

## В СРЕДНЕВОЛЖСКОМ МАТЕМАТИЧЕСКОМ ОБЩЕСТВЕ

УДК 517.9

**Исследование чувствительности результатов кинетического моделирования к константам скорости стадий реакции**© Н. М. Байназарова<sup>1</sup>, Л. Ф. Нурисламова<sup>2</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>3</sup>

**Аннотация.** При математическом моделировании химического процесса первоочередным шагом является анализ чувствительности кинетических кривых к константам скорости стадий. Анализ чувствительности позволяет выделить важные, определяющие стадии реакции, а также редуцировать детальные кинетические схемы. В работе представлены результаты локального и глобального анализа чувствительности применительно к реакции окисления формальдегида.

**Ключевые слова:** кинетическая модель, реакция окисления формальдегида, анализ чувствительности, редуцирование механизма

**1. Введение**

Даже сравнительно простые химические процессы состоят из многих стадий и содержат большое количество промежуточных веществ. При моделировании такого процесса можно столкнуться со следующими проблемами. Во-первых, моделируемая задача, представляющая собой систему дифференциальных уравнений, может быть трудноразрешимой из-за высокой размерности системы (десятки, как правило, нелинейных уравнений) и из-за высокой или сверхвысокой жесткости задачи, обусловленная наличием быстро и медленно меняющихся фазовых переменных (поскольку различные стадии реакций протекают со скоростями, отличающимися на несколько порядков). Во-вторых, модель, как правило, содержит большое количество неопределенных (а иногда и неизвестных) кинетических параметров. Кроме того, с целью понимания поведения реакции, как правило, предпочтительны более простые модели, которые содержат ключевые стадии и вещества реакции [1]. По этим причинам, упрощение математической модели (уменьшения числа уравнений и, вместе с этим, числа параметров, определяющих поведение системы) и сокращение числа стадий является центральной проблемой в исследовании сложных реакций [2, 3, 4].

За последнее десятилетие предложено большое количество методов, нацеленных на сокращение механизмов реакций [5, 6]. В настоящей работе мы используем методы анализа чувствительности, связанные с анализом зависимостей между входными и выходными параметрами численных моделей [2, 7]. Анализ чувствительности численных моделей получил в последние годы большое распространение, что связано с развитием вычислительной

<sup>1</sup> Магистрант первого года обучения, Башкирский государственный университет, г. Уфа; nurzilyasha@mail.ru.

<sup>2</sup> Аспирант кафедры математического моделирования, Институт нефтехимии и катализа, г. Уфа; Nurislamova\_LF@mail.ru.

<sup>3</sup> Старший научный сотрудник лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа, г. Уфа; IrekMars@mail.ru.

техники и компьютерного моделирования. Эти методы активно применяются при решении многих прикладных задач в сфере кинетики, экономики и в других областях (в большей степени в зарубежных работах) [8, 9].

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 оказывает незначительные влияния на решение [4], а также дает дополнительную информацию о модели, которая может использоваться для ее эффективной верификации. Существуют глобальные и локальные методы анализа зависимости решения системы кинетических уравнений от констант скоростей реакции [8]. Локальный анализ изучает влияние локальных возмущений значений входных параметров модели вокруг одного начального значения на результат моделирования. 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 [10].

Объект исследования данной работы – реакция окисления формальдегида, детальный механизм которой включает в себя 25 стадий и 15 веществ. Целью работы является получение редуцированного механизма данной реакции, который описывает такое же поведение основных веществ реакции, как и детальный, но имеет значительно меньше реакций и веществ, причем все реакции элементарные. Редуцированный механизм будет получен применением двух методов анализа чувствительности: локального и глобального. Результаты локального анализа чувствительностей будут сравнены с данными, полученными программой Kintecus [11], которая применяется для моделирования различных химических процессов.

## 2. Локальный анализ чувствительности

Уравнения химической кинетики представляют собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений и в общем виде могут быть записаны следующим образом [12]:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{k}), \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0, t \in [0, t_k], \quad (2.1)$$

где  $\mathbf{x}, \mathbf{x}_0$  – векторы текущих и начальных концентраций реагентов,  $\mathbf{f}$  – вектор-функция кинетических зависимостей,  $\mathbf{k}$  – вектор констант скоростей.

