

COMPARISON OF FIRST, SECOND AND THIRD GENERATION GRAPH REDUCTION METHODS IN CHEMICAL KINETICS MODELS

A. R. Gerb, E. E. Deviatykh*, G. A. Omarova

Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS,
630090, Novosibirsk, Russia

*Novosibirsk State University,
630090, Novosibirsk, Russia

DOI: 10.24412/2073-0667-2025-4-25-37

EDN: VBFMRT

A detailed description of the mechanisms of chemical reactions of hydrocarbon oxidation includes many different pathways and sets of elementary reactions, which makes it difficult to use large-size models to calculate complex combustion phenomena. To address this problem, methods of reduction of chemical kinetic mechanisms are applied. In this paper, a comparative analysis of the performance of graph reduction methods of different generations is carried out. The initial kinetic mechanism is represented as an oriented graph, the nodes of which correspond to chemical substances, the arcs reflect the dependencies between substances. The advantage of these methods lies in their lower computational costs and their ability to form rather compact reduced models.

Key words: graph, reduction, chemical kinetics model, DRG, DRGEP, PFA, GPS.

References

1. Turanyi V. Reduction of large reaction mechanisms // *New J. Chemistry*. 1990. V. 14. N 11. P. 795–803.
2. Tomlin A. S., Pilling M. J., Turanyi T., Merkin J. H., Brindley J. Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen: sensitivity and quasi-steady-state analyses // *Combust. and Flame*. 1992. V. 91. N 2. P. 107–130.
3. Massias A., et al. An algorithm for the construction of global reduced mechanisms with CSP data // *Combust. and Flame*. 1999. V. 117. N 4. P. 685–708.
4. Lu T., Ju Y., Law P. K. Complex CSP for chemistry reduction and analysis // *Combust. and Flame*. 2001. V. 126. N 1–2. P. 1445–1455.
5. Peters N. Flame calculations with reduced mechanisms — an outline / *Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993. P. 3–14.
6. Rabitz H., Kramer M., Dacol D. Sensitivity analysis in chemical kinetics // *Annual Rev. of Phys. Chem*. 1983. V. 34, N 1. P. 419–461.
7. Niemeyer K. E., Sung C.-J., Raju M. P. Skeletal mechanism generation for surrogate fuels using directed relation graph with error propagation and sensitivity analysis // *Combust. and Flame*. 2010. V. 157, N 9. P. 1760–1770.

This study was conducted within the scientific program of the National Center for Physics and Mathematics, section N 2 “Mathematical modeling on Zetta-scale and Exa-scale Supercomputers. Stage 2023–2025”.

8. Mauersberger G. ISSA (iterative screening and structure analysis) a new reduction method and its application to the tropospheric cloud chemical mechanism RACM/CAPRAM2.4 // *Atmosph. Environ.* 2005. V. 39, iss. 2324. P. 4341–4350.
9. Zeuch T., Moreac G., Ahmed S., Mauss F. A comprehensive skeletal mechanism for the oxidation of n-heptane generated by chemistry-guided reduction // *Combust. and Flame.* 2008. V. 155. P. 651–674.
10. Pepiot-Desjardins P., Pitsch H. An automatic chemical lumping method for the reduction of large chemical kinetic mechanisms // *Combust. Theory and Modell.* 2008. V. 12, iss. 6. P. 1089–1108.
11. Lu T., Law C. K. A directed relation graph method for mechanism reduction // *Proc. of the Combust. Institute.* 2005. V. 30, iss. 1. P. 1333–1341.
12. Sun W., Chen Z., Gou X., Ju Y. A path ux analysis method for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms // *Combustion and Flame.* 2010. V. 157, N 7. P. 1298–1307.
13. Pepiot-Desjardins P., Pitsch H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms // *Combust. and Flame.* 2008. V. 154, N 12. P. 6781.
14. Gao X., Yang S., Sun W. A global pathway selection algorithm for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms // *Combust. and Flame.* 2016. V. 167. P. 238–247. DOI: 10.1016/j.combustame.2016.02.007.
15. Dijkstra E. W. A note on two problems in connection with graphs // *Numer. Math.* 1959. V. 1. P. 269–271. <https://doi.org/10.1007/BF01386390>.
16. Yen J. Y. Finding the k shortest loopless paths in a network // *Manag. Sci.* 1971. V. 17. P. 712–716.
17. Gerb A. R., Deviatykh E. E., Omarova G. A. Metody grafovoi redukcii v modeliakh himicheskoi kinetiki // *Probl. inform.* 2024. N 3 (64).
18. Goodwin D. G., Moffat H. K., Speth R. L. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. [Electron. Res.]: <http://www.cantera.org>.
19. [Electron. Res.]: https://eigen.tuxfamily.org/index.php?title=Main_Page.
20. [Electron. Res.]: https://www.boost.org/doc/libs/1_83_0/doc/html/program_options.html.
21. [Electron. Res.]: <https://github.com/jbeder/yaml-cpp>.
22. The CRECK Modeling Group. Detailed kinetic mechanisms. [Electron. Res.]: <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms/>.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ГРАФОВОЙ РЕДУКЦИИ ПЕРВОГО, ВТОРОГО И ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ В МОДЕЛЯХ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

