

ИНДЕКС УДК 544.431.7

## СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ ПРОЦЕДУРА УПРОЩЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Лебедев А.В.<sup>1</sup>, Окунь М.В.<sup>2</sup>, Баранов А.Е.<sup>1</sup>, Деминский М.А.<sup>2</sup>, Потапкин Б.В.<sup>2</sup>

*1 –Московский физико-технический институт, Долгопрудный*

*2 –РНИЦ “Курчатовский институт”, Москва*

[palach@hepti.kiae.ru](mailto:palach@hepti.kiae.ru)

### Аннотация

Использование детальных кинетических механизмов при моделировании явлений, включающих химические превращения, важно для полного и точного описания процессов в широком диапазоне начальных и граничных условий. Поскольку использование детальных кинетических механизмов в многомерных гидродинамических расчетах, как правило, невозможно из-за высокой вычислительной сложности, задача редуцирования кинетических механизмов является необходимым этапом на пути использования детальной кинетической информации в многомерных расчетах. В статье излагается систематическая процедура упрощения кинетических механизмов, основанная на использовании комбинации неэмпирических методов упрощения механизмов (DRG, CSP и анализа чувствительности). Показано, что применение разработанной процедуры позволяет получать наиболее компактные редуцированные механизмы, содержащие меньшее количество веществ и реакций, по сравнению с использованием отдельных методов редуцирования. Приведено сравнение механизмов, полученных при помощи разработанной процедуры с ранее полученными методом экспертного анализа механизмами. Процедура применена для упрощения механизмов горения суррогата керосина и газификации углеводородов. В результате механизм горения суррогата керосина из 71 вещества и 417 реакций был уменьшен до 47 веществ и 92 реакций. Механизм газификации углеводородов из 177 веществ и 879 обратимых реакций был уменьшен до 83 вещества и 278 необратимых реакций.

## SYSTEMATIC PROCEDURE FOR SIMPLIFICATION OF KINETIC MECHANISMS OF CHEMICAL PROCESSES

Use of detailed kinetic mechanisms during modeling of phenomena, including chemical transformations, is important for complete and precise description of processes in wide range of initial and boundary conditions. Since use of detailed kinetic mechanisms in multidimensional hydrodynamic calculations is generally impossible due to high computational complexity, a problem of reduction of kinetic mechanisms is a necessary step towards the use of detailed kinetic information in multidimensional calculations. A systematic procedure for simplification of kinetic mechanisms, based on combining of non-empiric techniques for mechanisms simplification (DRG, CSP and sensitivity analysis) is introduced in the article. It is shown, that applying of developed procedure allows obtaining the most compact reduced mechanisms, containing less number of species and reactions compared to applying of techniques separately. Comparison to mechanisms, obtained previously by means of expert analysis, is present. Procedure has been applied to simplify mechanisms of combustion of kerosene surrogate and tar gasification. As a result mechanism of combustion of kerosene surrogate, consisting of 71 species and 417 reactions, has been reduced to 47 species and 92 reactions. Mechanism of tar gasification, consisting of 177 species and 879 reversible reactions has been reduced to 81 species and 131 irreversible reactions.

## 1 Введение

Детальные кинетические механизмы для описания окисления углеводородов могут состоять из сотен веществ и тысяч элементарных реакций [7,12]. Задача о кинетическом моделировании гомогенных систем, включающая в себя механизмы такой сложности, при современных вычислительных мощностях может решаться за секунды. Однако включение даже умеренно сложной детальной химии в многомерное численное моделирование реагирующих потоков делает вычислительную сложность задачи неприемлемой.

За последнее десятилетие предложено большое количество методов, нацеленных на уменьшение вычислительной сложности задач [6,18,4,18], требующих использования детальной кинетических механизмов, которые можно грубо разделить на два класса. Методы первого класса исключают несущественные в конкретных условиях вещества и реакции из детального механизма [4,6], методы второго класса генерируют небольшой набор брутто-реакций, скорости которых рассчитаны на основе элементарных реакций [15]. При упрощении механизма, как правило, сначала применяют первый подход, получая так называемый «скелетный» механизм. Когда дальнейшее упрощение модели при помощи исключения из механизма наименее важных веществ и реакций невозможно, используют второй подход и получают так называемый «глобальный» механизм, состоящий, как правило, из небольшого числа брутто-реакций [12].

Для упрощения механизмов до скелетных применяются математические алгоритмы выбора наиболее важных для правильного описания процесса веществ и элементарных стадий [4,6]. При этом точность описания процесса механизмом снижается. Снижение точности описания определяется тем, какие вещества и реакции были исключены, и тем более заметно, чем более упрощен механизм [7]. Каждый из математических алгоритмов имеет параметр или набор параметров, которые определяют степень упрощения механизма, таким образом, задавая значение параметра можно управлять точностью упрощенного механизма [1,2,4,10].

Алгоритмы, упрощающие кинетический механизм реализуют несколько принципиально различных подходов к решению задачи. Можно выделить следующие подходы:

1. Анализ матрицы чувствительности веществ к константам скоростей элементарных реакций [6,5,19].
2. Анализ скоростей производства веществ в реакциях (так называемый Rate of Production Analysis) [4,10,8]
3. Анализ характерных времен превращения веществ на основе анализа матрицы Якоби кинетической системы дифференциальных уравнений [1,2,3,14,16,18].

Методами, реализующими первый подход, являются анализ принципиальных компонент матрицы чувствительности (Principal Components Analysis (PCA)) [5,6], и прямой подход к анализу чувствительности, будем называть его прямым анализом чувствительности (Direct Sensitivity Analysis (DSA)) [19]. Для того чтобы применять эти алгоритмы, необходимо рассчитать матрицу чувствительности во всех анализируемых моментах времени реакции. Расчет такой матрицы представляет собой отдельную, достаточно ресурсоемкую задачу [19]. При анализе можно учитывать чувствительность к константам скоростей не всех реакций, а лишь некоторым образом выбранной части, например, анализировать только чувствительность продуктов и реагентов. В таком случае необходимо задать алгоритму список учитываемых веществ, будем называть их целевыми.

Методами, реализующими второй подход, являются анализ скорости производства веществ

(Rate of Production Analysis (ROP))[8], метод анализа графа прямых связей (Direct Relation Graph (DRG))[4] и другие аналогичные методы[4,10]. Для того чтобы применять эти алгоритмы, необходимо знать скорости всех реакций во все анализируемые моменты времени. То есть, для применения этих методов достаточно иметь только численное решение кинетической задачи. Как правило, от упрощенного механизма требуется точное описание поведения лишь нескольких веществ – продуктов, реагентов и нескольких промежуточных веществ. Поэтому, как правило, при упрощении механизма выбирается набор так называемых целевых веществ, которые в зависимости от выбранного алгоритма упрощения, будут учитываться при расчете скоростей производства (ROP) или являться стартовым набором для итерационной процедуры построения упрощенного механизма (DRG) [1,2].

Алгоритмами, реализующими третий подход, являются метод вычислительных сингулярных возмущений (Computational Singular Perturbation (CSP))[1,2,14,16,15] и метод Внутреннего низкоразмерного многообразия (Intrinsic Low-Dimensional Manifold - ILDM) [18]. Для применения этих алгоритмов, необходимо рассчитать матрицу Якоби кинетической системы уравнений во всех анализируемых моментах времени реакции. Как правило, матрица Якоби системы рассчитывается в ходе решения кинетической задачи с использованием неявных солверов ОДУ.

Также существует подход к упрощению кинетических механизмов, называемый лампинг (Lumping) [7,21], который заключается в том, что все изомеры одного и того же вещества заменяются единственным эффективным изомером, а все реакции с ними заменяются эффективными реакциями с участием этого эффективного изомера. Такой подход очевидным образом хорош для упрощения механизмов, описывающих превращения тяжелых углеводородов, содержащих большое число изомеров.

Часто также вместо разработки упрощенных механизмов, используют другие приемы снижения вычислительной сложности задачи при описании химически реагирующих систем, например, методы табуляции (ISAT) [20], или аппроксимации решения кинетической системы полиномами высокой степени (HDMR) [17].

Так как существует несколько различных математических подходов к упрощению кинетических схем, возникает вопрос, можно ли использовать их совместно для более эффективного решения задачи. Попытки выработать системный подход к упрощению механизмов и комбинированию различных методов производились разными способами [7,8,9].

В работе [7] механизм окисления  $\alpha$ -пиена упрощался последовательно пятью различными методами в пять стадий. Используются DRG, PCA, QSSA (метод квазистационарных концентраций), ROP (или, как он там назван ISSA), Лампинг. Целесообразность применения такого большого количества алгоритмов сомнительна, так как количество используемых методов не гарантирует качество упрощения. Также вызывает сомнения, использование метода ROP после QSSA, так как QSSA существенно влияет на стехиометрию и выражения для скоростей реакций. Нет объяснения также, почему методы использовались именно в том порядке, в котором они представлены.