Продифференцировав ОДУ (2.1) по параметрам модели  $k_j$ , получаем систему уравнений:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial x_j}{\partial k_i} = \frac{\partial f_j}{\partial k_i} + \sum_{l=1}^N \frac{\partial f_j}{\partial x_l} \frac{\partial x_l}{\partial k_i}. \quad (2.2)$$

В (2.2)  $\frac{\partial x_j}{\partial k_i}$  – локальные коэффициенты чувствительности концентрации  $x_j$  к параметрам  $k_i$  в момент времени  $t$ ,  $i = 1, \dots, N$ ,  $j = 1, \dots, M$ ,  $M$  – количество веществ,  $N$  – количество стадий [4]. Системы уравнений (2.1) и (2.2) следует решать совместно при начальных условиях:

$$x_j(0) = x_j^0, \frac{\partial x_j}{\partial k_i}(0) = 0. \quad (2.3)$$

Для вычисления локальных коэффициентов чувствительности были вычислены частные производные первого порядка для всех веществ по всем константам.

В литературе подробно изучены критерии чувствительности решений системы уравнений химической кинетики (2.1) к изменению входящих в них констант скоростей реакции [4]. Значения критериев чувствительности могут быть положительными, отрицательными и обращаться в нуль. Положительное (отрицательное) значение критерия чувствительности в момент времени  $t$  означает, что при принятых значениях констант увеличение (уменьшение) данной константы скорости приводит к возрастанию (уменьшению) значения концентрации  $x_j$  вещества в данный момент времени. Очевидно, равенство значения критерия нулю означает, что в данной временной точке малое изменение константы  $k_i$  не приводит к какому-либо изменению  $x_j$ . В данной работе в качестве критерия использовались нормированные коэффициенты чувствительности:

$$S_{ij}^{loc} = \frac{k_i \partial x_j(t, k)}{x_j(t, k) \partial k_i} = \frac{\partial \ln x_j(t, k)}{\partial \ln k_i}, \quad (2.4)$$

которые позволяют оценить влияние изменения каждой из констант  $k_i$  на любую из концентраций  $x_j$  для любого момента времени  $t$ , и оценить влияние какой-либо одной из констант на все (или часть) концентраций для любого момента времени.

### 3. Глобальный анализ чувствительности

Для вычисления глобальных коэффициентов чувствительности был выбран метод, предложенный Соболев И.М. [13], который основан на декомпозиции дисперсий. Он подходит для изучения нелинейных и немонотонных функций.

Предположим, что исследуемая математическая модель описывается функцией

$$y = f(\mathbf{x}) = f(x_1, \dots, x_n), \quad (3.1)$$

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  $n$ -мерном 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:

$$f(x_1, \dots, x_n) = f_0 + \sum_{i=1}^n f_i(x_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n f_{ij}(x_i, x_j) + \dots + f_{1, \dots, n}(x_1, \dots, x_n). \quad (3.2)$$

Глобальными показателями чувствительности называются отношения дисперсий:

$$S_{i_1, \dots, i_s} = \frac{D_{i_1, \dots, i_s}}{D}. \quad (3.3)$$

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

$$\sum_{s=1}^n \sum_{i_1 < \dots < i_s} S_{i_1, \dots, i_s} = 1. \quad (3.4)$$

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

В прикладных задачах чаще всего используют коэффициенты чувствительности первого порядка  $S_i$ . Коэффициент первого порядка  $S_i = \frac{D_i}{D}$  характеризует вклад дисперсии индивидуального параметра  $x_i$  к полной дисперсии функции  $f(\mathbf{x})$ . Чем большее значение имеет коэффициент  $S_i$ , тем сильнее влияние переменной  $x_i$  на значение функции  $f(\mathbf{x})$ . Для полного учета влияния переменной  $x_i$  используют полные глобальные показатели чувствительности  $S_i^{tot}$ . Полные показатели чувствительности позволяет оценить влияние одного параметра на дисперсию выходного параметра модели, а также воздействие всех других возможных комбинаций параметров. Например, если модель зависит от трех параметров, полный глобальный показатель чувствительности для переменной  $x_1$  определяется как:

$$S_1^{tot} = S_1 + S_{12} + S_{13} + S_{123}. \quad (3.5)$$

Также расчет данного показателя может быть основан на вычислении дисперсии  $D_{-i}$ , полученной в результате изменения всех параметров, за исключением  $x_i$  параметра:

$$S_i^{tot} = S_i + \sum_{j \neq i} S_{ij} + \dots = \frac{D - D_{-i}}{D}. \quad (3.6)$$

Для расчета всех дисперсий используется метод Монте-Карло. 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 требующий явного нахождения членов разложения функции (3.2). Также не требуется информация о статистическом распределении каждого входного фактора модели. Однако данный метод является вычислительно затратным, требует большого числа запусков модели.

#### 4. Детальный механизм 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 таблице 1. В основу расчетов была положена схема реакции, приведенная в Kintecus V 5.20 [11].

На основе закона действующих масс с учетом матрицы стехиометрических коэффициентов составлена математическая модель в виде системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений [12, 15]:

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} &= F_i = \sum_{j=1}^N S_{ij} \cdot w_j, \quad i = 1, \dots, M \\ w_j &= k_j \prod_{i=1}^M (x_i)^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \prod_{i=1}^M (x_i)^{\beta_{ij}}, \\ x_i(0) &= x_i^0, \end{aligned} \quad (4.1)$$

где  $x_i$  – концентрации веществ, участвующих в реакции;  $M$  – количество веществ;  $N$  – количество стадий;  $S_{ij}$  – стехиометрическая матрица;  $w_j$  – скорость  $j$ -ой стадии;  $k_j, k_{-j}$  – константы скорости прямой и обратной реакции, соответственно;  $\alpha_{ij}$  – отрицательные элементы  $S_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$  – положительные элементы  $S_{ij}$ .

Таблица 1: Схема химических превращений и константы скоростей реакций

№	Стадия	$k_i$	№	Стадия	$k_i$
1	$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$	$6.02 \cdot 10^{10}$	14	$HO_2 + M \rightarrow H + O_2 + M$	$2.83 \cdot 10^5$
2	$HO_2 + CH_2O \rightarrow H_2O_2 + HCO$	$3.43 \cdot 10^{10}$	15	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$1.82 \cdot 10^{11}$
3	$H_2O_2 + M \rightarrow 2OH + M$	$4.01 \cdot 10^6$	16	$O + CH_2O \rightarrow OH + HCO$	$6.02 \cdot 10^{13}$
4	$OH + CH_2O \rightarrow H_2O + HCO$	$9.64 \cdot 10^{13}$	17	$H + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2$	$7.83 \cdot 10^{11}$
5	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$3.07 \cdot 10^{12}$	18	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$	$3.55 \cdot 10^{12}$
6	$H_2O_2 \rightarrow H_2O_2^-$	$1.05 \cdot 10^2$	19	$O + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$6.02 \cdot 10^{10}$
7	$HO_2 \rightarrow HO_2^-$	$1.05 \cdot 10^1$	20	$HCO \rightarrow H + CO$	$4.60 \cdot 10^{-12}$
8	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$1.81 \cdot 10^{12}$	21	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$6.02 \cdot 10^{12}$
9	$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	$1.99 \cdot 10^{11}$	22	$CH_2O + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$	$1.75 \cdot 10^4$
10	$HO_2 + CO \rightarrow CO_2 + OH$	$7.23 \cdot 10^8$	23	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	$3.01 \cdot 10^{12}$
11	$H + CH_2O \rightarrow H_2 + HCO$	$1.63 \cdot 10^{12}$	24	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	$3.01 \cdot 10^{13}$
12	$H + O_2 \rightarrow OH + O$	$3.32 \cdot 10^{10}$	25	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$2.71 \cdot 10^{13}$
13	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$3.63 \cdot 10^{15}$			

Начальные концентрации в моль/см<sup>3</sup>:  $CH_2O - 1.124 \cdot 10^{-7}$ ,  $O_2 = 2.109 \cdot 10^{-6}$ ,  $CO - 4.699 \cdot 10^{-6}$ ,  $M - 1.1772 \cdot 10^{-5}$ , остальные начальные концентрации равны нулю.