А. Р. Герб, Е. Е. Девярых*, Г. А. Омарова

Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия

*Новосибирский Государственный Университет,
630090, Новосибирск, Россия

УДК 519.17+51-7

DOI: 10.24412/2073-0667-2025-4-25-37

EDN: VBFMRT

Исследованы и реализованы методы графовой редукции. Проведен сравнительный анализ работы рассматриваемых методов на пяти моделях с различными порогами ошибки. Исходный кинетический механизм представлен в виде ориентированного графа, узлы которого соответствуют химическим веществам, дуги отражают зависимости между веществами. Преимущество методов заключается в меньших вычислительных затратах и способности формировать достаточно компактные редуцированные модели.

Ключевые слова: граф, редукция, модель химкинетики, DRG, DRGEP, PFA, GPS.

Введение. Детальное описание механизмов протекания химических реакций окисления углеводородов включает множество всевозможных путей и наборов скоростей элементарных реакций для промежуточных продуктов реакций. Основными параметрами этих механизмов являются такие параметры как давление, температура, отношение эквивалентности и время пребывания. Модели больших размеров трудно использовать для расчета даже умеренно сложных явлений горения, таких как нестационарное, двумерное и трехмерное ламинарное пламя. Кроме того, их использование при моделировании явлений горения часто приводит к существенным различиям во временных масштабах системных переменных из-за сильно различающихся реакционных способностей химических соединений.

Результирующая жесткость системы может значительно ограничить применение многих быстрых и простых численных методов, таким образом усложнив решение задачи. Моделирование таких систем осуществляется путем численного интегрирования указанных дифференциальных уравнений. Решение систем дифференциальных уравнений, описывающих динамику подобных механизмов, требует значительных вычислительных ресурсов и времени. Таким образом, существует необходимость разработки систематических методологий, которые могут уменьшить детализированные механизмы и их жесткость. Для

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 2 «Математическое моделирование на супер-ЭВМ экса- и зеттафлопсной производительности. Этап 2023–2025».

решения этой проблемы применяются методы редукции химических кинетических механизмов, сокращающие количество веществ и реакций в модели. Правильно разработанные механизмы редукции позволяют сократить вычислительные и временные затраты, сохранив достаточную точность.

Редукция механизма может быть проведена на двух уровнях детализации. Первый уровень — скелетная редукция, которая устраняет неважные реакции и вещества либо на основе комплексного рассмотрения, либо для конкретного применения. Разработано несколько методов, каждый обладает как достоинствами, так и ограничениями. Например, два метода идентификации избыточных частиц в больших механизмах были разработаны с помощью анализа скорости реакции и матрицы Якоби соответственно [1, 2]. Метод анализа скорости реакции предполагает, что вещество является избыточным, если устранение всех потребляющих его реакций не вызывает существенной ошибки для остальных веществ. Этот метод прост в использовании, однако его реализация занимает много времени из-за проверки каждого исключенного вещества. Применение матрицы Якоби может идентифицировать вещества, относящиеся к важным. Однако для этого требуется итерационная процедура [2] с произвольным выбором пороговых значений [1]. Метод детальной редукции позволяет систематически выявлять второстепенные реакции, сравнивая скорость конкретной реакции со скоростью предварительно выбранной контролирующей реакции. Однако идентификация контролирующей реакции непростая, особенно для крупных механизмов, из-за отсутствия универсально строгого определения контролирующего поведения и возможной смены контролирующих процессов в различных условиях. Более того, медленная реакция необязательно является неважной.

Второй уровень — это редукция скелета CSP (computational singular perturbation), для ее выполнения вводится вычислительное сингулярное возмущение, которое может быть использовано для выявления и исключения только элементарных реакций, не важных ни для одного вещества. Для оценивания используется индекс важности [3, 4]. Редукция веществ с помощью CSP реализуется только при дальнейшем допущении состояний реакций и веществ, составляющих второй уровень редукции. Второй уровень редукции включает применение допущений о частичном равновесии и квазистационарном состоянии (quasi-steady-state) [5] к скелетному механизму с использованием методов анализа скорости реакции с критериями малых мольных долей, нормированных чистых дебитов, а также анализ чувствительности. Эти методы в основном требуют полных знаний, зависящих от механизма, и могут быть неэффективными для удаления мод короткого масштаба времени. Метод CSP полностью учитывает зависимость матрицы Якоби от времени и может точно идентифицировать быстрые моды, хотя процедура уточнения зависящего от времени якобиана требует большого времени вычислений. Следовательно, для практических целей при создании статических приведенных механизмов CSP часто используется в сочетании с предположением о постоянном якобиане.