Более логичный, на наш взгляд, подход представлен в статье [9], где процедура упрощения состоит из последовательного применения двух методов DRG и PCA. В нем высказывается утверждение о том, что исключение веществ это первоочередная задача при упрощении механизмов, так как число уравнений в системе дифференциальных уравнений определяется именно числом веществ, а не реакций. Исключение реакций и избыточных веществ,

участвующих лишь в них, вторично. Поэтому в первую очередь нужно использовать метод исключения веществ DRG как самый простой и эффективный алгоритм, и лишь затем переходить к исключению реакций методом PCA.

В работе [8] рассматривался принципиально иной подход к совмещению методов упрощения механизмов. В нем метод анализа чувствительности и ROP применяются не последовательно, а параллельно. То есть, после исключения реакций с низкой чувствительностью, в механизм возвращаются реакции, наиболее важные в соответствии с ROP. Таким образом, из детального механизма исключается лишь то, что было исключено обоими методами. Это позволяет компенсировать недостатки одного метода с помощью другого, но задает более жесткие условия для исключения каждой из реакций в механизме. С другой стороны, этот подход позволяет увеличить пороговые значения индексов для исключения реакций и исключать больше реакций каждым из методов. Это интересный подход, но его преимущество над последовательным применением методов неочевидно и является предметом отдельного изучения.

В данной работе для определения наиболее эффективной последовательности применения математических алгоритмов упрощения механизмов используется принцип, во многом аналогичный [9], однако применяются более эффективные методы упрощения механизмов. Использование DRG в первую очередь для того, чтобы сразу исключить как можно больше веществ является, на наш взгляд, наилучшим выбором, так как DRG сочетает простоту и эффективность, и нацелен на исключение именно вещества, а не реакций. PCA, в свою очередь, не является лучшим методом исключения реакций. Практика показывает, что метод определения важности реакций, основанный на алгоритме CSP [2] намного более эффективен, чем PCA. Кроме того, часть маловажных реакций можно исключить при помощи метода DSA. Использование алгоритма CSP для определения важности реакций исходного механизма [2] позволяет сохранять набор реакций упрощенного механизма без модификаций стехиометрии и выражений для скоростей, то есть в том же виде, в каком они присутствовали в детальном механизме. Это очень важно для методов, анализирующих реакции, поскольку в некоторых случаях применение методов, изменяющих стехиометрию и выражения для скоростей, настолько усложняет вычисление скоростей реакций, что приводит к росту вычислительной сложности задачи, а не к ее уменьшению. Учитывая сказанное выше, для построения систематизированной процедуры получения упрощенного механизма в работе использовалось последовательное применение методов DRG, CSP и DSA. Разработанная процедура позволяет получить существенно уменьшенный механизм, правильно описывающий химический процесс в заданном диапазоне начальных условий. Состоятельность и эффективность разработанного подхода продемонстрирована на примерах механизмов горения суррогата керосина и газификации тара.

### 3 Процедура упрощения

Для реализации разработки комбинированной процедуры упрощения необходимо использовать наиболее эффективные и простые подходы, в первую очередь для уменьшения числа веществ - так как это наиболее важно для последующих приложений механизма, а также для уменьшения числа реакций - чтобы облегчить понимание важнейших стадий процесса. Как уже сказано выше, существуют три группы методов, по разному оценивающих важность веществ и реакций. Это анализ скорости производства, анализ характерных времен превращения веществ и анализ матрицы чувствительности. Поэтому оптимальным является использование

трех методов, каждый из которых реализует один из трех указанных подходов. Были выбраны следующие алгоритмы: граф прямой связи (DRG) для уменьшения числа веществ, вычислительных сингулярных возмущений (CSP) для уменьшения числа реакций, метод прямого анализа чувствительности (DSA) для дополнительного уменьшения числа реакций и веществ которые не участвуют в оставшихся. Алгоритм DRG выбран как наиболее эффективный метод уменьшения числа веществ. Для него достаточно лишь решение системы кинетической системы уравнений без расчета дополнительной информации, такой как матрицы чувствительности, поэтому метод довольно прост при реализации. Метод CSP выбран как наиболее эффективный алгоритм уменьшения числа реакций и основан на анализе системы собственных векторов и собственных значений матрицы Якоби. Метод DSA это простой алгоритм, основанный на анализе матрицы чувствительности

Так как исключение веществ является первоочередной задачей, в первую очередь использовался метод DRG. Для того чтобы исключать из механизма лишние реакции лучше всего сначала использовать метод CSP, как основной, так как это наиболее эффективный метод исключения веществ, а затем DSA, как дополнительный.

Упрощение механизма последовательностью методов выглядит следующим образом: сначала детальный механизм упрощается первым методом (DRG), и получается первый предварительный механизм. Затем первый предварительный механизм передается второму методу (CSP) и получается второй предварительный механизм, затем второй предварительный механизм передается третьему методу (DSA), и полученный им механизм уже и называется упрощенным.

Такой подход максимально упрощает применение методов CSP и DSA. Вычислительная сложность этих методов нелинейно возрастает при увеличении упрощаемого механизма. Для их реализации необходимо анализировать большие матрицы, размерности которых зависят от размеров механизма. Поэтому эти матрицы максимально упрощаются, перед тем как воспользоваться соответствующим методом. Размерность матрицы Якоби зависит от числа веществ, поэтому прежде чем анализировать механизм методом CSP, количество веществ предварительно уменьшается с помощью DRG. Размерность матрицы чувствительности зависит от числа реакций, поэтому прежде чем анализировать механизм методом DSA, число реакций предварительно уменьшается методом CSP.

Процедура получения упрощенного механизма каждым из методов одинакова. Алгоритмы ставят в соответствие каждой реакции (веществу в случае DRG) число – индекс важности. Для DRG и CSP оно нормировано и принимает значения от нуля до единицы. Для DSA оно не нормировано и может принимать любые неотрицательные значения. Чем больше это число, тем важнее реакция (или вещество). Чтобы исключить часть реакций (или веществ) методу также нужно задать пороговое значение индекса. В упрощенный механизм входят лишь те реакции (вещества), для которых индекс важности выше порогового значения. Через него можно контролировать число веществ и реакций в упрощенном механизме, и, следовательно, влиять на точность описания процесса упрощенным механизмом. Меняя значение порогового индекса можно управлять степенью упрощения механизма и получать механизмы разных размеров (под размером механизма понимается число веществ и реакций, включенных в механизм) и разной точности. Если порогового индекс слишком мал, механизм не удастся упростить – из него просто ничего не сможет быть исключено. Если пороговый индекс слишком велик, то в механизме не останется путей превращения реагентов в продукты и химический процесс просто перестанет идти. Поэтому упрощение механизма отдельно взятым методом сводится к

нахождению оптимального значения порогового индекса, при котором механизм уменьшен настолько, что дальнейшее увеличение порогового индекса приведет к слишком большой погрешности.

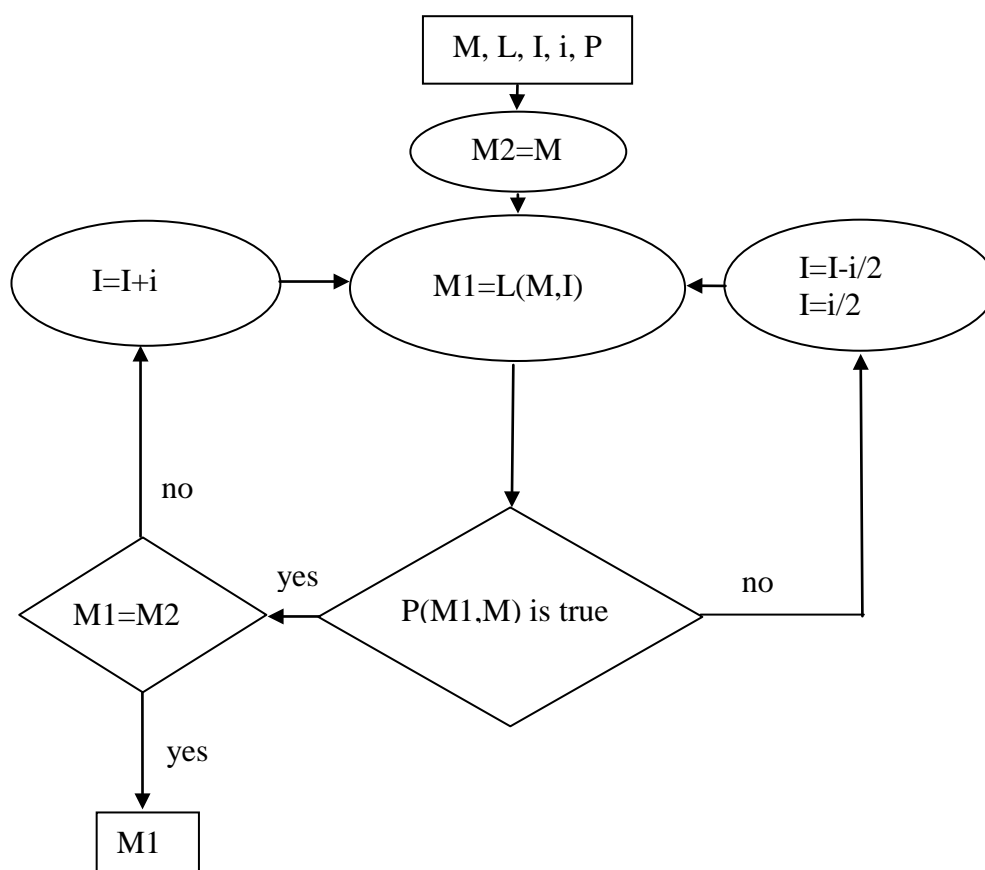


Рисунок 1

Нахождение оптимального упрощенного механизма можно алгоритмизировать следующим образом, показанным на рис.1:

Пусть вначале имеется детальный механизм  $M$ , метод упрощения  $L$ , Начальное значение порогового индекса  $I$ , начальное значение шага изменения этого индекса  $i$ , функция  $P$ , вычисляющая, достаточна ли точность упрощенного механизма по сравнению с детальным. Она возвращает значение  $true$ , если точность достаточна и  $false$  если нет. Суть процедуры в том, что для упрощенного механизма находится ограничение по величине сверху ( $M2$ ) и снизу ( $M1$ ). В каждой итерации ограничение сверху полагается равным ограничению снизу из предыдущей итерации, а ограничение снизу находится как результат применения метода  $L$  к механизму  $M$  с увеличенным по сравнению с предыдущей итерацией пороговым индексом  $I$ . Если  $M1$

оказывается недостаточно точным, пороговый индекс  $I$  уменьшается до тех пор, пока достаточно точное ограничение снизу не будет найдено. Если при этом оказывается что  $M1$  и  $M2$  совпадают, то ограничение сверху равно ограничению снизу и «истинный» упрощенный механизм считается найденным.

Таким образом, можно гарантированно получить минимальный по размерам, но при этом достаточно точный упрощенный механизм. Эта процедура может применяться к каждому из указанных выше методов, разница будет заключаться в начальных значениях порогового индекса  $I$  (в данной работе для DRG и CSP задавалось 0.1, а для DSA 1), начальных шагах изменения индекса  $i$  (0.2 для DRG и CSP и 10 для DSA), и входных механизмах  $M$  (детальный для DRG, первый предварительный для CSP, второй предварительный для DSA).

Каждым из методов механизм уменьшается до тех пор, пока упрощенный механизм не начинает выходить за рамки установленной точности, поэтому каждый раз следующий метод получает механизм с некоторой погрешностью. Это приводит к тому, что каждый следующий метод исключает меньше веществ, чем предыдущий. Пониженная точность входных механизмов для методов CSP и DSA это плата за уменьшение их вычислительной сложности.

Любой упрощенный механизм описывает химический процесс только при тех начальных условиях, при которых он был получен, и в некоторой их окрестности. При других начальных условиях может оказаться, что механизм недостаточно точно описывает процесс из-за того, что в этих условиях важны другие реакции и вещества. Поэтому, если механизм не оказывается достаточно точным во всем необходимом наборе начальных условий, необходимо генерировать отдельные упрощенные механизмы, а затем объединять их в общий механизм. Поэтому был построен еще один уровень итерационной процедуры упрощения для генерации упрощенного механизма для диапазона начальных условий.

Допустим, требуется, чтобы механизм точно воспроизводил химический процесс при начальных температурах от  $T_1$  до  $T_2$ . На первом шаге получим механизмы для минимальной и максимальной температур ( $T_1$  и  $T_2$ ) и объединим механизмы. Проверим, достаточно ли точно объединенный механизм описывает процесс в середине диапазона ( $T_3$ ), рис. 2

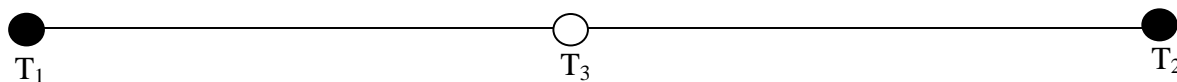


Рисунок 2

Если точность достаточна, то упрощение завершено. В противном случае генерируется механизм для  $T_3$  и объединяется с тем механизмом, полученным ранее. Такой механизм будет достаточно точен при  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ . Далее проверяется, достаточно ли точен новый механизм в серединах еще не проверенных интервалов –  $T_4$  и  $T_5$  (рис. 3).

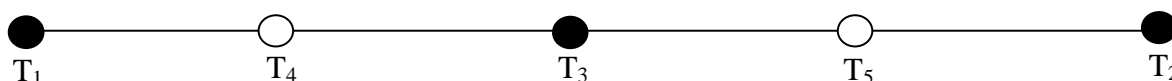


Рисунок 3

Если механизм достаточно точен в обеих точках, то упрощение завершено. Если это не так хотя бы в одной точке, то генерируется механизм для нее и объединяется с механизмом для точек  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ . Далее интервалы между всеми проверенными точками снова разбиваются пополам. Цикл повторяется до тех пор, пока в серединах всех интервалов объединенный механизм не окажется достаточно точным.

Полученные в разных условиях механизмы объединяются в один, для того чтобы описывать процесс при различных условиях. Если при объединении различие между механизмами не очень велико, то часто оказывается, что среди реакций, составляющих разницу между механизмами, есть заведомо более важные и менее важные. Поэтому при объединении можно исключить несколько реакций экспертным образом. Так как объединение механизмов происходило не в автоматическом режиме, этот прием использовался в данной работе.

Разработанная таким образом трехстадийная процедура упрощения была использована для уменьшения нескольких кинетических механизмов.

## 4 Результаты

### 4.1 Механизм горения суррогата керосина

Описанная систематическая процедура для упрощения кинетических систем уравнений была проверена на механизме горения суррогата керосина. Он описывает процесс горения смеси углеводородов декана, гексана и бензена в адиабатических условиях при начальных температурах смеси от 1000 до 1800К и давлениях от 1 до 100 атмосфер.

Механизм JetA был разработан для моделирования горения авиационного топлива. Для этого необходимо промоделировать само авиационное топливо – найти смесь углеводородов



(суррогат), близкую по свойствам (массе и временам горения) к настоящему авиационному керосину. Далее, после того как суррогат найден, необходимо составить механизм его горения. Для этого объединяются механизмы горения отдельных компонентов суррогата. Далее, после уменьшения до приемлемых размеров, этот механизм можно включать в CFD расчет.

Суррогат керосина состоит из трех вышеуказанных углеводородов в соотношении  $C_{10}H_{22}:C_6H_{14}:C_6H_6=72.7:9.1:18.2$ . Этот механизм был выбран потому, что этот достаточно большой механизм уже упрощался с помощью экспертного анализа [12]. Результаты упрощения этого механизма хорошо известны. Это дает возможность сравнить результаты, получаемые с использованием систематической процедуры, и без нее.

Механизм состоит из 417 обратимых реакций для 71 вещества. Ранее с помощью экспертного анализа были получены так называемые скелетный, промежуточный и глобальный упрощенные механизмы. Эти механизмы были получены в ходе трехстадийной процедуры упрощения методом экспертного анализа. В отличие от представленного выше подхода, для экспертного анализа механизма необходимо длительное изучение путей реакции в различных условиях ее протекания. Процедура соответствует первой стадии в задаче об упрощении, так как дальнейшее уменьшение механизма связано не столько с выбором важнейших элементарных реакций, сколько с заменой их на эффективные брутто-реакции. Скелетный механизм, полученный в работе [10], состоит из 76 обратимых реакций для 41 вещества, в дальнейшем будем называть его «экспертным» механизмом, так как он получен с помощью экспертного анализа. Для того чтобы воспользоваться процедурой упрощения, реакция горения суррогата керосина моделировалась в пакете для кинетического моделирования CWB (Chemical WorkBench), полученные результаты моделирования использовались в качестве входных данных для реализации алгоритмов упрощения. Программа, реализующая логику упрощения, возвращала уменьшенный механизм, который впоследствии проверялся на соответствие критериям точности описания химического процесса. В случае положительного результата такой проверки, процедура повторялась для полученного механизма, в случае отрицательного – возвращалась к стадии генерации упрощенного механизма с корректировкой параметра упрощения, алгоритму, описанному выше. Проверка каждого из промежуточных механизмов производилась ручным образом. При этом каждый раз при получении промежуточного механизма выводились значения величины управляющего параметра метода для каждой реакции/вещества в зависимости от алгоритма. Таким образом, если механизм оказывался недостаточно точным, можно было изменить величину параметра, ориентируясь на желаемое количество элементов в следующем промежуточном механизме. Размеры механизмов, полученных разными методами при начальной температуре 1400 К и давлении 10 атм. приведены в таблице 1. Были также получены упрощенные механизмы для начальной температуры 1200К при давлении 1 атм. и начальной температуры 1800К при 100 атм.