## 5. Результаты расчетов и обсуждение

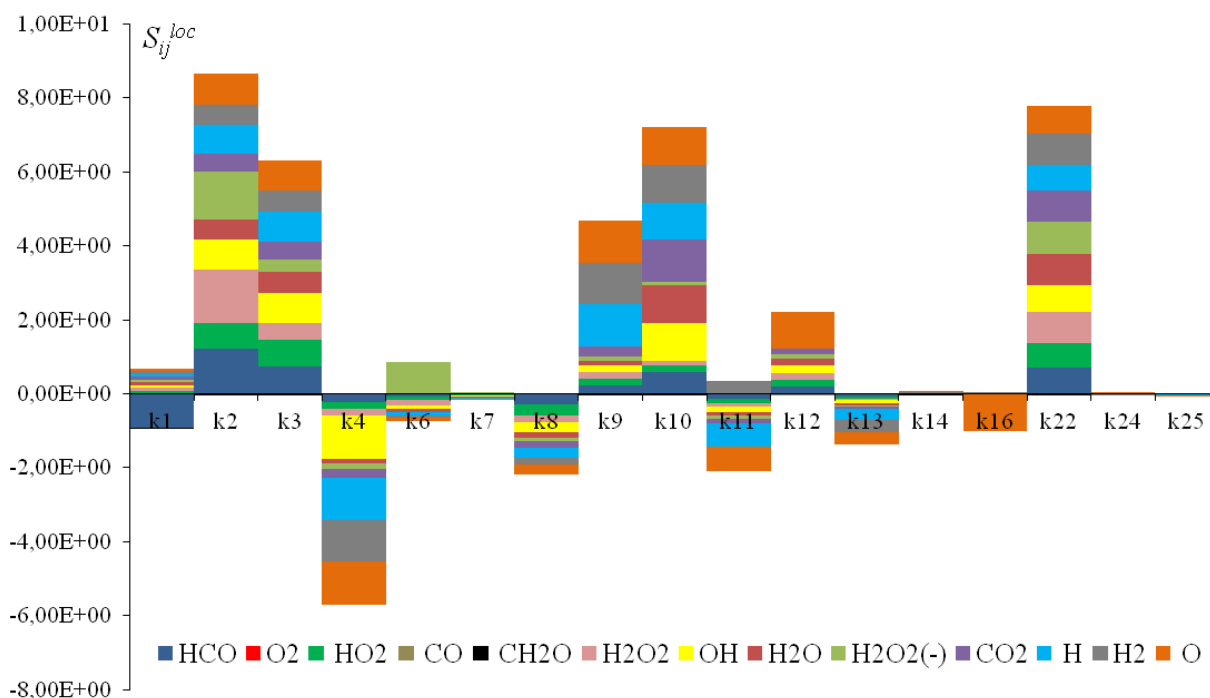
Для проведения локального и глобального анализа чувствительности была реализована программа в среде Visual Studio [16, 17]. Для решения прямой кинетической задачи была выбрана библиотека программ-решателей систем ОДУ на языке Си SADEL [18, 19], задаваемая точность вычислений –  $10^{-9}$ .

В таблице 2 представлены нормированные коэффициенты чувствительности для веществ  $HO_2$  и  $O$  в момент времени 0.005 сек. Полученные результаты анализа чувствительности хорошо согласуются с данными, полученными по расчетам Kintecus, максимальная относительная погрешность составляет 0.34%.

На 5.1 представлена гистограмма с накоплением нормированных локальных коэффициентов чувствительностей. Приведены данные по константам, для которых значения нормированного коэффициента чувствительности составляло не менее 0.01 (наиболее влияющие стадии процесса). На основании локального анализа из модели были исключены 5, 15, 17-21, 23 стадии.