Среди методов сокращения имеются и другие методы, такие как анализ чувствительности [6, 7], структурный анализ (ISSA) [8] и метод химического восстановления (CGR) [9]. Данные методы позволяют найти и удалить несущественные вещества или реакции путем оценки их влияния на ключевые характеристики модели. Однако данные методы являются вычислительно затратными, так как требуют многократного вычисления ошибок, поэтому зачастую их применяют для моделей, уже сокращенных с помощью других методов. Метод группировки химических веществ, обладающих схожими свойствами [10], менее эффективен для моделей, которым присуща химическая жесткость, обусловленная большой

разницей в скоростях реакций. В работе уделяется особое внимание методам редукции с использованием теории графов. Исходный кинетический механизм представляется в виде ориентированного графа, узлы которого соответствуют химическим веществам, дуги отражают зависимости между веществами (через совместное участие в реакциях). Например, DRG [11] и PFA [12] используют алгоритмы обхода графа для вычисления важных соединений, тогда как DRGEP [13] и GPS [14] для анализа связей применяют алгоритмы поиска кратчайших путей, такие как алгоритм Дейкстры [15] и алгоритм Йена поиска k кратчайших путей [16]. Преимущество таких методов заключается в меньших вычислительных затратах и их способности формировать достаточно компактные редуцированные модели, которые делают их эффективными для предварительного упрощения сложных химических кинетических механизмов.

Таким образом, разработка и реализация графовых методов редукции имеет важное значение для химической кинетики горения. Эти методы позволяют создавать компактные и точные модели, что особенно актуально при работе с большими механизмами, использующими сложные расчеты. Обзор программных продуктов графовой редукции химических кинетических моделей сделан в работе [17]. Учитывая ограничения существующих решений, целью данной работы является разработка программы на C++ для реализации основных методов графовой редукции химических кинетических моделей, включая DRG, DRGEP, PFA и GPS, с использованием библиотеки Cantera [18].

1. Алгоритм глобального выбора путей GPS. Методы DRG, DRGEP и PFA, применяемые для сокращения кинетических механизмов, подробно описаны в работе [17]. Алгоритм глобального выбора путей GPS является методом третьего поколения.

Несмотря на эффективность методов DRG, DRGEP, PFA, все они в той или иной мере фокусируются на сохранении веществ, важных для отдельных целевых компонентов или локальных показателей первого-второго поколения (скоростей реакций, потоков). Алгоритм глобального выбора путей был предложен Гао, Яном и Суном в 2016 г. [14] для более систематического выявления ключевых глобальных реакционных путей во всем механизме. Идея GPS заключается в анализе превращений химических элементов (атомов) через цепочки реакций, что позволяет выявлять важнейшие пути протекания вещества от исходных реагентов до конечных продуктов.

Алгоритм GPS можно разделить на четыре основных шага.

1) Построение графов потоков элементов.

Для каждого химического элемента (C, H, O, N и т. д.), присутствующего в системе, строится ориентированный граф, отражающий перенос атомов элемента между веществами в реакциях. Узлами графа являются химические соединения, содержащие данный элемент. Если элемент (например, углерод) переходит из соединения А в соединение В (А прореагировал и дал продукт В, сохранив атом углерода) с использованием одной или нескольких реакций, то проводится дуга от А к В. Вес этой дуги пропорционален потоку атомов данного элемента через соответствующие реакции и вычисляется следующим образом [14]:

$$r_{AB}^e = \sum_{i=0}^{N_r} r_{AB}^{e,i},$$

$$r_{AB}^{e,i} = \max(0, C_{AB}^{e,i} w_i),$$

$$C_{AB}^{e,i} = \frac{u_{A,i}^- n_e(A)}{\sum_{X \in \text{Reag}(i)} u_{X,i}^- n_e(X)} u_{B,i}^+ n_e(B),$$

где $r_{AB}^{e,i}$ — скорость перетекания элемента e от А к В в реакции i ; w_i — скорость i -й реакции (положительна, если скорость прямой реакции больше, чем скорость обратной, и наоборот); $C_{AB}^{e,i}$ — количество атомов элемента e , перемещаемых реакцией i из вещества А в вещество В; $u_{A,i}^-$ — стехиометрический коэффициент вещества А как реагента в реакции i ; $u_{B,i}^+$ — стехиометрический коэффициент вещества В как продукта реакции i ; $n_e(A)$ — число атомов элемента e в веществе А; $\text{Reag}(i)$ — множество реагентов реакции i .

Таким образом, дуги графа характеризуются числом молей элемента, переходящих от одного соединения к другому в единицу времени.

2) Поиск веществ-концентратов.

В каждом графе потока элемента ведется поиск соединений, через которые протекают наибольшие потоки элемента. Вещество А является концентратом, если для него выполняется условие:

$$\frac{\max \left(\sum_{A \neq B} r_{AB}^e, \sum_{A \neq B} r_{BA}^e \right)}{\max_M \left(\max \left(\sum_{M \neq B} r_{MB}^e, \sum_{M \neq B} r_{BM}^e \right) \right)} = \alpha_A^e > \alpha,$$

где α_A^e — относительный поток элемента e , протекающий через данное вещество А; α — заранее заданный порог.

