-0,06	-0,01	0,05	-0,13	0,02	-0,07	0,03
		Aurora	-0,04	-0,04	-0,06		0,05	-0,11	0,02	-0,08	0,03
7	H ₂ + M = H + H + M	RIS	-0,06	-0,04	-0,09	0,01	0,07	-0,14	0,02	-0,06	0,04
		Aurora	-0,06	-0,04	-0,09		0,07	-0,14	0,02	-0,07	0,05
9	H + O ₂ + M = HO ₂ + M	RIS		-0,13	-0,05	-0,05	0,18	0,59	0,03	0,06	0,05
		Aurora		-0,14	-0,05	-0,06	0,19	0,58	0,04	0,05	0,05
11	H + O ₂ + N ₂ = HO ₂ + N ₂	RIS		-0,03	-0,01	-0,01	0,03	0,12	0,01	0,01	0,01
		Aurora		-0,03		-0,01	0,04	0,11			0,01
12	HO ₂ + H = H ₂ + O ₂	RIS	-0,01	0,01	-0,01	0,01	-0,02	-0,11		-0,02	
		Aurora		0,02			-0,02	-0,11		-0,02	
13	HO ₂ + H = OH + OH	RIS	0,01	-0,02	0,01	-0,01	0,02	-0,85		0,02	
		Aurora	0,01	-0,02		-0,01	0,02	-0,85		0,02	
14	HO ₂ + O = OH + O ₂	RIS						-0,02			
		Aurora									
15	HO ₂ + OH = H ₂ O + O ₂	RIS						-0,02			
		Aurora						-0,02			
17	H ₂ O ₂ + M = OH + OH + M	RIS						0,01		0,83	
		Aurora								0,82	
18	H ₂ O ₂ + H = HO ₂ + H ₂	RIS								-0,36	
		Aurora								-0,37	
19	H ₂ O ₂ + OH = H ₂ O + HO ₂	RIS								-0,43	
		Aurora								-0,40	

Реакции 6, 8, 10, 16 со значениями $|R_{is}| < 0,01$, и $|R_{Ts}| < 0,01$ в обеих программах в таблице не представлены. Пустые клетки в этой таблице означают, что не выводятся на печать коэффициенты чувствительности, для которых $abc(R_{is}) < 0,01$, $abc(R_{Ts}) < 0,01$.

Сравнивая значения коэффициентов R_{is} , R_{Ts} можно заключить, что программы “Aurora” и RIS также дают весьма близкие результаты, несмотря на различия в базах данных по веществам, и то, что в программе “Aurora” коэффициенты R_{is} , R_{Ts} определяются численно. При этом достоинством нашей модели является аналитическое определение этих коэффициентов, что обеспечивает:

- их более точное вычисление;
- значительное уменьшение объема вычислений;
- высокую надежность получения результатов.

Заключение

1. На основе уравнений химической кинетики в экспоненциальной форме была сформирована модель реактора идеального смешения. Модели такого типа [2, 5, 9] широко используются для анализа чувствительности состава и температуры реагирующей среды, по отношению к константам скорости реакций.
2. Был предложен метод определения коэффициентов чувствительности, который, в отличие от традиционного подхода [8, 9], использует аналитический расчет этих коэффициентов, что позволило сократить объем вычислений и избежать затруднений при определении приращений $\Delta\gamma_i$, ΔT , Δk_s , особенно, для сложных реакционных механизмов.
3. Этот метод был реализован в программе RIS и был апробирован путем сравнения с данными пакета CHEMKIN (программа ‘Aurora’) [8]. Отмечается хорошее совпадение между результатами, полученными по обеим программам. В дальнейшем планируется исследовать более сложные механизмы реакций, учитывая, что разработанная программа RIS – является инвариантной.

Литература

1. R.P. Lindstedt and L.Q. Maurice, “Detailed Chemical Kinetic Model for Aviation Fuels”, Journal of Propulsion and Power, Vol. 16, No 2, pp. 187-195, 2000.
2. Эмануэль Н. М., Кнорре Д.Г., Курс химической кинетики, М.: Высшая школа, 1969, 432 с.
3. Кондратьев В.Н., Константы скорости газофазных реакций. Справочник, М., Наука, 1974, 512 стр.
4. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризированный справочник в 3-х томах, Т.1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. Под ред. Черного Г.Г., Лосева С.А., Москва, Изд. МГУ, 1995, 350 стр.
5. P. Glarborg, J.A. Miller, R.J. Kee “Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-Stirred Reactors”, Combustion and Flame, 65, pp.177-202, 1986.
6. E.S. Oran and J.P. Boris, “Numerical Simulation of Reactive Flow”, Ed. Elsevier, New York, 1987.
7. H. Rabitz, M. Kramer, D. Dacol, “Sensitivity Analysis in Chemical Kinetics”, Ann. Rev. Phys. Chem., 34, pp. 419-461, 1983.
8. R.J. Kee, F.M. Rupley, E. Meeks and J.A. Miller, “CHEMKIN: A Software package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics”, Sandia National Laboratories Report SAND96-8216, CA, 2000.
9. M.U. Alzueta, R. Bilbao, Glarborg P., “Inhibition and Sensitization of Fuel Oxidation by SO₂”, Combustion and Flame, 127, pp. 2234-2251, 2001.
10. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978, 515 с.

11. Крюков В.Г., Наумов В.И., Абдуллин А.Л., Демин А. В., Тринос Т.В. “Горение и течение в агрегатах энергоустановок. Москва, Янус-К, 304 стр., 1997.
12. В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегалин, А. П. Тишин, Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник Т.1, ВИНТИ, Москва, 1971.
13. S. Gordon, V.J. McBride, NASA SP-273 Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations, NASA, Washington, 245p., 1971.
14. A. Durigon, V.G. Krioukov, J.C.R. Claeysen, “Análise da integração das equações da cinética química com o uso dos autovalores do jacobiano”. In Proceedings of 25 Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering, Recife, V. 1, pp. 1-12, 2004.
15. Камзолов В.И., Пирумов У.Г., Расчет неравновесных течений в соплах. //Изв. АН СССР, Механика жидкости и газа, 1966, No 6, стр. 25-33.
16. Naumov V.I., Krioukov V.G., Abdullin A.L., 2003. Chemical kinetics software system for the propulsion and power engineering In. 41-st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reston. VA. American Institute of Aeronautics and Astronautics. Vol 1, pp.1-12.