Таблица 2: Локальные коэффициенты чувствительности реакции окисления формальдегида

	$\partial \ln[HO_2]/\partial \ln k_i$		$\partial \ln[O]/\partial \ln k_i$	
	<i>Kintecus</i>	Наш расчет	<i>Kintecus</i>	Наш расчет
$k_1$	$7.49E - 02$	$7.23E - 02$	$7.89E - 02$	$7.94E - 02$
$k_2$	$6.83E - 01$	$6.68E - 01$	$8.28E - 01$	$8.09E - 01$
$k_3$	$7.01E - 01$	$6.99E - 01$	$8.36E - 01$	$8.33E - 01$
$k_4$	$-2.10E - 01$	$-2.09E - 01$	$-1.16E + 00$	$-1.16E + 00$
$k_5$	$-4.23E - 05$	$-4.22E - 05$	$-2.06E - 04$	$-2.05E - 04$
$k_6$	$-7.31E - 02$	$-7.30E - 02$	$-8.91E - 02$	$-8.89E - 02$
$k_7$	$-1.88E - 02$	$-1.88E - 02$	$-1.93E - 02$	$-1.93E - 02$
$k_8$	$-3.05E - 01$	$-3.05E - 01$	$-2.95E - 01$	$-2.96E - 01$
$k_9$	$2.10E - 01$	$1.75E - 01$	$1.16E + 00$	$1.12E + 00$
$k_{10}$	$1.64E - 01$	$1.64E - 01$	$1.03E + 00$	$1.03E + 00$
...	...	...	...	...
$k_{20}$	$6.71E - 14$	$2.06E - 16$	$1.48E - 11$	$1.10E - 15$
$k_{21}$	$1.68E - 05$	$1.68E - 05$	$1.97E - 04$	$1.97E - 04$
$k_{22}$	$6.86E - 01$	$6.86E - 01$	$7.42E - 01$	$7.42E - 01$
$k_{23}$	$-8.48E - 05$	$-8.45E - 05$	$-8.06E - 04$	$-8.02E - 04$
$k_{24}$	$-9.27E - 04$	$-9.25E - 04$	$3.11E - 02$	$3.10E - 02$
$k_{25}$	$-5.30E - 03$	$-5.29E - 03$	$-1.29E - 02$	$-1.29E - 02$



Р и с у н о к 5.1

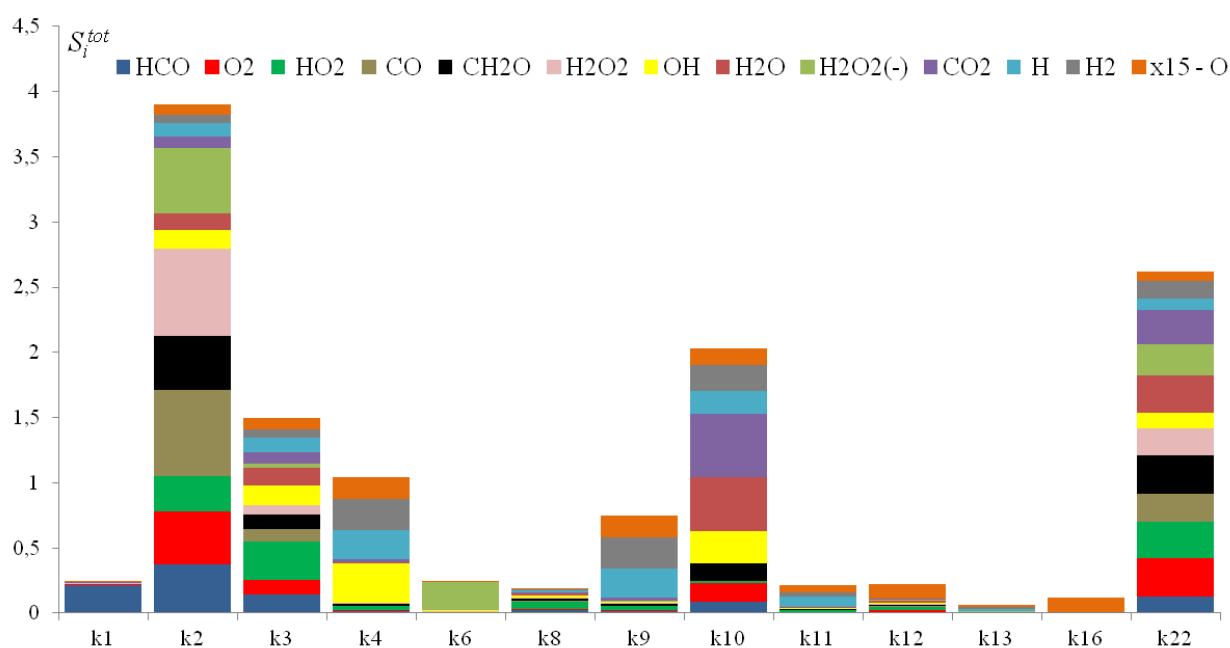
Нормированные локальные коэффициенты чувствительности в момент времени 0.005 сек

