

УДК 54.01, 519.1, 51-7

DOI:10.38028/ESI.2022.28.4.008

Построение графа химических реакций для анализа реагирующих систем Козлова Мария Александровна, Шаманский Виталий Алексеевич

Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН,
Россия, Иркутск, *kma95@isem.irk.ru*

Аннотация. В материале изложена методика построения ориентированного гиперграфа химических реакций для реагирующей системы. Анализ такого графа дает возможность оценивать влияние тех или иных реакций и реакционных путей (брутто-реакций) на химический состав конечных продуктов. В данной работе был выполнен перебор всех возможных комбинаций элементарных реакций горения водорода в кислороде, при этом критерием связности соответствующего графа выступало образование всех веществ из заданного заранее списка и была рассчитана вероятность обрыва.

Ключевые слова: граф химических реакций, химическая кинетика, математическое моделирование, процессы горения

Цитирование: Козлова М.А. Построение графа химических реакций для анализа реагирующих систем / М.А. Козлова, В.А. Шаманский // Информационные и математические технологии в науке и управлении. – 2022. – № 4(28). – С. 108-118. – DOI:10.38028/ESI.2022.28.4.008.

Введение. О способах применения теории графов в химии дают представление такие обзорные работы, как [1, 2]. В работе [2] проводят обзор по реакционным сетям и математическим теоремам, связанные с ними. В [3, 4] предлагается теоретико-графовый метод оценки различия реакционных сетей, обладающих способностью к множественным равновесиям, и сетей, не обладающих такой способностью. В обзоре [5] рассматриваются различные аспекты теории химических графов, в частности, формулировка химической кинетики на химическом графе. В [6] предложен метод решения однородных и неоднородных систем дифференциальных уравнений, используемых в химической кинетике и фармакокинетике, на основе принципов потокового графа. В работе [7] приведена интерпретация химических соединений и химических реакций с помощью графов для создания алгоритмов определения базиса маршрутов.

В работе [8] был проведён анализ циклов графа сложной химической реакции. Использование графов реакций (термодинамические химические цепи) для термодинамического исследования химических систем было детально описано в [9]. Там каждая дуга соответствовала потоку одного или нескольких веществ, как вступающих в какую-либо реакцию, так и не реагирующих, и в результате получали изменение количества веществ в той или иной реакции (дуге) в процессе достижения системой равновесия. Проблемой в этом случае, как отмечают сами авторы, является некоторый произвол в построении графа, связанный с выбором механизма химических превращений.

В целом работ по моделированию горения газовых топлив достаточно много, однако большая часть таких работ имеет частный характер с эмпирическим содержанием, привязанным к конкретным топливам и конструкциям реакторов. Главная проблема таких подходов – это предсказание оптимальных параметров ведения процесса и конструкции камеры сгорания. Поиск ведется «наощупь», интуитивно, перебором. При этом основную сложность в моделирование горения реагирующих систем вносят химические реакции, которые развиваются в пространстве и во времени с выделением или поглощением тепла и изменением состава системы. Даже простые в химической области системы приводят к довольно громоздким моделям. Например, при горении водорода в чистом воздухе (только два исходных вещества – O_2 и H_2 ,) кинетических компонентов в реакционной смеси будет восемь: H_2 , O_2 , H_2O , H_2O_2 , OH , HO_2 , H , O [10]. Обратимых всех возможных бимолекулярных реакций – тридцать. В литературе по моделированию процессов горения и химической кинетики с помощью

графов часто встречается постановка задачи оптимизации расчёта, поскольку число реакций велико. Например, в [11-14] предложены алгоритмы глобального выбора пути для сокращения количества подробных кинетических механизмов.

Предлагаемый в данной работе подход с применением ориентированных гиперграфов потоков реакций позволяет включить в модели промежуточные реакции, более детально учитывать химический механизм целевых превращений. Анализ связности гиперграфа химических реакций позволяет исследовать механизм развития химического превращения системы, выделить пути формирования конечных продуктов и способы воздействия на систему, направленные на их целевое формирование.