Таким образом, отбираются соединения, у которых относительный входной или выходной поток превосходит порог α . Если вещество А является концентратом, то можно сделать вывод о том, что значительная часть атомов элемента исходной смеси, например в процессе горения, преобразуется в А.

3) Поиск глобальных путей по графам элементов.

Глобальным путем в заданном графе потока элемента называется путь от вещества в исходной смеси (например, CH_4) до конечного продукта (CO_2), проходящий через вещество-концентрат. Глобальный путь позволяет идентифицировать последовательные цепочки превращения соединений от начальных реагентов до конечных продуктов всего реакционного процесса. Учитывая основные глобальные пути, через которые проходят наибольшие потоки элемента, можно идентифицировать максимально важные цепочки превращения, которые должны быть сохранены в скелетном механизме.

Для каждого вещества-концентрата существует множество глобальных путей, поэтому для идентификации основных глобальных путей используется алгоритм нахождения k кратчайших независимых путей в ориентированном взвешенном графе. Определяется граф с обратно пропорциональными весами. Глобальный путь вычисляется как комбинация двух путей: путь от вещества из исходной смеси до вещества-концентрата и путь от вещества-концентрата до одного из продуктов. На выходе получаем множество глобальных путей мощностью k^2 . Все такие пути для каждого вещества-концентрата и каждой пары заданных соединений в каждом графе потока элемента сохраняются и образуют множество веществ, входящих в итоговый скелетный механизм.

4) Сохранение второстепенных соединений, важных для связывания соединений в глобальных путях.

Глобальный путь представляет собой комбинацию этапов преобразования, каждый из них описывается группой реакций, которые могут включать второстепенные соединения, изначально не входящие в множество сохраняемых веществ. Некоторые реакции из такой группы могут иметь большее значение в преобразовании, а некоторые — меньшее. Поэтому для сохранения целостности этапов преобразования важного глобального пути необходимо также сохранить второстепенные соединения, участвующие в основных реакциях этапов преобразования пути. Определение потоков, вносящих наибольший вклад в этап преобразования вещества А в В, происходит следующим образом: берутся S реакций, в которых элемент e перетекает быстрее всего от А к В, и все потоки, у которых эти реакции составляют долю потока меньше порога β , отбрасываются.

Метод GPS ориентирован на сохранение целостности ключевых глобальных путей превращения, особенно путей протекания каждого химического элемента от начала до конца химического процесса. В отличие от DRG, DRGEP, PFA, которые могут фокусироваться на одном целевом веществе (например, топливе) и рискуют упустить какой-либо элемент, GPS поэлементно гарантирует, что, например, весь углеродный поток из топлива до CO_2 в скелетном механизме сохранен через непрерывную цепочку реакций. Такой подход минимизирует вероятность ситуаций, когда соединение присутствует, но дальше по цепочке элемент никуда не перетекает или, наоборот, появляется из ниоткуда. В работе [14] показано, что GPS позволяет получать весьма компактные механизмы при хорошем сохранении точности по широкому кругу условий, а также служит инструментом для анализа кинетики: выявленные пути несут ценную информацию о протекании реакции.

К недостаткам алгоритма GPS можно отнести большие вычислительные затраты. Сложность построения матрицы смежности для графа аналогична сложности метода DRG, однако задача поиска путей в графе элементов является нетривиальной, и в первоначальной реализации GPS применяется алгоритм Йена для поиска k кратчайших путей [16], сложность которого равна $O(kn(m + n \log n))$.

2. Постановка задачи. Для заданной химической кинетической модели реализовать графовую редукцию на основе методов DRG, DRGEP, PFA и GPS.

Входные данные: 1) YAML-файл, описывающий детальную химическую кинетическую модель горения, в формате, поддерживаемом библиотекой Cantera. 2) Наборы начальных условий для моделирования. 3) Параметры редукции.

Файл, описывающий химическую кинетическую модель, содержит следующую информацию: 1) Описание одной фазы, т.е. физической среды, в которой происходят химические и термодинамические процессы. Это может быть среда идеального газа, идеального раствора или поверхности катализатора как идеальной поверхности, контактирующей с другой фазой. В задаче дана только одна фаза — фаза идеального газа, она включает информацию о химических элементах, веществах и реакциях, задействованных в ней. 2) Информация о химических элементах фазы, представленная списком названий химических элементов, составляющих соединения. 3) Состав веществ, присутствующих в фазе, представленный списком объектов, описывающих химические соединения. Объект включает: псевдоним (химическая формула), элементный состав, термодинамические свойства вещества (энтропия, теплоемкость) и транспортную информацию (коэффициенты диффузии, параметры вязкости). 4) Набор происходящих в фазе реакций, также представленный списком объектов. Объект описывает: уравнение реакции, ее тип (например, элементарная реакция, реакция трех тел) и некоторые важные параметры, специфичные для каждого типа реакции.

