

Научная статья

УДК 519.17 + 544.4

DOI 10.35266/1999-7604-2023-1-21-28

ПОИСК ЭКСТРЕМАЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТА В РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ С ПОМОЩЬЮ ГРАФА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Мария Александровна Козлова^{1✉}, Виталий Алексеевич Шаманский²

^{1,2} Институт систем энергетики имени Л. А. Мелентьева Сибирского отделения

Российской академии наук, Иркутск, Россия

¹ kma95@isem.irk.ru ✉, <https://orcid.org/0000-0001-8860-6768>

² vita@isem.irk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4515-3444>

Аннотация. Представлена методика расчета максимального количества вещества в закрытой системе с помощью поэтапного графа химических реакций. На основе веществ, которые могут присутствовать в реагирующей системе, генерируется список возможных одно- и двухчастичных обратимых реакций. Далее, исходя из задачи исследования и условий в реагирующей системе, список сокращается. Полученному списку реакций соответствует матрица инцидентности, на основе которой удобно анализировать граф с помощью ЭВМ. Поиск максимального количества интересующего компонента производится на сравнении весов ребер графа на каждом этапе его промежуточных реакций. Веса графа рассчитываются на основе кинетических коэффициентов реакций и определяют доминирующую реакцию. Расчет количества проводится исходя из предположения о том, что доминирующая реакция является равновесной. Проведен расчет максимального количества гидропероксильного радикала HO₂ в реагирующей системе, состоящей из водорода H и кислорода O.

Ключевые слова: граф химических реакций, термодинамика, химическая кинетика

Финансирование: исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00406) с использованием ресурсов ЦКП «Высокотемпературный контур» (Минобрнауки России, проект № 13.ЦКП.21.0038).

Для цитирования: Козлова М. А., Шаманский В. А. Поиск экстремального содержания компонента в реагирующей системе с помощью графа химических реакций // Вестник кибернетики. 2023. Т. 22, № 1. С. 21–28. DOI 10.35266/1999-7604-2023-1-21-28.

Original article

SEARCHING FOR AN EXTREME COMPONENT CONTENT IN A REACTING SYSTEM USING GRAPH OF CHEMICAL REACTIONS

Mariya A. Kozlova^{1✉}, Vitaly A. Shamansky²

^{1,2} Melentiev Energy Systems Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

¹ kma95@isem.irk.ru ✉, <https://orcid.org/0000-0001-8860-6768>

² vita@isem.irk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4515-3444>

Abstract. The article presents a technique for calculating a maximum amount of a substance in a closed system using a step-by-step graph of chemical reactions. A list of probable one- and two-particle reversible reactions is generated based on the substances that may be a part of the reacting system. The list is narrowed down according to the research objectives and conditions of the reacting system. The obtained list corresponds to the incidence matrix, which is suitable for analyzing the graph via a computer. The search for the maximum amount of the component in question is conducted through the comparison of weights of the graph's edges at each stage of its intermediate reactions. The graph's weights are calculated based on the kinetic coefficients of reactions. They also determine the dominant reaction. The amount is calculated under the premise that the dominant reaction is equilibrium. The maximum amount of hydroperoxyl radical HO₂ in a hydrogen H and oxygen O reacting system is calculated.

Keywords: graph of chemical reactions, thermodynamics, chemical kinetics

Funding: the research was funded by the Russian Science Foundation, Grant No. 23-29-00406 using the resources of the High-Temperature Circuit Multi-Access Research Center (Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project no 13.TsKP.21.0038).

For citation: Kozlova M. A., Shamansky V. A. Searching for an Extreme Component Content in a Reacting System Using Graph of Chemical Reactions. *Proceedings in Cybernetics*. 2023. Vol. 22, No. 1. P. 21–28. DOI 10.35266/1999-7604-2023-1-21-28.

ВВЕДЕНИЕ

Верхняя оценка значений экстремальных количеств чаще оказывается важной для изучения, например, экологических свойств реагирующей системы, когда рассматривается содержание каких-либо вредных микрокомпонентов.