Механизм, полученный с помощью систематической процедуры после объединения трех механизмов для различных начальных условий, состоит из 92 реакций для 47 веществ. При этом в скелетном механизме изомеры радикалов  $C_{10}H_{21}$  и  $C_6H_{13}$  объединены в один эффективный изомер, то есть, осуществлен «лампинг» (lumping) изомеров, а в систематическом механизме – нет. То есть при экспертном анализе уже на первом шаге возникают не элементарные вещества и реакции, а эффективные. Тем не менее, применение систематической процедуры демонстрирует, что можно добиться сравнимых результатов в упрощении с помощью только программируемых математических алгоритмов с сохранением всех физических веществ и реакций. Для сравнения механизмов были получены графики зависимости времени индукции горения от начальной температуры при различных стехиометрических соотношениях смеси суррогат-воздух.

С помощью алгоритма CSP были получены основные уравнения состояния в системе при

различных условиях. Они включают множество реакций и поэтому только часть этих уравнений приведена в таблице 2.

Для проверки точности описания процесса механизмом при разных давлениях сравнивались результаты расчета зависимости времени индукции горения декана в воздухе при различных давлениях и стехиометрических соотношениях, полученные с помощью упрощенного и детального механизмов. Для проверки правильности конечных концентраций продуктов были построены кинетические кривые для продуктов, реагентов, и радикалов в случае стехиометрического горения смеси суррогат-воздух при начальной температуре 1400К и давлении 10 атмосфер. Критерии при упрощении с помощью систематической процедуры были следующими: конечные концентрации продуктов должны описываться с точностью 10% от их величины, время индукции должно описываться с точностью 10%, конечная температура должна описываться с точностью 10% для давлений 1-100 атмосфер и начальных температур 1200-1800 К. Как видно на графиках с рисунков 4 и 5, время индукции немного лучше описывается – «систематическим» механизмом, за исключением горения при низком давлении и температуре, особенно в богатой топливом смеси. При условиях высоких температур «систематический» механизм точнее даже в условиях низкого давления и богатой смеси. На рисунке 4 показано сравнение с экспериментальными данными температурной зависимости времени индукции при горении суррогата в воздухе детального, «экспертного» и «систематического», при давлении 10 атмосфер и стехиометрических соотношениях 0,5, 1, 2. На рисунке 5 показано сравнение разных механизмов по этому же параметру для давлений 1, 10, 100 атмосфер при горении декана в воздухе. При этом совпадение по времени индукции для систематического механизма с детальным практически идеальное. Эта тенденция сохраняется почти для всего спектра возможных стехиометрических соотношений и давлений кроме указанного выше случая низких температур, давлений в богатой смеси. Конечные концентрации продуктов и температура описываются с хорошей точностью, как это видно на рисунках 6 и 7. На рисунке 6 показаны кинетические кривые для продуктов, реагентов и радикалов при условиях: начальная температура 1400К, давление 10 атмосфер, стехиометрическое соотношение 1. Из данных, представленных на рисунке, видно, что «систематический» механизм описывает процесс в пределах заданной погрешности по концентрациям. В этом сравнении «систематический» механизм снова выигрывает у «экспертного». На рисунке 7 показаны кривые зависимости температуры от времени при различных начальных температурах 1200 и 1500К, и одинаковых давлениях 10 атмосфер и стехиометрических соотношениях 1. Из нее следует, что «систематический» механизм описывает процесс в пределах заданной погрешности по температуре. Совпадение с графиками детального механизма лучше, чем в случае «экспертного» механизма.

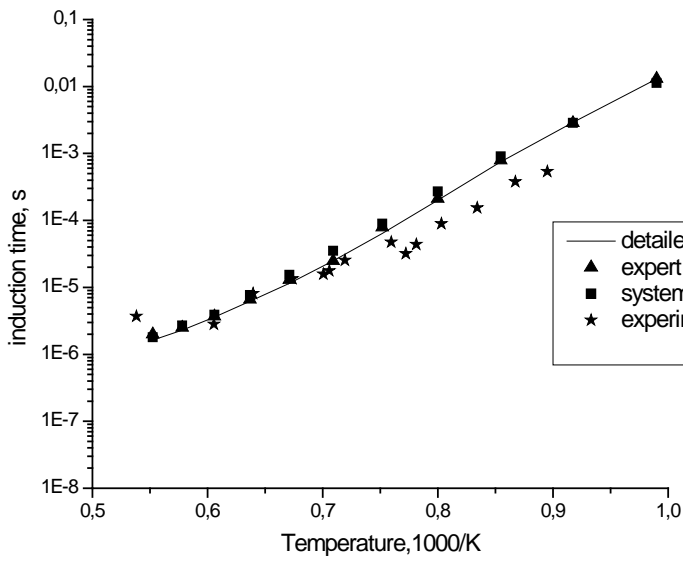
Графики сравнения систематического и экспертного подходов показывают, что «экспертный» механизм получился немного меньше по размерам. Он содержит 41 вещество против 47 и 76 реакций против 92. Но, несмотря на это, систематический механизм оказывается точнее при описании химического процесса почти при всех рассмотренных условиях. Кроме того генерация систематического механизма намного проще, она не требует длительного рассмотрения путей реакции, работа по анализу важных процессов и веществ автоматизирована, упрощение механизма сводится к заданию пороговых значений индексов при запуске алгоритмов упрощения и сравнению кинетических кривых полученного механизма с детальным. Именно это сравнение и становится наиболее затратной с точки зрения времени процедурой. Благодаря автоматизированному процессу генерации упрощенных механизмов, удастся добиться выигрыша во времени, требуемом для получения упрощенных кинетических механизмов. Время, затраченное на упрощение механизма с помощью экспертного анализа, измеряется месяцами, а

для осуществления систематической процедуры требуются часы, или в случае сложной задачи, дни.

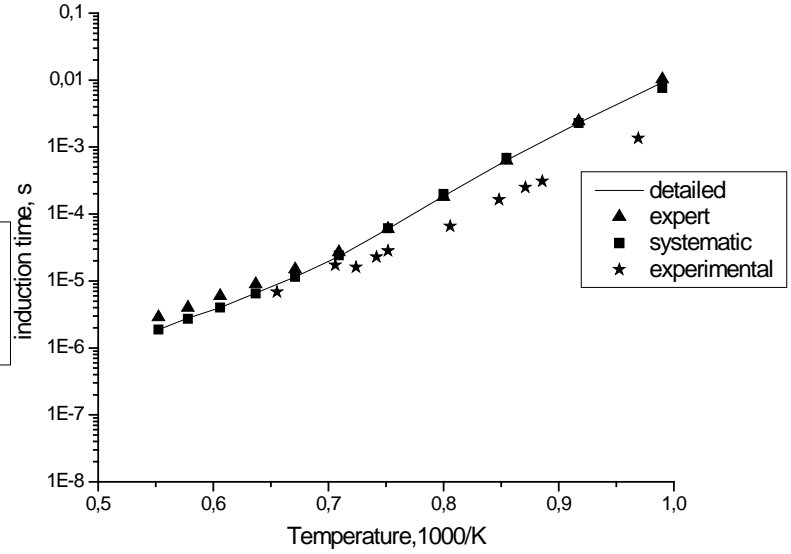
*Таблица 1.*

**Размеры механизмов, полученных в ходе систематического редуцирования для реакции стехиометрического горения суррогата в воздухе с начальной температурой 1400К при давлении 10 атмосфер.**

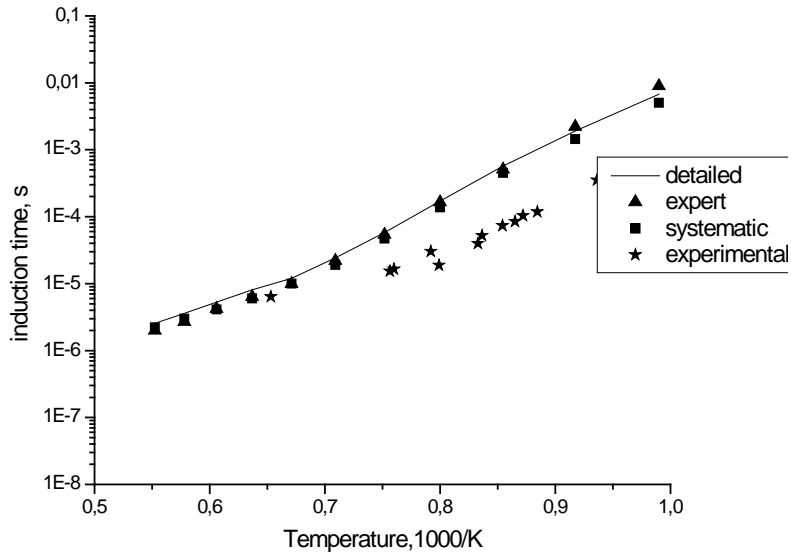
Механизм	Веществ	Реакций
Детальный	71	417
После DRG	52	272
После CSP	52	86
После DSA	45	80