Результаты, относящиеся к локальным критериям чувствительности, справедливы для

бесконечно малых изменений констант  $k_i$ . В случае нелинейности модели и при наличии неопределенности во входных данных желательно в дополнение проводить глобальный анализ чувствительности [20].

В нашей работе для ранжирования влияния всех констант скоростей стадий на изменение расчетных концентрации вещества использовались полные глобальные показатели чувствительности  $S_i^{tot}$  [21]. Интегралы высокой кратности для расчета показателей чувствительности мы вычисляли методом Монте-Карло в узлах интегрирования, генерируемых в  $n$ -мерном единичном кубе ( $n = 2^{12}$ ). Мы предполагали, что константы скорости являются независимыми друг от друга. Поскольку отсутствовала информация об распределении входных параметров, значения параметров для вычисления коэффициентов чувствительности отбирались из равномерного распределения. Для равномерного распределения возможных значений констант скоростей использовались точки ЛП  $\tau$ -последовательности, предложенные Соболев И.М [22].

Для схемы, приведенной в таблице 1, мы провели глобальный анализ чувствительности расчетных значений концентраций веществ на вариацию констант скоростей стадий. Константа каждой стадии варьировалась в пределах 3% от своего значения. На 5.2 приведены результаты для момента времени  $t = 0.005$  сек, приведены только те стадии, для которых значения коэффициентов чувствительности составляло не менее 0.01.



Р и с у н о к 5.2

Полные глобальные коэффициенты чувствительности в момент времени 0.005 сек

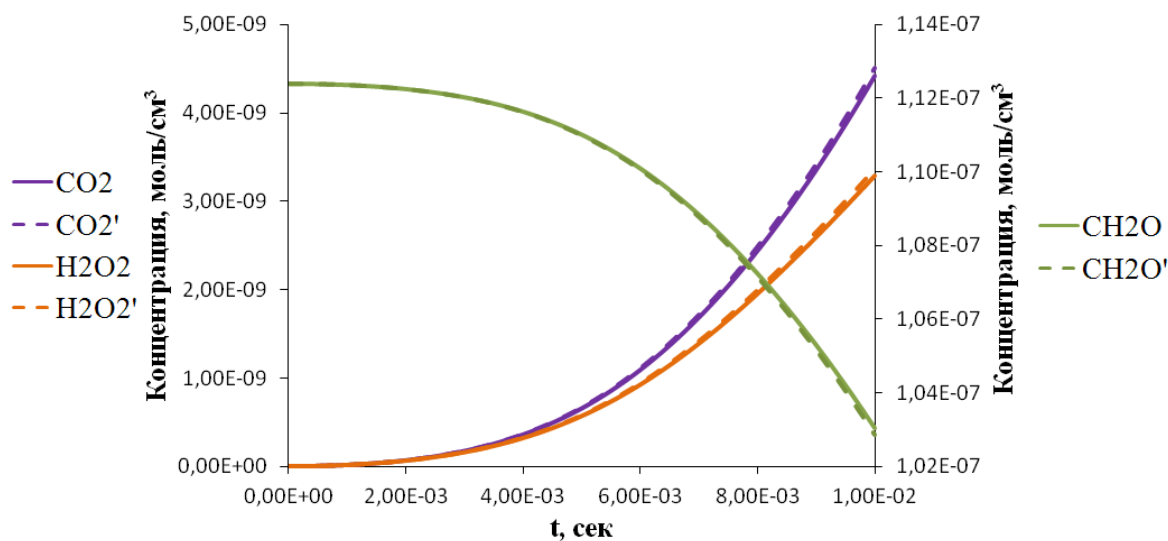
Таким образом, на основании глобального анализа, к исключенным константам были добавлены константы под номерами 7, 14, 24 и 25. Стадии, которые являются определяющими в процессе реакции согласно обоим методам – 2, 3, 4, 9, 10, 22. Редуцированный механизм представлен в таблице 3.