В обзорных работах [1–3] дано представление о применении теории графов в химии. Механизмы сложных химических реакций часто описывают с помощью двудольных графов Вольперта [2]: один вид вершин соответствует элементарным реакциям, другой – веществам. В работе [4] на основе графа Темкина рассмотрен механизм синтеза винилхлорида, в [5, 6] – так называемый «скелетный механизм»: производится выбор «важных» компонентов, которые действуют как центры, через которые определяются кратчайшие пути потоков элементов от исходных реагентов к конечным продуктам.

В работе [7] представлена методика построения гиперграфа химических реакций для реагирующей системы. Правильно заданный список веществ – важное условие правильности самой модели, что показано в работе [8]: введение H в расчеты приводило к улучшению точности прогнозирования скорости пламени.

Анализ химического графа на основе соответствующей ему матрицы инцидентности позволяет рассмотреть механизмы образования конечных веществ на основе промежуточных реакций и позволяет ответить на вопрос об экстремальном количестве какого-либо компонента в процессе ее движения к равновесию. Для адекватной оценки количеств компонентов в реагирующей системе необходимо согласование кинетического механизма с термодинамическим состоянием системы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом данного исследования является закрытая реагирующая газовая система, к которой применимо уравнение идеального

газа. Брутто-реакцию в газовой фазе можно представить как последовательность элементарных одно- и двухкомпонентных реакций, поскольку одновременное столкновение в газовой фазе более двух частиц крайне маловероятно. Каждому списку компонентов s с вектором их количеств x соответствует матрица A стехиометрических индексов составляющих их элементов, такая, что выполняется их баланс: $Ax = b$, где b – вектор количеств элементов в системе.

Список элементарных реакций генерируется автоматически на основе веществ, которые могут присутствовать в данной газовой фазе. Полученному набору элементарных реакций соответствует матрица инцидентности. Полный список элементарных реакций может быть сокращен по каким-либо критериям, например, возможности протекания элементарной реакции при данных условиях либо возможности протекания реакции вообще.

Следующим этапом является построение поэтапного гиперграфа, для чего необходимо задать список исходных компонентов в системе. Вершины и ребра графа характеризуются весами, которые содержат кинетические и термодинамические коэффициенты.

Чтобы найти максимально возможное количество интересующего компонента в системе, предлагается перебор возможных путей его образования и последующее сравнение ребер гиперграфа на каждом этапе. Элементарные реакции на каждом этапе полагаются равновесными. Из закона действующих масс вычисляются количества компонентов. Анализ каждого этапа проходит последовательно, начиная с первого. Вычисленные количества веществ суммируются.

Список реакций.

На основе заранее заданного списка веществ в реагирующей системе и предположения о том, что взаимодействия являются одно- и двухкомпонентными, формируется

список возможных элементарных реакций. Для системы веществ $s = \{H_2, O_2, H_2O, H_2O_2, OH, HO_2, H\}$ и общей брутто-реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ список элементарных реакций будет следующим [7]:

1. $H_2 \leftrightarrow H + H$.
2. $H_2O \leftrightarrow H + OH$.
3. $H_2 + O_2 \leftrightarrow H_2O_2$.
4. $H_2O_2 \leftrightarrow OH + OH$.
5. $H_2O_2 \leftrightarrow H + HO_2$.
6. $HO_2 \leftrightarrow H + O_2$.
7. $H_2 + O_2 \leftrightarrow OH + OH$.
8. $H_2 + O_2 \leftrightarrow H + HO_2$.
9. $H_2 + H_2O_2 \leftrightarrow H_2O + H_2O$.
10. $H_2 + OH \leftrightarrow H + H_2O$.
11. $H_2 + HO_2 \leftrightarrow H_2O + OH$.