Информация о начальных условиях моделирования: 1) Тип симуляции: симуляция идеального газа с постоянным объемом или давлением. 2) Начальное состояние: химический состав, давление и температура.

Информация о параметрах редуцирования: 1) Максимальная ошибка в процентах. 2) Метод редукиции. 3) Информация, специфичная для каждого метода. 3.1) Для методов DRG, DRGEP и PFA указываются целевые вещества. 3.2) Для GPS указываются начальные реагенты, конечные продукты, количество кратчайших путей, используемых для поиска глобальных, параметры α и β .

Ошибка редуцированной модели рассчитывается как процент отклонения времени с начала симуляции до воспламенения между полным механизмом и редуцированным.

Редукиция проводится в автоматическом режиме с заданным порогом и выбранным методом.

Выходные данные включают YAML файл с редуцированной моделью.

3. Численные результаты. Программа разработана на языке программирования C++ на базе linux (Ubuntu версии 24.04).

Библиотеки, используемые программой: 1) Cantera [18] версии 3.1.0. Используется для проведения численного моделирования, чтения/записи и анализа YAML файлов химических кинетических механизмов. 2) Eigen [19] версии 3.4.0. Используется для реализации матриц смежности в форматах CSR и CSC. 3) Boost с модулем Program_options [20] версии 1.83.0. Используется для чтения и анализа аргументов командной строки. 4) yaml-cpp [21] версии 0.8.0. Используется для чтения и анализа файла постановки задачи редукирования.

Проведено сравнительное исследование разработанных методов DRG, DRGEP, PFA и GPS. Исследование проводилось на моделях:

CRECK_2003_TOT_HT_LT_ME — 582 вещества и 21174 реакции;

CRECK_2003_C1_C3_HT — 114 веществ и 1999 реакций;

CRECK_2003_TOT_HT — 368 веществ и 14462 реакции;

CRECK_2003_TPRF_HT_ALC_NOX — 299 веществ и 8028 реакций;

GRI-Mech Version 3.0 — 53 веществ и 325 реакции.

Первые 4 модели взяты с официального сайта CRECK Modeling Group [22], GRI-Mech поставляется вместе с библиотекой Cantera. Использован один набор начальных условий для численного моделирования, для всех запусков программы использовались одни и те же настройки, отличающиеся только заранее заданной ошибкой и методом.

Настройки включают: целевые вещества: O_2 , C_2H_6 , C_3H_8 ; вещества, не подлежащие удалению: N_2 ; условия для моделирования процесса воспламенения (давление 1 атм.; температура 1200 К; молярный состав: 1 моль C_3H_8 , 6 молей O_2 , 22.56 моли N_2).

В табл. 1–5 представлены результаты запусков программы. ME (Max error) — максимальная ошибка; SA (Species after) — количество веществ уменьшенной модели; RA (Reactions after) — количество реакций уменьшенной модели; E (Error) — ошибка для уменьшенной модели; T (Time) — время работы программы.

3.1. Анализ результатов. Наиболее эффективными с точки зрения размера итоговой модели оказались два метода: DRGEP и GPS. Результат связан с особенностями алгоритма. После анализа путей от целевых веществ и поиска максимального пути, удаляются вещества, значение «длины пути» для которых не превышает заданного порогового значения. Таким образом, указанные методы напрямую удаляют вещества, в то время как другие методы тем или иным образом делят граф на классы связности и оставляют те, в которых есть целевые вещества. Можно отметить, что метод третьего поколения работает

Таблица 1

Результаты модели CRECK_2003_TOT_HT_LT_ME

ME	DRG				DRGEP				PFA				GPS			
	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time
0.10	263	8766	0.04	111.95	118	2439	0.06	96.70	281	9083	0.10	163.59	129	2942	0.08	131.54
0.20	263	8766	0.04	112.15	105	2194	0.16	98.83	281	9083	0.10	162.17	110	2511	0.11	136.47
0.30	214	5636	0.25	117.22	96	1918	0.26	101.67	281	9083	0.10	159.52	99	2149	0.29	138.12
0.40	214	5636	0.25	113.43	96	1918	0.26	100.41	240	6699	0.35	181.83	99	2149	0.29	137.37
0.50	214	5636	0.25	112.85	95	1854	0.47	98.07	237	6602	0.50	186.48	99	2149	0.29	138.32
0.60	214	5636	0.25	118.13	95	1854	0.47	103.57	209	5704	0.57	101.05	99	2149	0.29	134.07
0.70	214	5636	0.25	116.33	95	1854	0.47	101.18	81	1276	0.65	101.84	59	956	0.17	127.13
0.80	214	5636	0.25	114.66	89	1726	0.74	101.68	81	1276	0.65	102.93	59	956	0.17	126.08
0.90	214	5636	0.25	120.80	89	1726	0.74	104.51	72	1140	0.61	104.15	59	956	0.17	123.50
1.00	214	5636	0.25	113.86	87	1713	0.97	106.46	72	1140	0.61	104.13	59	956	0.17	126.54
5.00	72	1228	0.03	119.22	56	803	2.20	92.61	63	1037	4.71	105.29	54	838	3.39	124.80