Данный механизм имеет такое же описание поведения всех веществ реакции, как и детальный (5.3).  $\text{CH}_2\text{O}'$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2'$ ,  $\text{CO}_2'$  - кинетические кривые для редуцированного механизма. Таким образом, 12 стадий были исключены из рассмотрения без существенного изменения результатов кинетического моделирования. Эти результаты были получены с учетом того, что ненужными в моделировании считались те параметры, для которых значения коэффициентов чувствительности были менее 0.01. Задавая то или иное значение

Таблица 3: Редуцированный механизм

№	Стадия
1	$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$
2	$HO_2 + CH_2O \rightarrow H_2O_2 + HCO$
3	$H_2O_2 + M \rightarrow 2OH + M$
4	$OH + CH_2O \rightarrow H_2O + HCO$
6	$H_2O_2 \rightarrow H_2O_2^-$
8	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$
9	$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$
10	$HO_2 + CO \rightarrow CO_2 + OH$
11	$H + CH_2O \rightarrow H_2 + HCO$
12	$H + O_2 \rightarrow OH + O$
13	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$
16	$O + CH_2O \rightarrow OH + HCO$
22	$CH_2O + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$

или набора значений для коэффициентов, можно определять степень упрощения механизма и точность результатов моделирования.



Р и с у н о к 5.3

Сравнение поведения концентраций для редуцированного и детализированного механизмов

## 6. Заключение

На примере реакции окисления формальдегида была представлена процедура упрощения кинетической схемы реакции путем последовательного применения методов локального и глобального анализа чувствительности. Разработан редуцированный механизм, позволяющий адекватно описать кинетику окисления формальдегида без снижения точности моделирования, который при этом содержит в два раза меньшее количество стадий по сравнению с детальным механизмом. На основании анализа определены определяющие