1. Понятие идеальной реакции. Для реакций в газовой фазе будем опираться на следующие положения:

- Взаимодействия происходят только между двумя частицами. Многочастичные взаимодействия, которые обычно принято записывать в работах по химической кинетике в общем виде $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_i A_i$, где $A_1, A_2 \dots A_i$ – реагирующие вещества, $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_i$ – соответствующие стехиометрические коэффициенты, являются суммирующими и удобны скорее для краткой записи суммы процессов, чем для моделирования и исследования реальной химической системы. Необходимо отметить, что одновременное столкновение в газовой фазе более двух частиц при умеренных давлениях крайне маловероятно, а если учесть принципы квантовой механики, в частности, принцип неопределенности Гейзенберга, то и невозможно. Любое условное трехчастичное столкновение $A+B+C$ частиц A, B и C можно представить как двухэтапный процесс: $A+B=AB$, $AB+C$. При этом к списку веществ следует добавить малоустойчивое соединение AB . Условное трехчастичное столкновение реализуется в случае, когда время жизни AB больше обратной частоты столкновений.
- Если не оговаривается особо, используется уравнение состояния идеального газа и соответствующее выражение для химического потенциала: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p x_i)$, где μ_i^0 – стандартный химический потенциал i -го вещества, Дж·моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; p – отношение давления в системе к нормальному давлению; x_i – мольная доля i -го вещества. При этом для каждой элементарной реакции выполняется условие: $\Delta G_r = \sum \nu_{ir} \mu_i \leq 0$, где $r = 1 \dots K$, K – число элементарных реакций в системе; ΔG_r – локальное изменение энергии Гиббса в процессе реакции; ν_{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.
- Всякая элементарная реакция имеет противоположную, т.е. все элементарные реакции полагаются обратимыми. Фактически, это необходимое свойство для определения понятия элементарной реакции. Все реакции, трактуемые как необратимые, например, горение метана или, нагляднее, разложение (взрыв) нитроглицерина, являются сложными, состоящими из сотен и тысяч обратимых элементарных стадий. Обратимость реакции можно представить как следствие изменения условий её протекания.

Реакции, отвечающие вышеперечисленным условиям, и будем называть «идеальными».

2. Матрица стехиометрических индексов. Рассмотрим простейшую систему с горением – реакцию горения водорода в кислороде с образованием воды:



Модель химического процесса начинается с задания списка веществ, участвующих в нем. В этот список входят исходные вещества, продукты реакций, промежуточные малоустойчивые вещества, содержание которых может быть много меньше исходных и конечных продуктов, но без которых кинетический граф химического процесса может оказаться несвязным, а также вещества, не участвующие в химических реакциях, но влияющие на их характеристики. Правильно заданный список веществ – важное условие правильности самой модели. В первую очередь это касается промежуточных компонентов, список которых не всегда очевиден, и, даже при выполнении связности графа элементарных реакций, неполное его представление может сильно исказить динамику системы и привести к неверным результатам вычислений. В нашем случае для реакции (1) на основе [10] список компонентов s будет следующим: $s = \{ \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}, \text{HO}_2, \text{H} \}$. При температуре в зоне горения меньше 2000 С диссоциацией молекул O_2 можно пренебречь, одновременно полагая, что частица атомарного кислорода в реакциях не образуется и не участвует.

Каждому списку компонентов s с вектором их исходных количеств x (для рассматриваемого примера: $x = [1, 1, 0, 0, 0, 0, 0]$) соответствует матрица A стехиометрических индексов составляющих их химических элементов $\{ \text{H}, \text{O} \}$:

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 & 2 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 2 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Поскольку система предполагается замкнутой, т.е. не происходит массообмена с внешней средой, данная матрица (2) такая, что в процессе всех химических превращений выполняется баланс $A \cdot x = b$, где b – количества элементов $\{ \text{H}, \text{O} \}$. Таким образом, размерность матрицы A : $m \times n$, где m – число элементов, n – число веществ. Из условия двухчастичности взаимодействий следует, что любые три столбца или линейно связанные две пары столбцов матрицы A , образующие нулевые линейные комбинации, будут соответствовать возможной химической реакции. Полный перебор таких линейных комбинаций даст исчерпывающий список элементарных стадий в системе. Очевидно, что при такой операции материальный баланс выполняется автоматически. В кинетической модели начальные и конечные продукты должны быть связаны системой реакций, содержащих промежуточные химические вещества.