Таблица 2

Результаты модели CRECK_2003_C1_C3_HT

ME	DRG				DRGEP				PFA				GPS			
	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time
0.10	95	1757	0.05	15.41	92	1572	0.02	9.07	95	1753	0.08	7.78	97	1812	0.01	20.45
0.20	95	1757	0.05	14.41	49	674	0.14	4.32	94	1750	0.18	11.07	95	1805	0.10	9.43
0.30	87	1650	0.22	7.12	49	674	0.14	3.80	94	1750	0.18	9.28	95	1805	0.10	12.38
0.40	87	1650	0.22	6.75	49	674	0.14	3.76	90	1666	0.36	11.97	95	1805	0.10	9.52
0.50	87	1650	0.22	7.08	49	674	0.14	3.87	90	1666	0.36	14.25	86	1572	0.47	10.41
0.60	87	1650	0.22	6.90	49	674	0.14	3.76	85	1628	0.59	12.84	86	1572	0.47	12.57
0.70	87	1650	0.22	7.15	49	674	0.14	3.78	82	1593	0.66	6.40	77	1362	0.52	12.49
0.80	87	1650	0.22	9.99	49	674	0.14	3.83	82	1593	0.66	9.46	69	1228	0.74	18.88
0.90	87	1650	0.22	7.17	49	674	0.14	6.75	82	1593	0.66	7.13	69	1228	0.74	16.50
1.00	87	1650	0.22	6.71	49	674	0.14	3.92	64	1074	0.91	6.75	69	1228	0.74	17.44
5.00	45	771	1.33	4.00	49	674	0.14	3.79	51	847	4.79	7.89	45	678	2.43	5.35

чуть лучше, это видно по результатам 1-й и 4-й модели, где-то хуже модель 2, результаты 3-й модели почти такие же. Полученная ошибка тоже меньше, однако время работы хуже, чем у методов первого и второго поколений. Это связано с алгоритмом поиска k путей для проверки важности сохранения веществ.

Из приведенных таблиц видно, что ошибка редуцированной модели не всегда возрастает с уменьшением количества оставленных веществ, что указывает на сложную взаимосвязь между числом включенных веществ и точностью воспроизведения исходного механизма. Так как задача сводится к нахождению минимального набора веществ, при котором ошибка моделирования не превышает заранее заданного допустимого уровня, ключевым параметром этой процедуры становится порог отсечения дуг в графе. Однако подбор оптимального значения этого порога представляет собой отдельную сложную задачу, которая требует дополнительных исследований и выходит за рамки рассматриваемой в данной работе тематики.

Таблица 3

Результаты модели CRECK_2003_TOT_HT

ME	DRG				DRGEP				PFA				GPS			
	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time
0.10	233	7649	0.01	101.04	117	2437	0.08	44.53	247	7901	0.03	73.72	150	3678	0.09	94.59
0.20	218	6934	0.12	50.96	105	2194	0.18	46.42	247	7901	0.03	71.47	126	2933	0.12	67.13
0.30	218	6934	0.12	50.01	96	1918	0.28	51.83	233	7368	0.26	86.16	97	2145	0.12	71.85
0.40	178	4540	0.31	53.27	96	1918	0.28	46.96	233	7368	0.26	81.66	97	2145	0.12	73.92
0.50	178	4540	0.31	49.30	95	1854	0.50	51.41	181	4826	0.48	106.31	97	2145	0.12	71.25
0.60	178	4540	0.31	52.67	95	1854	0.50	47.89	75	1194	0.59	45.03	97	2145	0.12	71.22
0.70	178	4540	0.31	50.23	95	1854	0.50	54.92	75	1194	0.59	47.16	97	2145	0.12	71.92
0.80	178	4540	0.31	52.33	89	1726	0.76	51.02	75	1194	0.59	44.60	59	956	0.15	60.43
0.90	178	4540	0.31	50.17	89	1726	0.76	53.57	65	1047	0.57	47.75	59	956	0.15	57.94
1.00	178	4540	0.31	52.91	87	1713	1.00	54.71	65	1047	0.57	45.70	59	956	0.15	60.37
5.00	68	1214	0.09	50.76	56	803	2.18	40.44	63	1037	4.73	45.17	54	838	3.41	61.60