щие стадии процесса, влияющие на общую динамику изменения концентраций целевых веществ реакции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьев В. Н., *Кинетика и механизм газофазных реакций*, Наука, М., 1974, 558 с.
2. Tomlin S., Pillinc M., Turanyi T., Merkin J., Brindley J., “Mechanism Reduction for the Oscillatory Oxidation of Hydrogen: Sensitivity and Quasi-Steady-State Analyse”, *Combustion and Flame*, 1992, №91, 107–130.
3. KLindstedt R.P., Maurice L. Q., “Detailed Chemical Kinetic Model for Aviation Fuels”, *Journal of Propulsion and Power*, **16**:2 (2000), 187–195.
4. Полак Л. С. и др., *Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике*, Наука, М., 1969, 279 с.
5. Pepiot P., Pitsch H., “Systematic Reduction of Large Chemical Mechanisms”, *4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute*, 2005.
6. Nancy J.B., Guoping Li, “Mechanism Reduction Via Principal Component Analysis”, *Int J Chem Kinet*, **29** (1997), 393–414.
7. Turanyi T., “Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications.”, *Journal of Mathematical Chemistry*, 1990, № 5(3), 203–248..
8. Saltelli A., Ratto M., Tarantola S., Campolongo F., “Sensitivity Analysis for Chemical Models”, *Chem Rev.*, 2005, № 105(7), 2811–2828..
9. Helton J. C., “Uncertainty and Sensitivity Analysis for Models of Complex Systems”, *Computational Methods in Transport: Verification and Validatio*, 2008, № 62, 207–228.
10. Tomlin A. S., Ziehn T., “The Use of Global Sensitivity Methods for the Analysis, Evaluation and Improvement of Complex Modelling Systems”, *In Coping with Complexity: Model Reduction and Data Analysis*, 2011, № 75, 9–36.
11. “<http://www.kintecus.com/>”.
12. Быков В. И., *Моделирование критических явлений в химической кинетике*, КомКнига, М., 2006, 328 с.
13. Соболев И. М., “Об оценке чувствительности нелинейных математических моделей”, *Математическое моделирование*, **2**:1 (1990), 112–118.
14. Sobol’ I. M., “Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their Monte Carlo estimates.”, *Mathematics and Computers in Simulation*, 2001, № 55(1-3), 271–280.
15. Байназарова Н. М., Нурисламова Л. Ф., Губайдуллин И. М., “Анализ чувствительности кинетических кривых к изменению констант скоростей реакции модели реакции гидроалюминирования олефинов”, *Журнал Средневолжского математического общества*, **15**:1 (2013), 34–40.

16. Байназарова Н. М., Нурисламова Л. Ф., Губайдуллин И. М., “Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014617100. Глобальный анализ чувствительности и неопределенности кинетической системы. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 11 июля 2014 г., г. Москва”.
17. Байназарова Н. М., Нурисламова Л. Ф., Губайдуллин И. М., “Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014617098. Вычисление локальных показателей чувствительности кинетической системы. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 11 июля 2014 г., г. Москва.”.
18. Жук Д. М., Маничев В. Б., Сахаров М. К., “SADEL – библиотека «сверхточных» решателей для программного комплекса ПА10 (SADEL-PA10)”, *В сб. научных трудов МЭС*, 2012.
19. Губайдуллин И. М., Маничев В. Б., Нурисламова Л. Ф., “Редуктивный подход при моделировании сложных задач химической кинетики”, *Журнал Средневолжского математического общества*, 4:4 (2012), 26–33.
20. Saltelli A., Chan K., Scott M., *Sensitivity Analysis*, Wiley, 2000, 494 с.
21. Saltelli A., “Making best use of model evaluations to compute sensitivity indices”, *Computer Phys Communcations*, 2002, № 145, 280–297.
22. Соболев И. М., “Равномерно распределенные последовательности с дополнительным свойством равномерности”, *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.*, 16:5 (1976), 1332–1337.

## Sensitivity analysis of the results of kinetic modeling to the rate constants of the reaction steps

© N. M. Baynazarova<sup>4</sup>, L. F. Nurislamova<sup>5</sup>, I. M. Gubaydullin<sup>6</sup>

**Abstract.** In mathematical modeling of chemical processes prime step is the sensitivity analysis of the kinetic curves to the rate constants of steps. The analysis of the kinetic model sensitivity to variation of the rate constants of individual or all steps makes it possible to estimate the effect of a certain parameter on the function under consideration and differentiate between key parameters of the model and those that exert a negligible effect on the solution. Sensitivity analysis can be applied to reduce the system. The results of the local and global sensitivity analysis with respect to the oxidation of formaldehyde.

**Key Words:** kinetic model, oxidation reaction of formaldehyde, sensitivity analysis, reduction mechanism

---

<sup>4</sup> Graduate of the second year the Department of mathematical modelling, Bashkir State University, Ufa; Nurzilyasha@mail.ru.

<sup>5</sup> Second year postgraduate student, Institute of petrochemistry and catalysis of the Russian Academy of Sciences, Ufa; Nurislamova\_LF@mail.ru.

<sup>6</sup> Senior Research Associate in the Laboratory of Mathematical Chemistry, Institute of petrochemistry and catalysis of the Russian Academy of Sciences, Ufa; IrekMars@mail.ru.