3. Построение графа химических реакций. На основании вышесказанного составляется список всех возможных идеальных реакций. В системе с исходными веществами H_2 и O_2 для указанного выше списка s таких реакций будет 17 (таблица 1).

Таблица 1. Все возможные реакции

1. $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{H}$	7. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{OH}$	13. $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$
2. $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H} + \text{OH}$	8. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{HO}_2$	14. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2$
3. $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	9. $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	15. $\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$
4. $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{OH}$	10. $\text{H}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	16. $\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$
5. $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{HO}_2$	11. $\text{H}_2 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	17. $\text{OH} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H} + \text{HO}_2$
6. $\text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{O}_2$	12. $\text{H}_2 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	

Полученному списку реакций соответствует матрица инцидентности R , где, как принято, строки соответствуют веществам, столбцы – реакциям, а элементами являются коэффициенты соответствующих веществ в соответствующих реакциях. Матрица R для системы реакций 1-17 с исходным вектором количеств веществ x выглядит следующим образом:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & -1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -2 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ -2 & -1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Номер столбца матрицы (3) соответствует номеру реакции из списка 1-17, а номер строки – номеру вещества в списке s . Дуга такого графа может связать более двух вершин, поэтому элементы матрицы инцидентности могут быть больше единицы по модулю, и мы имеем дело с гиперграфом. При этом выполняется условие материального баланса: $\mathbf{A} \cdot \mathbf{R} = \mathbf{0}$, т. е. матрицы (2) и (3) ортогональны.

Вектор начальных количеств веществ определяет последовательность протекания элементарных реакций. Очевидно, что начальными реакциями могут быть только те, у которых в системе присутствуют исходные вещества. Из списка 1-17 такими реакциями являются 1, 3, 7 и 8. Эти реакции производят все вещества из списка s , кроме H_2O , которые, в свою очередь иницируют остальные реакции. По очередности протекания, таким образом, реакции 1-17 можно распределить по 2-м этапам, причём часть реакций протекает преимущественно в одну сторону.

Такой анализ был выполнен на базе матрицы инцидентности \mathbf{R} . На рис. 1 представлен граф G , построенный на основе матрицы \mathbf{R} с учётом последовательности протекания элементарных стадий.

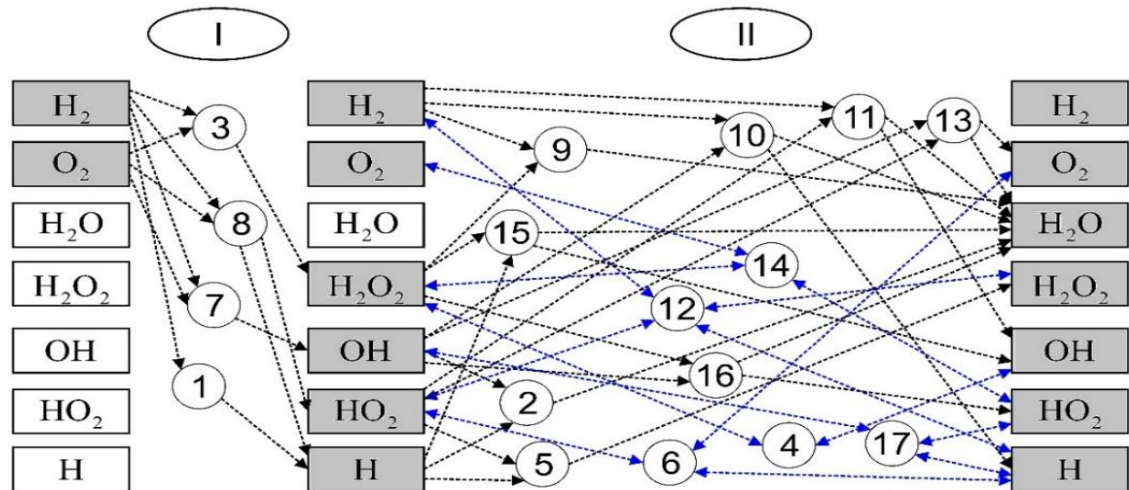


Рис. 1. Поэтапный гиперграф G элементарных реакций 1-17 взаимодействия водорода и кислорода

Для наглядности одно и то же вещество удобно на этом графе представлять несколькими вершинами, поскольку состояние вещества после каждого этапа может измениться. Такое состояние будем считать промежуточным. На рис. 1 серыми прямоугольниками обозначены вещества, присутствующие в реагирующей системе на данном этапе.