12. $H_2 + HO_2 \leftrightarrow H + H_2O_2$.
13. $H_2O + O_2 \leftrightarrow HO_2 + OH$.
14. $H_2O_2 + O_2 \leftrightarrow HO_2 + HO_2$.
15. $H_2O + OH \leftrightarrow H + H_2O_2$.
16. $H_2O + HO_2 \leftrightarrow H_2O_2 + OH$.
17. $OH + OH \leftrightarrow H + HO_2$.

Полученный список реакций чаще всего является избыточным. Его можно сократить на основании предварительной информации о специфике реагирующей системы и каждой элементарной реакции.

В данной работе критерием сокращения списка реакций являлось наличие их кинетических коэффициентов в базе данных [9]. Были удалены реакции 3, 5, 9, 11, 15. На рис. 1 представлен сокращенный список реакций в виде поэтапного графа для системы с исходными компонентами O_2 и H_2 : всего 3 этапа.

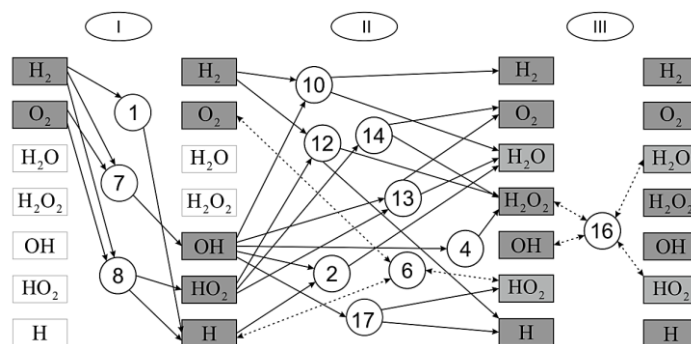


Рис. 1. Поэтапный граф элементарных химических реакций

Примечание: составлено авторами по [7].

Серым обозначены вещества, которые присутствуют в системе на данном этапе. Данный граф является одним из вариантов в [7] всех теоретически возможных вариантов связности графа, а всего таких вариантов – 112 637. Ему соответствует матрица инцидентности (1):

$$\begin{matrix}
 & \begin{matrix} 1 & 2 & 4 & 6 & 7 & 8 & 10 & 12 & 13 & 14 & 16 & 17 \end{matrix} \\
 \begin{matrix} H_2 \\ O_2 \\ H_2O \\ H_2O_2 \\ OH \\ HO_2 \\ H \end{matrix} & \begin{pmatrix}
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 \\
 0 & -1 & -2 & 0 & -2 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 2 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & -2 & 1 & -1 \\
 -2 & -1 & 0 & -1 & 0 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1
 \end{pmatrix}
 \end{pmatrix} \cdot (1)$$

Строки в (1) соответствуют веществам, столбцы – реакциям, а элементами являются коэффициенты соответствующих веществ в соответствующих реакциях.

Веса вершин и дуг химического графа.

Выражение для химического потенциала идеального газа:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p x_i), \quad (2)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал i -го вещества (в данной работе рассчитывался по [10]), Дж·моль⁻¹;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

$p = \frac{P}{P_0}$ – отношение давления в системе к нормальному давлению;

x_i – мольная доля i -го вещества.

При этом для каждой элементарной реакции выполняется условие:

$$\Delta G_r = \sum v_{ir} \mu_i \leq 0,$$

где $r = 1 \dots K$, K – число элементарных реакций в системе;

ΔG_r – локальное изменение энергии Гиббса в процессе реакции;

v_{ir} – стехиометрические коэффициенты i -го вещества в r -й реакции, имеющие отрицательные значения для продуктов реакции.

Знаки коэффициентов выбираются так, чтобы выполнялось условие $\Delta G_r \leq 0$, т. е. для каждой реакции устанавливается, какие вещества являются исходными компонентами, а какие – продуктами реакции.

Уравнение для скорости прямой (+) и обратной (–) реакции:

$$\omega_C^\pm = k_C^\pm \prod_{i=1}^{m^\pm} C_i^\pm, \quad (3)$$

где $C_i^\pm$ – мольные концентрации реагентов (+) и продуктов (–), моль/л;

$k_C^\pm$ – кинетические коэффициенты химических реакций;

$m^\pm$ – число реагентов/продуктов реакции.