(a)

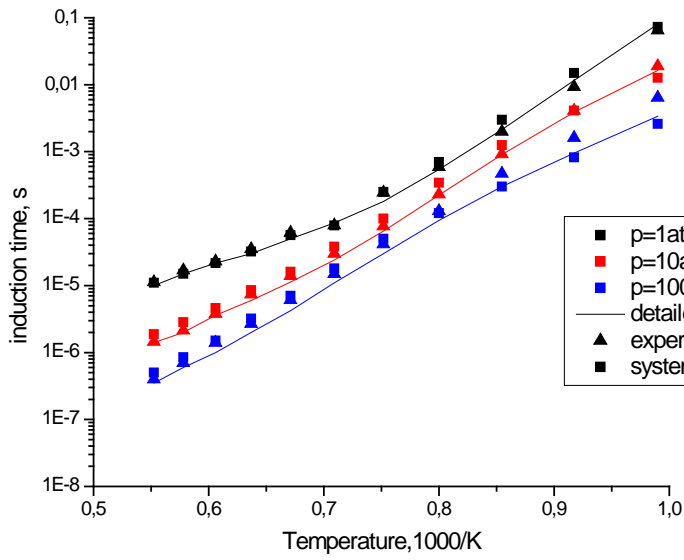


(б)

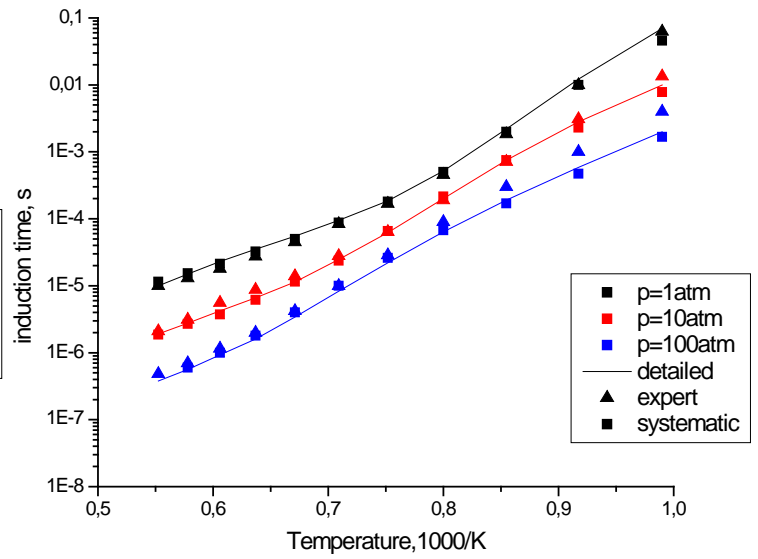


(B)

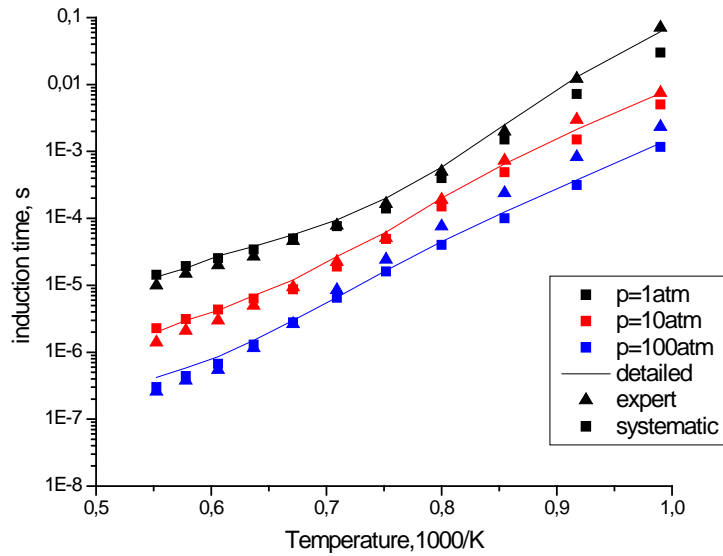
Рисунок 4. Зависимость времени индукции горения суррогата керосина от температуры при давлении 10 атмосфер и стехиометрическом соотношении 0.5(a) 1(б) 2(в)



(a)



(б)



(в)

Рисунок 5. Зависимость времени индукции горения декана от температуры при давлении 1,10,100 атмосфер и стехиометрическом соотношении 0.5(а) 1(б) 2(в)

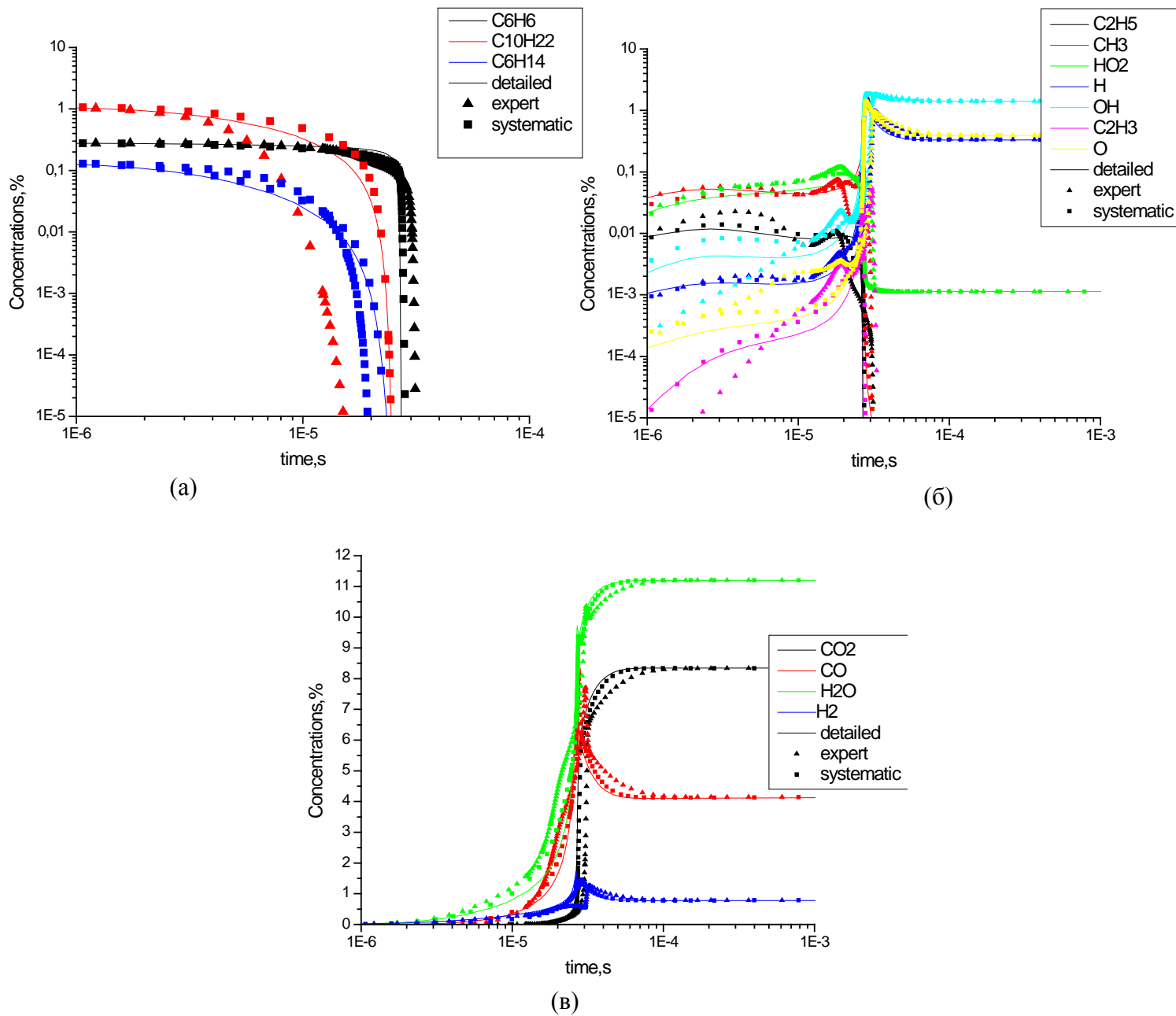


Рисунок 6. Зависимость концентраций реагентов (а) радикалов (б) и продуктов (в) от времени в реакции стехиометрического горения сурrogата в воздухе с начальной температурой 1400К при давлении 10 атмосфер