Таблица 4

Результаты модели CRECK_2003_TPRF_HT_ALC_NOX

ME	DRG				DRGEP				PFA				GPS			
	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time
0.10	219	5455	0.05	66.11	117	2437	0.08	28.57	222	5401	0.03	45.30	149	3638	0.09	73.37
0.20	212	5303	0.12	36.12	105	2194	0.18	30.57	222	5401	0.03	44.02	80	1464	0.13	36.50
0.30	212	5303	0.12	33.14	97	1921	0.30	30.75	213	5170	0.26	54.81	80	1464	0.13	37.20
0.40	171	4064	0.32	34.26	97	1921	0.30	31.99	213	5170	0.26	54.44	80	1464	0.13	56.32
0.50	171	4064	0.32	34.22	95	1854	0.50	32.71	192	4203	0.47	72.11	59	956	0.14	45.60
0.60	171	4064	0.32	34.68	95	1854	0.50	32.36	101	1482	0.58	28.64	59	956	0.14	42.73
0.70	171	4064	0.32	34.60	95	1854	0.50	32.70	101	1482	0.58	26.44	59	956	0.14	45.25
0.80	171	4064	0.32	32.56	89	1726	0.77	33.04	101	1482	0.58	29.27	59	956	0.14	43.93
0.90	171	4064	0.32	34.29	89	1726	0.77	33.83	66	1053	0.57	30.58	59	956	0.14	46.59
1.00	171	4064	0.32	34.17	87	1713	1.00	36.14	66	1053	0.57	30.85	59	956	0.14	47.13
5.00	69	1220	0.09	35.52	56	803	2.17	19.74	64	1043	4.74	30.92	54	838	3.41	44.55
10.00	48	799	5.86	20.12	56	803	2.17	21.59	54	866	9.24	32.15	52	803	8.38	41.95

Алгоритм поиска и итерации методом второго поколения PFA аналогичен применяемому в методе DRG, различие заключается только в способе расчета коэффициентов прямого взаимодействия. В отличие от DRG, алгоритм PFA учитывает пути второго поколения между соединениями при расчете их коэффициентов прямого взаимодействия. Значения рассчитываются с использованием потоков производства и потребления для каждого соединения. Результаты по времени у PFA выше, так как увеличиваются затраты на вычисление коэффициентов взаимодействия первого и второго поколений. Полученные модели меньше для некоторых моделей, чем у DRG, но больше DRGEP и GPS.

Модель GRI-Mech, модель небольшая и была проредуцирована всеми методами. По результатам редукции видны слабые и сильные места методов. Например, метод GPS при максимальной ошибке от 0.1 до 0.3 дает наименьшую модель, а от 0.4 лучший результат

Таблица 5

Результаты модели gri30

ME	DRG				DRGEP				PFA				GPS			
	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time	SA	RA	Err	Time
0.10	48	302	0.00	1.37	34	205	0.00	0.93	45	275	0.00	3.69	30	179	0.04	1.17
0.20	48	302	0.00	1.38	34	205	0.00	0.92	45	275	0.00	1.56	30	179	0.04	1.26
0.30	39	229	0.29	1.91	34	205	0.00	0.99	36	205	0.29	1.19	30	179	0.04	1.34
0.40	39	229	0.29	4.26	28	155	0.11	1.29	36	205	0.29	1.25	30	179	0.04	1.29
0.50	39	229	0.29	2.07	26	128	0.39	1.53	36	205	0.29	1.11	30	179	0.04	1.17
0.60	39	229	0.29	2.03	26	128	0.39	1.83	36	205	0.29	1.16	30	179	0.04	1.29
0.70	39	229	0.29	1.94	26	128	0.39	1.52	36	205	0.29	1.03	28	160	0.58	1.51
0.80	39	229	0.29	1.89	26	128	0.39	1.56	36	205	0.29	1.01	28	160	0.58	1.64
0.90	25	115	0.81	0.85	26	128	0.39	1.48	36	205	0.29	1.03	28	160	0.58	1.51
1.00	25	115	0.81	0.88	26	128	0.39	1.48	36	205	0.29	1.07	28	160	0.58	1.49
5.00	25	115	0.81	0.91	26	128	0.39	1.44	36	205	0.29	1.05	28	160	0.58	1.68
10.00	25	115	0.81	0.89	24	109	5.34	0.76	36	205	0.29	1.05	23	108	6.79	4.31

обеспечивает DRGEP. Если нужно выбрать метод, для которого критерием будет выходная ошибка, то это PFA.

Заключение. В данной работе для реализации методов DRG, DRGEP и PFA использовались основные идеи, описанные в работе [17]. В ходе работы авторы постарались устранить недостатки программного комплекса rUMARS.

1) Формирование графа для последующей редукции в формате CSR и CSS. Данные форматы хранения матрицы отлично подходят для хранения разреженных матриц, оптимизируя потребление памяти.

2) Реализация алгоритмов редукций C/C++ отражается на скорости работы алгоритмов.

3) Поддержка YAML формата хранения моделей химической кинетики Cantera.

4) Оптимизированы графовые алгоритмы — поиск в глубину и алгоритм Дейкстры, — используемые в методах DRG, PFA и DRGEP.

Разработан и реализован оптимизированный алгоритм поиска k кратчайших путей для реализации метода глобальных путей GPS.