Показатель $m^\pm$ равен 1, если происходит диссоциация, и 2, если в реакции взаимодействуют две частицы.

В базе National Institute of Standards and Technology (NIST) [9] константа реакции рассчитывается при давлении в 1 атм следующим образом:

$$k_C^\pm = k_C^\pm(T) = A \times \left(\frac{T}{298} \right)^n e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4)$$

где A , E_a и n – коэффициенты из базы данных. Размерность константы скорости реакции зависит от порядка реакции. В наших расчетах все реакции только 2-го порядка в соответствии с базой данных NIST. Для реакции 2-го порядка константа скорости реакции имеет размерность $\text{см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$. Для согласо-

вания размерностей необходимо произвести перерасчет в $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ путем умножения константы скорости реакции на коэффициент $N_A \times 10^{-6}$, где N_A – число Авогадро.

Поскольку в выражении для химического потенциала (2) участвуют мольные доли, выразим мольные концентрации $C^\pm$ через мольные доли:

$$C^\pm = \frac{n^\pm}{V} = \frac{x^\pm \sigma}{V}, \quad (5)$$

где $n^\pm$ – количество, моль;

$x^\pm$ – мольная доля;

σ – число всех молей в системе, в которой производили измерения констант, моль;

V – объем этой системы, м^3 .

Из уравнения идеального газа:

$$\frac{\sigma}{V} = \frac{P_0}{RT} = \frac{P}{pRT}, \quad (6)$$

где P – давление, для которого производятся расчеты, Па;

P_0 – нормальное давление, 10^5 Па.

Уравнение для скорости реакции запишется следующим образом:

$$\omega_C = \omega_C^+ - \omega_C^- = k_C^+ \prod_{i=1}^{m^+} C_i^+ - k_C^- \prod_{j=1}^{m^-} C_j^- . \quad (7)$$

Обозначим $k_n^\pm = k_C^\pm V^{1-m^\pm}$ и, используя (5), перейдем от концентраций к количествам, тогда уравнение (7) будет выглядеть следующим образом:

$$\omega_n = k_n^+ \prod_{i=1}^{m^+} n_i^+ - k_n^- \prod_{j=1}^{m^-} n_j^- . \quad (8)$$

При установлении состояния равновесия скорости прямой и обратной реакций выравниваются, поэтому $\omega_n^+ = \omega_n^-$, или с учетом того, что $n^\pm = x^\pm \sigma$:

$$k_n^+ \prod_{i=1}^{m^+} n_i^+ = k_n^- \prod_{j=1}^{m^-} n_j^- \Rightarrow \frac{k_n^+}{k_n^-} = \frac{\prod_{j=1}^{m^-} n_j^-}{\prod_{i=1}^{m^+} n_i^+} = \sigma^{m^- - m^+} \frac{\prod_{j=1}^{m^-} x_j^-}{\prod_{i=1}^{m^+} x_i^+}. \quad (9)$$

С другой стороны, условие равновесия реакции:

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^{m^+} \nu_i^+ \mu_i^+ = \sum_{j=1}^{m^-} \nu_j^- \mu_j^-, \quad (10)$$

где μ_i^+ и μ_j^- – химические потенциалы реагентов и продуктов реакции соответственно, Дж/моль. Поскольку реакции двухчастичные, то $\nu_i^\pm = 1$. Объединяя выражения (2), (9) и (10), получаем:

$$k_n^\pm \left(\frac{p}{\sigma} \right)^{-m^\pm} \exp \left(- \sum_{i=1}^{m^\pm} \frac{\mu_i^{\pm,0}}{RT} \right) = \varphi(T, P) = \sigma \left(\frac{p}{P} \right)^{1-m^\pm} \tilde{\varphi}(T), \quad (11)$$

где введены функция $\varphi(T, P)$ и кинетический коэффициент $\tilde{\varphi}(T) = k_n^\pm (RT)^{1-m^\pm} \exp \left(- \sum_{i=1}^{m^\pm} \frac{\mu_i^{\pm,0}}{RT} \right)$.