С помощью представленного на рис. 1 графа можно проанализировать, насколько важно правильно задавать список веществ, участвующих в реакции, и список самих реакций. При этом надо различать два типа связности:

1. Связность, нарушение которой приводит к разрыву пути от исходных веществ к какому-либо конечному или промежуточному компоненту. Будем называть такую связность «прямой».
2. Связность, нарушение которой приводит к разбиению гиперграфа на несколько подграфов, совокупность которых сохраняет прямую связность исходного графа. Такую связность будем называть «латеральной».

Данный гиперграф на рис. 1 ориентирован в соответствии с термодинамическими условиями протекания реакций. Такие графы можно назвать термодинамически ориентированными. На начальном этапе, когда есть нулевые содержания компонентов, ориентация потоков осуществляется на основе матрицы инцидентности, просто исходя из очередности появления веществ.

Если водород сжигать в воздухе (три исходных вещества – O_2 , H_2 и N_2), компонентов становится 21: O_2 , H_2 , N_2 , H_2O , H_2O_2 , NH , N_2H_2 , N_2H_4 , NH_3 , NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , NN_2 , HO_2 , NH_2 , OH , O , H , N . Теоретически возможных обратимых реакций – 189. Если вместо водорода мы возьмем метан и будем сжигать его в воздухе, число компонентов станет – 30, число реакций – 412. Конечно, само по себе большое количество реакций в химико-кинетическом блоке модели еще не предвещает особой сложности в организации численного решения на современных компьютерах. Так, например, в работе [15] был сформирован детальный механизм горения керосина и п-декана (со сложной стадией их пиролиза), состоящей из 193 веществ и 1085 реакций.

4. Анализ связности графа химических реакций. Полученный список 1-17 из таблицы 1 промежуточных реакций является избыточным. Его можно сократить, опираясь на предварительную информацию о специфике протекания каждого химического взаимодействия. Такое сокращение наиболее эффективно, если удастся сократить список веществ на основании слабого влияния некоторых компонентов на результат расчетов. Это можно сделать, исследуя граф химических реакций. В системах с относительно невысоким температурным уровнем в зоне горения можно исключить реакции с высокой энергией активации, такие, как $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$, $H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$ или $H_2O + O_2 \rightarrow HO_2 + OH$. Для каждой химической системы такой анализ индивидуален и зависит от условий и задач исследования.

Посмотрим, как удаление того или иного набора реакций влияет на связность химического графа, т. е. на образование отдельных веществ из списка s . Под удалением (обрывом) реакции понимается установление таких параметров состояния системы, когда скорость этой реакции значительно замедляется или изменяется ее направление.

Введём понятие «вероятность обрыва реакции (4) в зависимости от числа удалённых реакций k »:

$$P_k = \frac{(N_n^k)^{break}}{N_n^k} \quad (4)$$

где $(N_n^k)^{break}$ – число вариантов несвязного графа из N_n^k ; $N_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$ – число всех вариантов для k удалённых реакций; n – число всех возможных реакций из списка 1-17.

На рис. 2 представлена зависимость вероятности обрыва от числа удаляемых реакций.

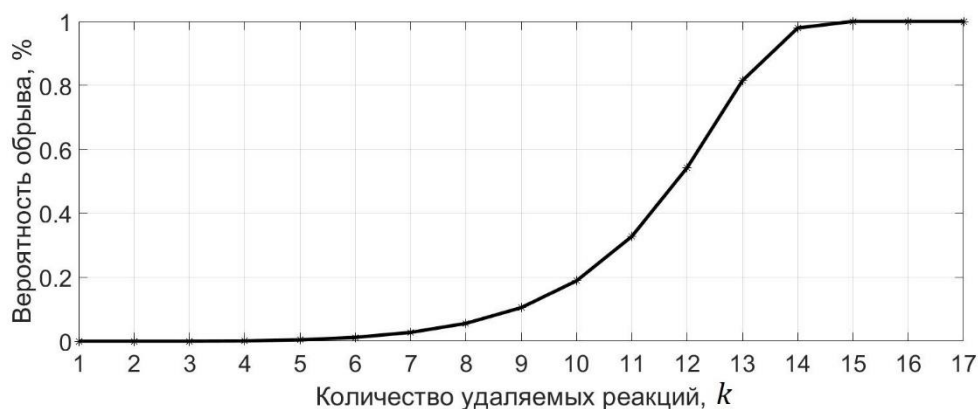


Рис. 2. Вероятность обрыва в зависимости от числа удаляемых реакций

В таблице 2 представлены числа всевозможных вариантов в зависимости от числа удаляемых из списка 1-17 реакций.