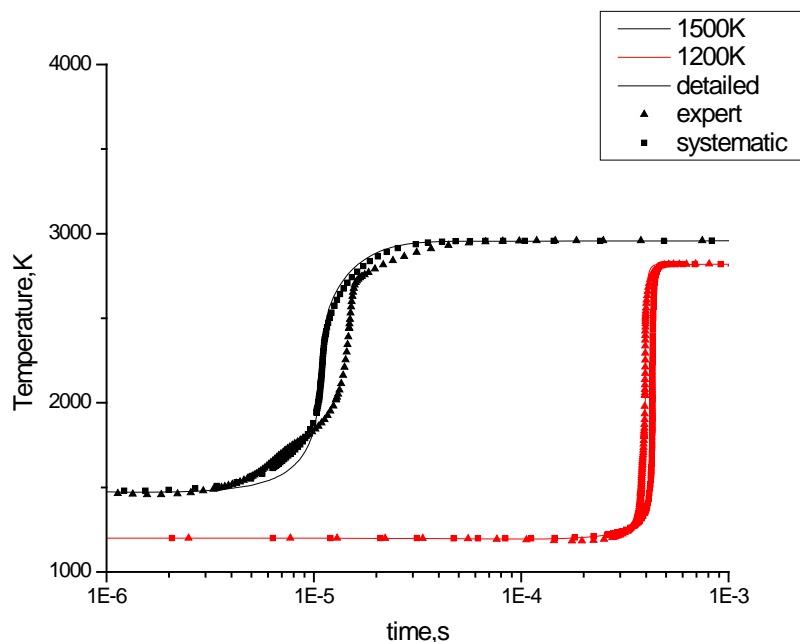
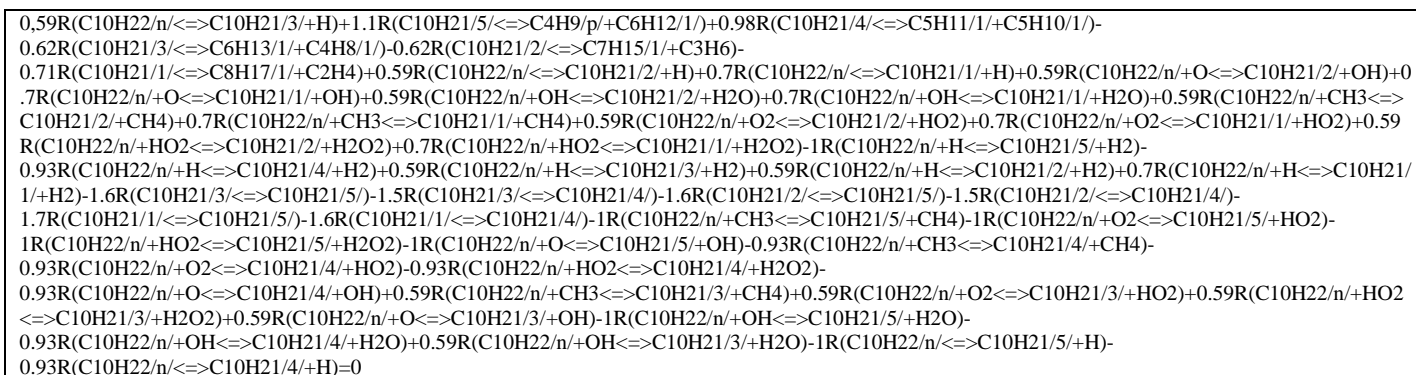


Рисунок 7. Зависимость температуры от времени в реакции стехиометрического горения суррогата в воздухе с начальными температурами 1200K и 1500K при давлении 10 атмосфер

Таблица 2

Пример уравнений состояния, полученных с помощью CSP при различных условиях  $T=1400$ ,  $p=10$ ,  $\phi=1$ , detailed mech,  $\tau=1.01e-6$



<p>-1.1R(C10H21/5/=&gt;C4H9/p/+C6H12/1/)+1.1R(C10H21/4/=&gt;C5H11/1/+C5H10/1/)-0.12R(C5H10/1/+OH=&gt;C4H9/p/+CH2O)-0.12R(C5H10/1/+O=&gt;C4H9/p/+HCO)+0.12R(C6H12/1/+O=&gt;C5H11/1/+HCO)+0.12R(C6H12/1/+OH=&gt;C5H11/1/+CH2O)+0.97R(C10H22/n/+H=&gt;C10H21/5/+H2)-1R(C10H22/n/+H=&gt;C10H21/4/+H2)+0.95R(C10H21/3/=&gt;C10H21/5/)-1R(C10H21/3/=&gt;C10H21/4/)+0.95R(C10H21/2/=&gt;C10H21/5/)-1R(C10H21/2/=&gt;C10H21/4/)+0.94R(C10H21/1/=&gt;C10H21/5/)-1R(C10H21/1/=&gt;C10H21/4/)+0.97R(C10H22/n/+CH3=&gt;C10H21/5/+CH4)+0.97R(C10H22/n/+O2=&gt;C10H21/5/+HO2)+0.97R(C10H22/n/+HO2=&gt;C10H21/5/+H2O2)+0.97R(C10H22/n/+O=&gt;C10H21/5/+OH)-1R(C10H22/n/+CH3=&gt;C10H21/4/+CH4)-1R(C10H22/n/+O2=&gt;C10H21/4/+HO2)-1R(C10H22/n/+HO2=&gt;C10H21/4/+H2O2)-1R(C10H22/n/+O=&gt;C10H21/4/+OH)+0.97R(C10H22/n/+OH=&gt;C10H21/5/+H2O)-1R(C10H22/n/+OH=&gt;C10H21/4/+H2O)+0.97R(C10H22/n/=&gt;C10H21/5/+H)-1R(C10H22/n/=&gt;C10H21/4/+H)=0</p>
<p>-0.5R(C10H22/n/=&gt;C10H21/3/+H)+0.56R(C10H21/3/=&gt;C6H13/1/+C4H8/1/)+0.57R(C10H21/2/=&gt;C7H15/1/+C3H6)-1R(C10H21/1/=&gt;C8H17/1/+C2H4)-0.51R(C10H22/n/=&gt;C10H21/2/+H)+1R(C10H22/n/=&gt;C10H21/1/+H)-0.51R(C10H22/n/+O=&gt;C10H21/2/+OH)+1R(C10H22/n/+O=&gt;C10H21/1/+OH)-0.51R(C10H22/n/+OH=&gt;C10H21/2/+H2O)+1R(C10H22/n/+OH=&gt;C10H21/1/+H2O)-0.51R(C10H22/n/+CH3=&gt;C10H21/2/+CH4)+1R(C10H22/n/+CH3=&gt;C10H21/1/+CH4)-0.51R(C10H22/n/+O2=&gt;C10H21/2/+HO2)+1R(C10H22/n/+O2=&gt;C10H21/1/+HO2)-0.51R(C10H22/n/+HO2=&gt;C10H21/2/+H2O2)+1R(C10H22/n/+HO2=&gt;C10H21/1/+H2O2)-0.5R(C10H22/n/+H=&gt;C10H21/3/+H2)-0.51R(C10H22/n/+H=&gt;C10H21/2/+H2)+1R(C10H22/n/+H=&gt;C10H21/1/+H2)+0.49R(C10H21/3/=&gt;C10H21/5/)+0.49R(C10H21/3/=&gt;C10H21/4/)+0.5R(C10H21/2/=&gt;C10H21/5/)+0.5R(C10H21/2/=&gt;C10H21/4/)-1R(C10H21/1/=&gt;C10H21/5/)-1R(C10H21/1/=&gt;C10H21/4/)-0.5R(C10H22/n/+CH3=&gt;C10H21/3/+CH4)-0.5R(C10H22/n/+O2=&gt;C10H21/3/+HO2)-0.5R(C10H22/n/+HO2=&gt;C10H21/3/+H2O2)-0.5R(C10H22/n/+O=&gt;C10H21/3/+OH)-0.5R(C10H22/n/+OH=&gt;C10H21/3/+H2O)=0</p>
<p>1R(C10H22/n/=&gt;C10H21/3/+H)-1.1R(C10H21/3/=&gt;C6H13/1/+C4H8/1/)+1.1R(C10H21/2/=&gt;C7H15/1/+C3H6)-0.99R(C10H22/n/=&gt;C10H21/2/+H)-0.99R(C10H22/n/+O=&gt;C10H21/2/+OH)-0.99R(C10H22/n/+OH=&gt;C10H21/2/+H2O)-0.99R(C10H22/n/+CH3=&gt;C10H21/2/+CH4)-0.99R(C10H22/n/+O2=&gt;C10H21/2/+HO2)-0.99R(C10H22/n/+HO2=&gt;C10H21/2/+H2O2)+1R(C10H22/n/+H=&gt;C10H21/3/+H2)-0.99R(C10H22/n/+H=&gt;C10H21/2/+H2)-1R(C10H21/3/=&gt;C10H21/5/)-1R(C10H21/3/=&gt;C10H21/4/)+0.99R(C10H21/2/=&gt;C10H21/5/)+0.99R(C10H21/2/=&gt;C10H21/4/)+1R(C10H22/n/+CH3=&gt;C10H21/3/+CH4)+1R(C10H22/n/+O2=&gt;C10H21/3/+HO2)+1R(C10H22/n/+HO2=&gt;C10H21/3/+H2O2)+1R(C10H22/n/+O=&gt;C10H21/3/+OH)+1R(C10H22/n/+OH=&gt;C10H21/3/+H2O)=0</p>
<p>-0.11R(C10H21/5/=&gt;C4H9/p/+C6H12/1/)+1R(C10H21/3/=&gt;C6H13/1/+C4H8/1/)-0.1R(C6H12/3/+OH=&gt;C4H9/p/+CH3CHO)-1.1R(C6H13/1/=&gt;C6H13/3/)-1.9R(C6H13/1/=&gt;C6H13/2/)+0.95R(C6H13/2/=&gt;C6H12/2/+H)+0.93R(C6H13/2/=&gt;C6H12/1/+H)+1.1R(C6H13/2/=&gt;C3H6+C3H7/n/)-1R(C6H13/1/=&gt;C6H12/1/+H)-1.2R(C6H13/1/=&gt;C2H4+C4H9/p/)-0.94R(C6H14/n/+O2=&gt;C6H13/2/+HO2)+1R(C6H14/n/+O2=&gt;C6H13/1/+HO2)-0.94R(C6H14/n/+HO2=&gt;C6H13/2/+H2O2)+1R(C6H14/n/+HO2=&gt;C6H13/1/+H2O2)-0.94R(C6H14/n/+CH3=&gt;C6H13/2/+CH4)+1R(C6H14/n/+CH3=&gt;C6H13/1/+CH4)-0.94R(C6H14/n/+OH=&gt;C6H13/2/+H2O)+1R(C6H14/n/+OH=&gt;C6H13/1/+H2O)-0.94R(C6H14/n/+O=&gt;C6H13/2/+OH)+1R(C6H14/n/+O=&gt;C6H13/1/+OH)-0.94R(C6H14/n/+H=&gt;C6H13/2/+H2)+1R(C6H14/n/+H=&gt;C6H13/1/+H2)+0.92R(C8H17/1/=&gt;C6H13/1/+C2H4)-0.16R(C3H6+H=&gt;C2H4+CH3)-0.1R(C3H6+C2H5=&gt;C3H5/a/+C2H6)-0.16R(C3H7/n/=&gt;CH3+C2H4)-0.11R(C5H10/1/+OH=&gt;C4H9/p/+CH2O)-0.11R(C5H10/1/+O=&gt;C4H9/p/+HCO)+0.9R(C10H22/n/=&gt;C6H13/1/+C4H9/p/)+0.11R(C4H9/p/+O2=&gt;C4H8/1/+HO2)+0.11R(C4H9/p/=&gt;C4H8/1/+H)-0.1R(C7H14/1/=&gt;C4H9/p/+C3H5/a/)+1R(C7H14/1/+OH=&gt;CH2O+C6H13/1/)+1R(C8H16+OH=&gt;C6H13/1/+CH3CHO)+1R(C8H16+O=&gt;C6H13/1/+CH2CHO)-0.94R(C6H14/n/=&gt;C6H13/2/+H)+1R(C6H14/n/=&gt;C6H13/1/+H)+0.17R(C6H14/n/=&gt;C3H7/n/+C3H7/n/)-0.1R(C8H16=&gt;C4H9/p/+C4H7)-0.11R(C6H12/2/+O=&gt;C4H9/p/+CH3CO)-0.11R(C6H12/2/+OH=&gt;C4H9/p/+CH3CHO)=0</p>