Функция $\varphi(T, P)$, как видно из (11), может быть определена по концентрационным константам скоростей как прямой, так и обратной реакции. Для практических целей удобно выбирать ту из них, которая, на взгляд исследователя, имеет более достоверный характер.

Выразив $k_n^\pm$ из (11), подставив в (8) и учитывая, что $\exp \left(\sum_{i=1}^{m^+} \frac{\mu_i^{\pm,0}}{RT} \right) \prod_{i=1}^{m^+} n_i^\pm = \exp \left(\sum_{i=1}^{m^+} \frac{\mu_i^\pm}{RT} \right)$, получим:

$$\omega_n = (P_0 \sigma)^{1-m^+} \tilde{\varphi}(T) \left[\exp \left(\sum_{i=1}^{m^+} \frac{\mu_i^+}{RT} \right) - \exp \left(\sum_{j=1}^{m^-} \frac{\mu_j^-}{RT} \right) \right]. \quad (12)$$

Выражение 12 аналогично выражению, данному в [11], с отличием в коэффициенте $(P_0 \sigma)^{1-m^+}$, который учитывает условия в реагирующей системе. В соответствии с (12) каждой дуге можно придать вес $\rho_r = (P_0 \sigma)^{1-m^+} \tilde{\varphi}_r(T)$, а каждой вершине – вес

$v_{ih} = \exp \left(\frac{\mu_{ih}}{RT} \right)$, где h – номер этапа химического графа на рис. 1, начиная с нуля. Скорость r -й реакции определится выражением:

$$\omega_r = \rho_r \left(\prod_{i=1}^{m^+} v_{ip}^+ - \prod_{j=1}^{m^-} v_{jp}^- \right), \quad (13)$$

при этом $v_{kp}^- = v_{kp+1}^+$.

Алгоритм расчета максимального количества.

Для определения реакции, определяющей максимальное образование интересующего вещества, необходимо рассмотреть все пути, приводящие от начальных вершин к нужной вершине. Рассмотрим алгоритм на примере поиска максимального количества гидропероксильного радикала HO_2 для системы реакций, изображенной на рис. 1. Примем температуру в системе 1500 К, давление 10^5 Па, исходные количества водорода H_2 и кислорода O_2 по 1 моль.

1. Находим первый кратчайший путь к образованию HO_2 . Рассмотрим 1-й этап графа G . При этом реакции 1, 7 и 8 имеют общую вершину. Необходимо иметь в виду, что когда потоки нескольких реакций идут в одну вершину, то одна из реакций может «передать» другие и развернуть их в сторону изначальных исходных компонентов.

2. По формуле $\rho_r = (P_0 \sigma)^{1-m^+} \tilde{\varphi}_r(T)$ рассчитываем веса дуг 1, 7 и 8-й реакции графа G : $\rho_1 = 1,27 \times 10^4$, $\rho_7 = 1,45 \times 10^{12}$ и $\rho_8 = 2,22 \times 10^{11}$ моль/с соответственно. Следовательно, реакция 7 приходит в равновесие намного быстрее остальных двух реакций. Их влиянием можно пренебречь.

3. Количества продуктов r -й реакции находим из выражения:

$$\frac{\prod_{j=1}^{m^-} n_j^{eq,-}}{\prod_{i=1}^{m^+} n_i^{eq,+}} = e^{\frac{\Delta G_r}{RT}} \sigma^{m^- - m^+} = K, \quad (14)$$

где $n^{eq,+} = n^{0,+} - n^{eq,-}$; ΔG_r – энергия Гиббса r -й реакции, рассчитанная по [10]. Решаем

уравнение (14) относительно $n^{eq,-} \geq 0$, что и будет равновесным количеством вещества. Считая, что $n^{eq,-} \ll 1$ решение $n^{eq,-} = m \sqrt{(n^{0,+})^{m+}} K$. На следующем этапе цикл повторяем. На данном этапе находим равновесное количество для OH: $n_7^{OH} = \sqrt{n_7^{O_2} n_7^{H_2} K_7} \approx 2,66 \times 10^{-1}$, при $n_7^{O_2} = n_7^{H_2} = 1$.