Проведено тестирование программы, получены численные результаты для 5 моделей с 11 порогами максимальной ошибки.

Разработана программа для автоматизированной редукции с заданной точностью химических кинетических механизмов, принимающая YAML файлы механизмов в формате, совместимом с библиотекой Cantera, и обладающая широким спектром функций и возможностей.

Список литературы

1. Turanyi V. Reduction of large reaction mechanisms // *New J. Chemistry*. 1990. V. 14. № 11. P. 795–803.

2. Tomlin A. S., Pilling M. J., Turanyi T., Merkin J. H., Brindley J. Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen: sensitivity and quasi-steady-state analyses // *Combust. and Flame*. 1992. V. 91. № 2. P. 107–130.

3. Massias A., et al. An algorithm for the construction of global reduced mechanisms with CSP data // *Combust. and Flame*. 1999. V. 117. № 4. P. 685–708.
4. Lu T., Ju Y., Law P. K. Complex CSP for chemistry reduction and analysis // *Combust. and Flame*. 2001. V. 126. № 1–2. P. 1445–1455.
5. Peters N. Flame calculations with reduced mechanisms — an outline / *Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993. P. 3–14.
6. Rabitz H., Kramer M., Dacol D. Sensitivity analysis in chemical kinetics // *Annual Rev. of Phys. Chem.* 1983. V. 34, № 1. P. 419–461.
7. Niemeyer K. E., Sung C.-J., Raju M. P. Skeletal mechanism generation for surrogate fuels using directed relation graph with error propagation and sensitivity analysis // *Combust. and Flame*. 2010. V. 157, № 9. P. 1760–1770.
8. Mauersberger G. ISSA (iterative screening and structure analysis) a new reduction method and its application to the tropospheric cloud chemical mechanism RACM/CAPRAM2.4 // *Atmosph. Environ.* 2005. V. 39, iss. 2324. P. 4341–4350.
9. Zeuch T., Moreac G., Ahmed S., Mauss F. A comprehensive skeletal mechanism for the oxidation of n-heptane generated by chemistry-guided reduction // *Combust. and Flame*. 2008. V. 155. P. 651–674.
10. Pepiot-Desjardins P., Pitsch H. An automatic chemical lumping method for the reduction of large chemical kinetic mechanisms // *Combust. Theory and Modell.* 2008. V. 12, iss. 6. P. 1089–1108.
11. Lu T., Law C. K. A directed relation graph method for mechanism reduction // *Proc. of the Combust. Institute*. 2005. V. 30, iss. 1. P. 1333–1341.
12. Sun W., Chen Z., Gou X., Ju Y. A path ux analysis method for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms // *Combustion and Flame*. 2010. V. 157, № 7. P. 1298–1307.
13. Pepiot-Desjardins P., Pitsch H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms // *Combust. and Flame*. 2008. V. 154, № 12. P. 6781.
14. Gao X., Yang S., Sun W. A global pathway selection algorithm for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms // *Combust. and Flame*. 2016. V. 167. P. 238–247. DOI: 10.1016/j.combustame.2016.02.007.
15. Dijkstra E. W. A note on two problems in connection with graphs // *Numer. Math.* 1959. V. 1. P. 269–271. <https://doi.org/10.1007/BF01386390>.
16. Yen J. Y. Finding the k shortest loopless paths in a network // *Manag. Sci.* 1971. V. 17. P. 712–716.
17. Герб А. Р., Девярых Е. Е., Омарова Г. А. Методы графовой редукции в моделях химической кинетики // *Пробл. информ.* 2024. № 3 (64).
18. Goodwin D. G., Moffat H. K., Speth R. L. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. [Electron. Res.]: <http://www.cantera.org>.
19. [Electron. Res.]: https://eigen.tuxfamily.org/index.php?title=Main_Page.
20. [Electron. Res.]: https://www.boost.org/doc/libs/1_83_0/doc/html/program_options.html.
21. [Electron. Res.]: <https://github.com/jbeder/yaml-cpp>.
22. The CRECK Modeling Group. Detailed kinetic mechanisms. [Electron. Res.]: <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms/>.



Герб Артем Родионович — аспирант Института вычислительной математики и математической геофизики. В 2023 году окончил механико-математический факультет НГУ, степень магистра. E-mail: gerb-artem@mail.ru.

Gerb Artem is a postgraduate student of the Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS. Graduated from Novosibirsk State University's Math Faculty in 2023.

Девятых Егор Евгеньевич — студент 1 курса магистратуры механико-математического факультета Новосибирского государственного университета. E-mail: klasifate@gmail.com.



Devyatykh Egor is a 1st year master's student of the Faculty of Mechanics and Mathematics of Novosibirsk State University.

Омарова Гульзира Алимовна — канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Института вычислительной математики и ма-

тематической геофизики СО РАН; e-mail: gulzira@rav.sccc.ru.



Omarova Gulzira is PhD in Physics and Mathematics, Research Fellow at the Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS.

Дата поступления — 01.10.2025