Таблица 2. Число вариантов

Число удаляемых из списка реакций, k	Число вариантов, при которых связность не нарушается, $N_n^k - (N_n^k)^{break}$	Число всех удаляемых вариантов, N_n^k
1	17	17
2	136	136
3	680	680
4	2378	2380
5	6163	6188
6	12230	12376
7	18917	19448
8	22960	24310
9	21764	24310
10	15781	19448
11	8324	12376
12	2832	6188
13	441	2380
14	14	680
15	0	136
16	0	17
17	0	1
Всего	112637	131071

Из приведенных данных видно, что, несмотря на удаление 14 реакций из 17 возможных, всё-таки возможно образование всех веществ из списка: 14 комбинаций из 680 возможных сочетаний привели к образованию всех веществ из списка s (то, что число удалённых реакций 14 и число успешно завершённых механизмов тоже 14, – совпадение). В таблице 3 представлены все эти 14 вариантов, при этом все реакции протекают только в одну сторону.

Таблица 3. Варианты, при которых связность сохраняется для трёх реакций

№	I этап	II этап	III этап
1	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$
2	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H_2 + HO_2 \rightarrow H + H_2O_2$	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$
3	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$	$H_2O + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + OH$

№	I этап	II этап	III этап
4	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$	$H_2O + OH \rightarrow H + H_2O_2$
5	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$	$H_2O + H_2O \rightarrow H_2 + H_2O_2$
6	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$
7	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$
8	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$	$H_2O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$
9	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$	$H_2O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$
10	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$ $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	
11	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$ $H_2 + HO_2 \rightarrow H + H_2O_2$	
12	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$ $H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$	
13	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$ $H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$	
14	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$ $H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$	

На рис. 3 представлен граф для 3-го механизма.

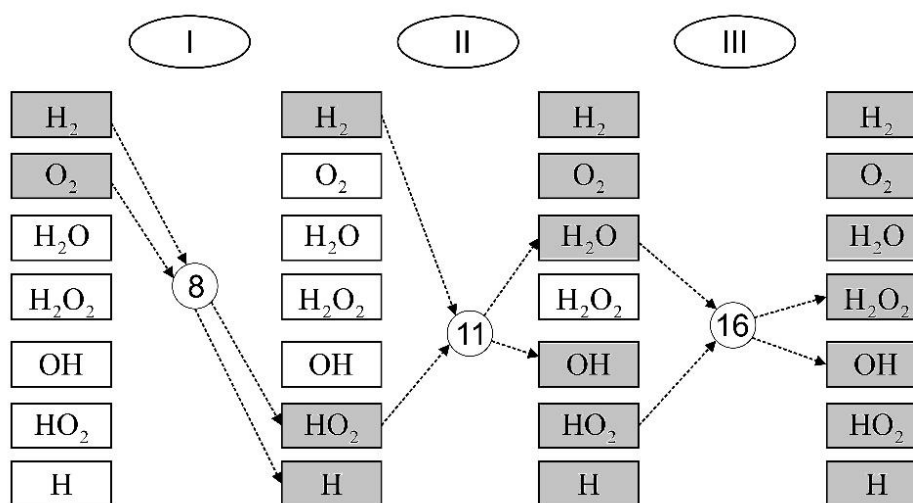


Рис. 3. Этапы для 3-го варианта из таблицы 3

Например, при третьем механизме для образования H₂O достаточно двух реакций из списка 1-17: 8-й и 11-й. В реальности такое, однако, невозможно, поскольку данные реакции требуют высокой энергии активации.

На рис. 4 для примера представлен граф, соответствующий одному из 8324 вариантов реакций, сохраняющих связность графа, при этом удалены 11 реакций.