4. На втором этапе с образованными на первом этапе веществами возможна реакция 17, по ней и рассчитываем количество HO_2 : $n_{17}^{HO_2} = \sqrt{n_7^{OH} n_7^{OH} K_{17}} \approx 3,48 \times 10^{-4}$.

5. Далее, реакцию 7 убираем из списка реакций (т. е. убираем дугу 7 на графе G) и вновь находим кратчайший путь к вершине HO_2 . Реакцией с максимальным весом оказывается реакция 8. Расчет по ней дает значение $n_8^{HO_2} = \sqrt{n_8^{O_2} n_8^{H_2} K_8} \approx 1,79 \times 10^{-4}$, при $n_8^{O_2} = n_8^{H_2} = 1$. Если запретить реакции 12 и 14

(поскольку они расходуют HO_2), останется реакция 6, вклад которой в общее количество HO_2 : $n_6^{HO_2} = \sqrt{n_6^{O_2} n_6^H K_6} \approx 9,64 \times 10^{-2}$, при $n_6^H = n_6^H = n_8^{HO_2}$ и $n_6^{O_2} = n_8^{O_2} - n_8^{HO_2} \approx 9,99$. В сумме $n^{HO_2} \approx 9,66 \times 10^{-2}$.

6. Убираем реакции 7 и 8 и видим, что остается только реакция 1. Она инициирует реакцию 6. Сначала рассчитаем количество H: $n_1^H = \sqrt{\sigma n^{H_2} K_1} \approx 2,47 \times 10^{-5}$, $n^{H_2} = 1$. На следующем этапе расчет по реакции 6 дает $n_6^{HO_2} = \sqrt{n_6^{O_2} n_6^H K_6} \approx 4,28 \times 10^{-2}$, где $n_6^H = n_1^H$, $n_6^{O_2} = 1$.

7. Теперь убираем из графа реакцию 8. Прямая связность графа G после этого нарушается, следовательно, других путей к вершине HO_2 нет. Таким образом, $n^{HO_2} \approx 9,66 \times 10^{-2}$, полученное на шаге 4.

В табл. 1 приведены справочные данные, которые были применены в расчетах.

Таблица 1

Справочные данные для расчета максимального количества

Номер реакции	Константа скорости реакции, $m^3/(mоль \cdot c)$	Константа равновесия K
1: $H_2 \rightarrow H + H$	$1,08 \times 10^{-4}$	$6,13 \times 10^{-10}$
6: $H + O_2 \rightarrow HO_2$	$1,00 \times 10^{-14}$	52,5
7: $H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$	26,6	$7,08 \times 10^{-2}$
8: $H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	4,08	$3,22 \times 10^{-8}$
17: $OH + OH \rightarrow H + HO_2$	0,20	$4,55 \times 10^{-7}$

Примечание: составлено авторами по [9, 10].

На рис. 2 представлены результаты расчета как через максимальные веса дуг, так и по теоретически возможному содержанию интересующего вещества.

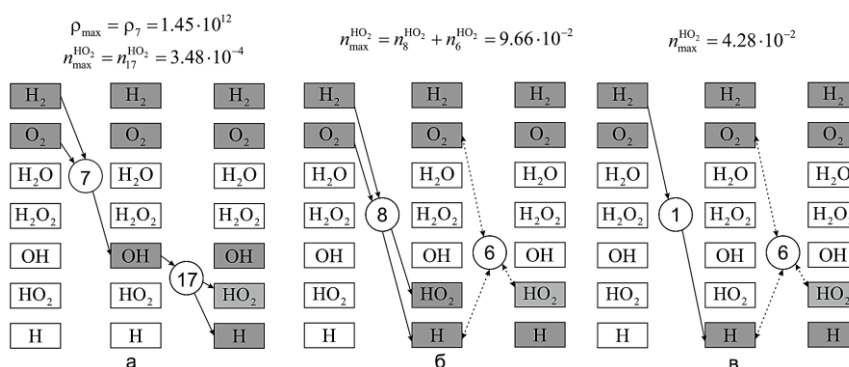


Рис. 2. Варианты образования HO_2 :