#### 4.1 Механизм газификации тара

Процедура систематического упрощения была применена к кинетическому механизму, разработанному для описания процесса газификации газовых продуктов реакции деволатилизации угля. Этот механизм состоит из 879 обратимых реакций для 177 веществ. В результате упрощения было получено 278 необратимые (что эквивалентно 139 обратимой) реакции для 83 вещества. Критерием правильности для упрощенного механизма было правильное описание конечных концентраций продуктов с точностью 10% и полного времени процесса (момента, когда концентрации CO и H<sub>2</sub> выходят на стационар) с точностью 10%. Моделируемый механизм процесс заключается в следующем.

Уголь это твердое топливо, его горение сопровождается выделением большого количества сажи, загрязняющей окружающую среду. Вместо простого сжигания угля, известного еще с позпрошлого века, в наши дни используется другая технология – газификация. Она заключается в преобразовании твердого угля в синтез газ – газовое топливо, в основном состоящее из CO и H<sub>2</sub>. Таким образом, химическая энергия, запасенная за миллионы лет в органическом топливе - угле, преобразуется (с потерями, конечно) в химическую энергию синтез газа – более удобного вида топлива. Преобразование угля в синтез газ происходит при реакции с кислородом и водой при высокой температуре (~1200K) и давлении (~10-30 атм.) в специальных устройствах – газификаторах. Предварительно (в промышленных установках прямо в газификаторе) уголь подвергают процессу деволатилизации. Он заключается в быстром (за



время порядка  $10^{-8} - 10^{-6}$  с) нагревании частиц угля. При этом происходит испарение внутренней влаги из частицы угля и получившийся пар, стремясь из частицы наружу, создает в ней поры, увеличивая, таким образом, эффективную поверхность частицы в сотни раз. Благодаря этому скорость последующей газификации сильно ускоряется, так как этот процесс происходит на поверхности, и его скорость нелинейно зависит от величины ее площади. Получается пористая частица – чар, и окружающий ее газ, в котором содержатся углеводороды, образовавшиеся при деволатилизации - тар. При газификации происходит реакция с водой и кислородом на поверхности чара, дающая основной вклад в образование синтез газа. Дополнительным процессом (из-за существенно меньшей углеродной массы) является образование синтез газа из тара, который и моделируется этим механизмом. В промышленных установках характерное время протекания процесса газификации имеет порядок секунд (высота газификатора составляет примерно равна высоте девятиэтажного дома, газификация происходит за время падения частиц угля с потолка на дно.) В данной модели предполагается, что основным продуктом деволатилизации является двухколечное ароматическое соединение диметилнафталин. Большую часть атмосферы, окружающей частицу угля составляет вода (~50%) и в ходе газовой реакции она практически не расходуется. В целом же состав атмосферы таков:

3.68% CO;

2.94% CH<sub>4</sub>;

57.2% H<sub>2</sub>O;

1.77% CO<sub>2</sub>;

1.52% C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>;

29.4% O<sub>2</sub>;

1.77% N<sub>2</sub>;

1.7% dimethylnaphtalene(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

Графики, показывающие сравнение реакции описываемой детальным и упрощенным механизмом представлены на рисунке 8. Большое количество CO<sub>2</sub> на выходе вызвано большим количеством O<sub>2</sub> на входе. Большое количество веществ в упрощенной схеме (83) вызвано длинной цепочкой разложения диметилнафталина (вещество C<sub>12</sub>) на короткие углеводороды (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), которые затем преобразуются в конечные продукты (CO, CO<sub>2</sub>).

Важнейшим масштабом времени в этом химическом процессе является время конверсии, то есть момент, когда концентрации продуктов становятся стационарными. Это время определяется скоростью реакции промежуточных продуктов с водой. Как видно на представленных графиках, этот момент времени описывается упрощенным механизмом в пределах установленной погрешности.

Из-за наличия одной необратимых реакций среди элементарных стадий детального механизма, все обратимые реакции были разбиты на пары необратимых для того, чтобы рассматривать все реакции равноправно. Раздельное рассмотрение прямых и обратных реакций может приводить к ситуации, когда одна из них исключается, а вторая нет. Опасность такой ситуации заключается в том, что это приводит к смещению термодинамического равновесия в этой отдельно взятой элементарной стадии. Поэтому при дальнейшем упрощении механизма до количества реакций менее 278 этот эффект начинал значительно влиять и смещать термодинамическое равновесие продуктов процесса в целом. Несмотря на значительное

упрощение механизма, которого удастся достичь таким образом, рассмотрение прямых и обратных процессов по отдельности может приводить к существенным погрешностям в конечных концентрациях продуктов, поэтому этот подход следует применять с большой осторожностью.