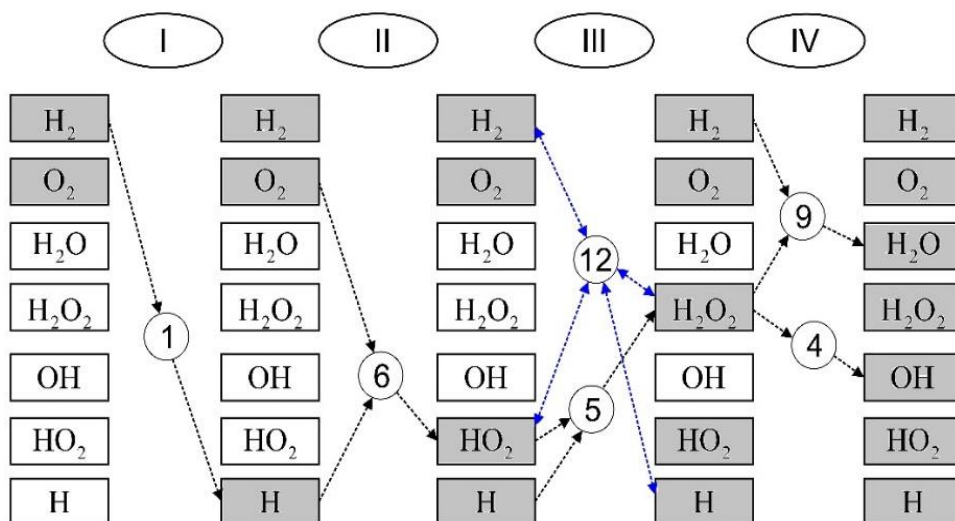


Рис. 4. Вариант этапов для 11 удалённых реакций

Если оставить реакции 1, 3, 5, 6 и 12, то не образуются гидроксил OH и вода H_2O , вследствие чего нарушается связность графа (рис. 5).

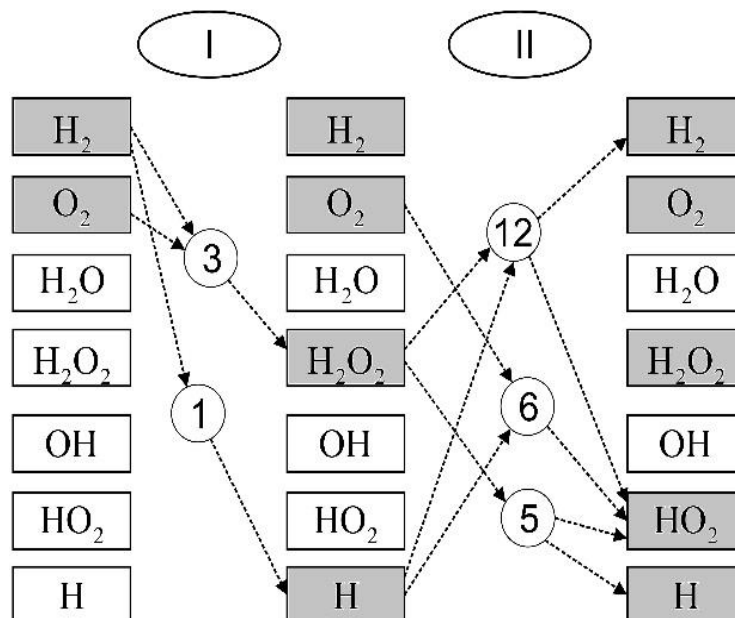


Рис. 5. Пример несвязного графа химических реакций

В то же время удаление комбинации, например, из 3-й, 5-й, 7-й, 8-й, 16-й и 17-й реакций приводит к тому, что в системе оказываются только O_2 , H_2 и H . К такому же результату приводит и удаление 4-й, 7-й, 9-й, 11-й, 15-й и 17-й реакций (реакций, в которых участвует вода H_2O).