а) расчет через максимальные веса дуг; б) расчет без учета весов дуг; в) расчет с исключением реакций 7 и 8

Примечание: составлено авторами.

Таким образом, максимально возможное количество $n^{\text{HO}_2} = 9,66 \times 10^{-2}$ возможно, если запретить реакции 1 и 7. Данное значение требует обоснования и сравнения с результатами других исследователей, что и планируется сделать в дальнейшем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленная методика была реализована в среде MATLAB. Полученное значение количества $n^{\text{HO}_2} = 9,66 \times 10^{-2}$ возможно при запрете реакций $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$ и $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$. Запрет данных реакций приводит к тому, что не образуется главный продукт брутто-реакции – вода. Другое максимально возможное значение – $n_{\text{max}}^{\text{HO}_2} = 3,48 \times 10^{-4}$ получено при сравнении дуг гиперграфа. Это значение более вероятно из-за возможности образования воды. Значение, полученное в [12], составляет $4,8 \times 10^{-3}$ моль. Такое значение возможно при протекании реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$, предшествует которой реакция (3), а она была исключена из наших расчетов как маловероятная. Максимальное количество гидропероксильного радикала, рассчитанное по методу экстремаль-

ных промежуточных состояний [13], равно 0,81 моль, что значительно выше оценок, полученных на базе кинетического анализа.

Поэтапный химический граф, представленный в данной работе, дает возможность визуализации и анализа механизма химических реакций в многокомпонентной химической системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поиск максимального количества компонента сводится к последовательному сравнению весов ребер поэтапного графа и решению систем квадратичных алгебраических уравнений. На основе матрицы инцидентности такой поиск достаточно легко алгоритмизируется. Каждый этап графа соответствует состоянию стационара. Следует учитывать и то, что на каждом шаге в зависимости от условий протекания брутто-реакции направление элементарных реакций может изменяться, и, соответственно, изменяется структура графа. Такой анализ химического поэтапного графа составляет отдельную задачу как в плане математического формализма, так и в плане алгоритмической реализации, а также является следующим этапом данного исследования.

Список источников

1. Антипина Е. В. Применение теории графов при решении задач моделирования химических реакций // NovaInfo. 2022. № 130. С. 4–5.
2. Кинг Р. Химические приложения топологии и теории графов. М.: Мир, 1987. 560 с.
3. Feinberg M. Foundations of Chemical Reaction Network Theory. Cham, Switzerland: Springer, 2019. 473 p.
4. Спивак С. И., Исмагилова А. С., Гибеева Р. А. Теоретико-графовый метод анализа информативности кинетических экспериментов при определении параметров // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19, № 4. С. 1126–1130.
5. Gao X., Yang S., Sun W. A Global Pathway Selection Algorithm for the Reduction of Detailed Chemical Kinetic Mechanisms. Combust Flame. 2016. Vol. 167. P. 238–247.
6. Wang Q.-D. Skeletal Mechanism Generation for High-Temperature Combustion of H₂/CO/C₁–C₄ Hydrocarbons. Energy Fuels. 2013. Vol. 27, No. 7. P. 4021–4030.
7. Козлова М. А., Шаманский В. А. Построение графа химических реакций для анализа реагирующих систем // Информационные и математиче-