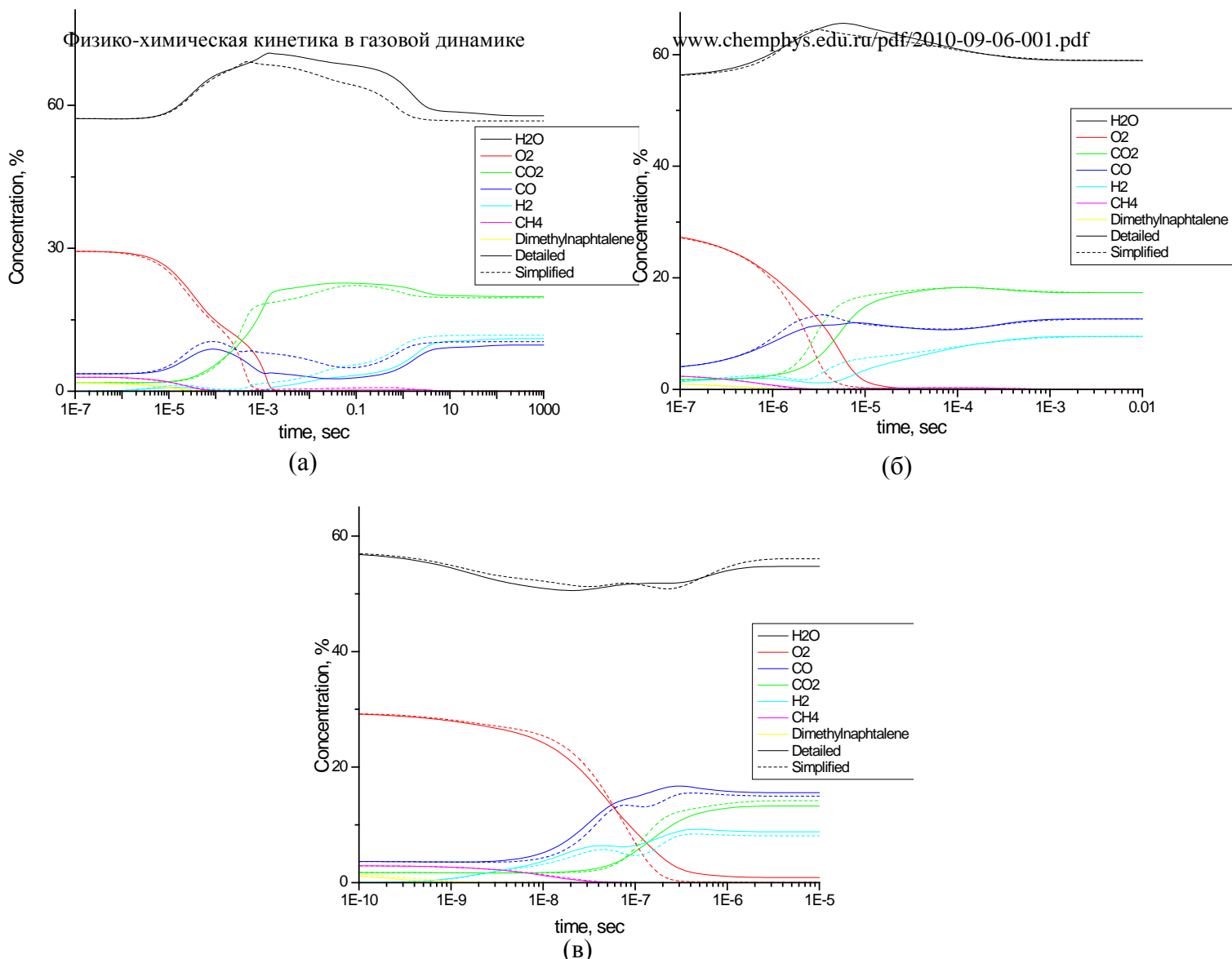


Рисунок 8. Профили концентраций продуктов и реагентов в реакции газификации тара и изотермических условиях при температурах (а)1500К, (б)2000К, (в)3000К

## 5 Выводы

В результате работы, представленной в данной статье, была разработана систематическая процедура, комбинирующая известные математические алгоритмы упрощения. Она заключается в последовательном применении алгоритмов DRG, CSP и DSA. Таким образом, создана программируемая процедура исключения веществ и реакций из детального механизма и получения упрощенного кинетического механизма. Эта процедура была применена для упрощения механизмов газификации тара и горения суррогата керосина. Оказалось, что с ее помощью можно упростить механизм намного быстрее и не менее качественно, чем с помощью экспертного анализа. Также в результате этой работы стало ясно, что раздельное рассмотрение прямых и обратных реакций при использовании математических алгоритмов упрощения может привести к погрешностям в конечных концентрациях веществ, что может ограничить возможности упрощения механизма.

Работа выполнена при поддержке РФФИ - проект № 09-03-12323-офи\_м.

## Литература

1. Mauro Valorani, Francesco Creta. A CSP-based skeletal mechanism generation procedure: auto-ignition and premixed laminar flames in n-heptane/air mixtures, European Conference on Computational Fluid Dynamics ECCOMAS CFD 2006
2. Mauro Valorani, Francesco Creta. An automatic procedure for the simplification of chemical kinetic mechanisms based on CSP // Combustion and Flame Vol.146, 2006, pp. 29–51
3. S. H. Lam, D.A. Goussis The CSP Method for Simplifying Kinetics // International Journal of Chemical Kinetics Vol.26, 1994, pp. 461-486
4. Perrine Pepiot, Heinz Pitsch. Systematic Reduction of Large Chemical Mechanisms. 4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, Philadelphia, PA, 2005
5. Nancy J. Brown, Guoping Li, Mechanism Reduction Via Principal Component Analysis // Int J Chem Kinet Vol.29, 1997, pp. 393–414.
6. S. Vajda, T. Turanui, Principal Component Analysis of Kinetic Models // Int J Chem Kinet Vol. 17, 1985, pp. 55-81.
7. A. G. Xia, D. V. Michelangeli. 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., Vol. 9, 2009, pp. 4341–4362.
8. J.-Y. Chen. Development of Reduced Mechanisms for Numerical Modelling of Turbulent Combustion. Workshop on Numerical Aspects of Reduction in Chemical Kinetics, CERMICS-ENPC, Cite Descartes – Champus sur Marne, France, September 2, 1997
9. Yu Shi, Hai-Wen Ge. Automatic Chemistry Mechanism Reduction of Hydrocarbon Fuels for HCCI Engines Based on DRGEP and PCA Methods with Error Control // Energy Fuels, Vol. 24, 2010, pp. 1646-1654.
10. Wenting Sun, Zheng Chen. A Path Flux Analysis Method for the Reduction of Detailed Chemical Kinetic Mechanisms . Available online <http://engine.princeton.edu/Publications/A%20PFA%20Method%20for%20the%20Reduction%20of%20Detailed%20Chemical%20Kinetic%20Mechanisms.pdf>
11. Xiaolong Gou, Wenting Sun. A dynamic multi-timescale method for combustion modeling with detailed and reduced chemical kinetic mechanisms // Comb. And Flame Vol. 157, 2010, pp. 1111-1121.
12. M.I. Strelkova, A.A. Safonov. Detailed and Reduced Mechanisms of Jet Combustion at High Temperatures // Comb Science and Technology, Vol. 180, 2008, pp. 1788-1802.

13. A. Massias, D. Diamantis. An Algorithm for the Construction of Global Reduced Mechanisms With CSP Data. // Comb. And Flame, Vol 117, 1999, pp. 685-708.
14. Tianfeng Lu, Yiguang Lu. Complex CSP for Chemistry Reduction and Analysis. // Comb. and Flame Vol. 126, 2001. pp.1445-1455
15. D.A. Goussis. On the Construction and Use of Reduced Chemical Kinetic Mechanisms Produced on the Basis of Given Algebraic Relations. // Journal of Computational Physics, Vol. 128, 1996, pp. 261-273.
16. Andrei Kazakov, Marcos Chaos. Computational Singular Perturbation Analysis of Two-Stage Ignition of Large Hydrocarbons. // J. Phys. Chem Vol 110, 2006, pp. 7003-7009.
17. Jeffrey A. Shorter, Precila C. Ip. An Efficient Chemical Kinetics Solver Using High Dimensional Model representation. // J. Phys Chem V. 103, 1999, pp. 7192-7198
18. Nicholas J. Glassmaker. Intrinsic Low-Dimensional Manifold Method for Rational Simplification of Chemical Kinetics, 1999. Available online <http://www.nd.edu/~powers/nick.glassmaker.pdf>
19. Robert P. Dickinson and Robert J. Gelinas. Sensitivity Analysis of Ordinary Differential Equation Systems – A Direct Method. // Journal of Computational Physics, Vol. 21, 1976, pp. 123-143
20. S.B. Pope. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using *in situ* adaptive tabulation
21. L.E. Whitehouse, A.S. Tomlin. Systematic reduction of complex tropospheric chemical mechanisms, Part II: Lumping using a time-scale based approach. // Atmospheric Chemistry and Physics, Vol. 4, 2004, pp. 2057-2081

Статья поступила в редакцию 3 июня 2010 г.