References

1. Antipina E. V. Application of Graph Theory in Solving Problems of Modeling Chemical Reactions. NovaInfo. 2022. No. 130. P. 4–5. (In Russian).
2. King R. B. Chemical Applications of Topology and Graph Theory. Moscow: Mir, 1987. 560 p. (In Russian).
3. Feinberg M. Foundations of Chemical Reaction Network Theory. Cham, Switzerland: Springer, 2019. 473 p.
4. Spivak S. I., Ismagilova A. S., Gibaeva R. A. Graph-Theoretical Method of Informativity Analysis of Kinetic Experiments Determining Parameters. Vestnik of Bashkir University. 2014. Vol. 19, No. 4. P. 1126–1130. (In Russian).
5. Gao X., Yang S., Sun W. A Global Pathway Selection Algorithm for the Reduction of Detailed Chemical Kinetic Mechanisms. Combust Flame. 2016. Vol. 167. P. 238–247.
6. Wang Q.-D. Skeletal Mechanism Generation for High-Temperature Combustion of H₂/CO/C₁–C₄ Hydrocarbons. Energy Fuels. 2013. Vol. 27, No. 7. P. 4021–4030.
7. Kozlova M. A., Shamansky V. A. Application of Graphs for the Analysis of the Mechanism of Chemical Kinetics. Information and Mathematical Technologies

- ские технологии в науке и управлении. 2022. № 4. С. 108–118. DOI 10.38028/ESI.2022.28.4.008.
8. Chen Y., Chen J.-Y. Towards Improved Automatic Chemical Kinetic Model Reduction Regarding Ignition Delays and Flame Speeds. *Combust Flame*. 2018. Vol. 190. P. 293–301.
9. NIST Chemical Kinetics Database. URL: <https://kinetics.nist.gov/kinetics/> (дата обращения: 11.12.2022).
10. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М. : Наука, 1978. Т. 1. 496 с.
11. Горбань А. Н. Обход равновесия: уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ. Новосибирск : Наука, 1984. 227 с.
12. Chiavazzo E., Karlin I. V., Frouzakis C. E., Boulouchos K. Method of Invariant Grid for Model Reduction of Hydrogen Combustion. 2007. DOI 10.48550/arXiv.0712.2386.
13. Горбань А. Н., Каганович Б. М., Филиппов С. П. Термодинамические равновесия и экстремумы: Анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико-химических и технических системах. Новосибирск : Наука, 2001. 296 с.
- in Science and Management. 2022. No. 4. P. 108–118. DOI 10.38028/ESI.2022.28.4.008. (In Russian).
8. Chen Y., Chen J.-Y. Towards Improved Automatic Chemical Kinetic Model Reduction Regarding Ignition Delays and Flame Speeds. *Combust Flame*. 2018. Vol. 190. P. 293–301.
9. NIST Chemical Kinetics Database. URL: <https://kinetics.nist.gov/kinetics/> (accessed: 11.12.2022).
10. Gurvich L. V., Veits I. V., Medvedev V. A. *Termodinamicheskie svoistva individualnykh veshchestv*. Moscow : Nauka, 1978. Vol. 1. 496 p. (In Russian).
11. Gorban A. N. *Obkhod ravnovesiia: uravneniia khimicheskoi kinetiki i ikh termodinamicheskii analiz*. Novosibirsk : Nauka, 1984. 227 p. (In Russian).
12. Chiavazzo E., Karlin I. V., Frouzakis C. E., Boulouchos K. Method of Invariant Grid for Model Reduction of Hydrogen Combustion. 2007. DOI 10.48550/arXiv.0712.2386.
13. Gorban A. N., Kaganovich B. M., Filippov S. P. *Termodinamicheskie ravnovesiia i eks-tremumy: Analiz oblastei dostizhimosti i chastichnykh ravnovesii v fiziko-khimicheskikh i tekhnicheskikh sistemakh*. Novosibirsk : Nauka, 2001. 296 p. (In Russian).

Информация об авторах

М. А. Козлова – аспирант, инженер-исследователь.

В. А. Шаманский – кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

M. A. Kozlova – Postgraduate, Research Engineer.

V. A. Shamansky – Candidate of Sciences (Chemistry), Senior Researcher.