Заключение. На основе графа химических реакций можно исследовать устойчивость реакционного механизма, например, стабильность факельного горения, в зависимости от внешних факторов, таких, как температура, давление, концентрация реагирующих веществ, а также выявлять возможности подавления образования нежелательных продуктов, таких, например, как оксиды азота или сажа. Ориентация графа, отвечающая направлению химических реакций, проводится на каждом шаге расчета с учетом текущих термодинамических параметров реакционной среды. На основе ориентации реакционных потоков и структуры графа реакций выделяются равновесные реакции и лимитирующие потоки. При этом любое хи-

мическое превращение системы может быть представлено в виде линейной комбинации обратимых базисных реакций. Полнота базиса определяется принятым списком химических компонентов реагирующей системы. В данной статье были рассмотрены принципы построения такого графа и на примере горения водорода в кислороде показана процедура анализа устойчивости реакционного процесса. При этом 86% вариантов приводят к сохранению связности графа, т. е. образованию всех веществ из исходного списка s . Анализ был проведен без учета значений кинетических коэффициентов для тех или иных внешних условий.

Конечно, для такой простой системы, как горение водорода в кислороде список веществ достаточно очевиден, однако для более сложных систем, какие обычно свойственны химическим реакторам в энергетических установках, такой список должен быть тщательно выверен. Лучше всего взять избыточный набор и далее на основании связности графа и с учетом незначительности скоростей реакций с рассматриваемыми веществами (когда для получения конечных продуктов есть другие пути) отсеять лишние вещества. Разумеется, скорости реакций надо рассмотреть во всем диапазоне возможных температур и давлений изменяющейся системы. Также для составления списка веществ можно задать элементный состав и на его основе выбрать из имеющейся базы термодинамических данных вещества.

Благодарности. 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).

Список источников

1. Антипина Е.В. Применение теории графов при решении задач моделирования химических реакций / Е.В. Антипина // *НоваИнфо*, 2022. – № 130. – С. 4-5.
2. Feinberg M. *Foundations of Chemical Reaction Network Theory*, Applied Mathematical Sciences. New York, Springer International Publishing, 2019, vol. 202, p. 454.
3. Craciun G., Feinberg M. Multiple Equilibria in Complex Chemical Reaction Networks: I. The Injectivity Property. *Society for Industrial and Applied Mathematics*, 2005, vol. 65, no. 5, pp. 1526-1546, DOI:10.1137/S0036139904440278.
4. Craciun G., Feinberg M. Multiple Equilibria in Complex Chemical Reaction Networks: I. The Species-Reaction Graph. *Society for Industrial and Applied Mathematics*, 2006, vol. 66, no. 4, pp. 1321-1338, DOI:10.1137/050634177.
5. García-Domenech R., Galvez J., de Julian-Ortiz J.V. Some New Trends in Chemical Graph Theory. *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, no. 3, pp. 1127-1169, DOI: 10.1021/cr0780006.
6. Socol M., Baldea I. A New Approach of Flow Graph Theory Applied in Physical Chemistry. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2006, vol. 53, no. 4, pp. 773-781.
7. Исмагилова А.С. Теоретико-графовая интерпретация химических соединений и химических реакций / А.С. Исмагилова, А.И. Ахметьянова, С.И. Спивак // *Доклады Башкирского университета*, 2016. – т. 1. – № 1. – С. 36-39.
8. Спивак С.И. Теоретико-графовая интерпретация суммарных уравнений химических реакций / С.И. Спивак, А.С. Исмагилова, И.А. Стройкина // *Вестник Башкирского университета*, 2013. – т. 18. – № 2. – С. 300-302.
9. Каганович Б.М. Моделирование термодинамических процессов / Б.М. Каганович, С.П. Филиппов, Е.Г. Анциферов. – Новосибирск: Наука, 1993. – 101 с.
10. Гельфанд Б.Е. Водород. Параметры горения и взрыва / Б.Е. Гельфанд, О.Е. Попов, Б.Б. Чайванов // М.: Физматлит, 2008. – 288 с.
11. Chen Y., Chen J.-Y. Towards improved automatic chemical kinetic model reduction regarding ignition delays and flame speeds. *Combustion and Flame*, 2018, vol. 190, pp. 293-301, DOI:10.1016/j.combustflame.2017.11.024.
12. Gao X., Yang S., Sun W. A global pathway selection algorithm for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 2016, vol. 167, pp. 238-247, DOI:10.1016/j.combustflame.2016.02.007.
13. Lu T., Law C.K. A directed relation graph method for mechanism reduction, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, vol. 30, no. 1, pp. 1333-1341, DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.145.
14. Lu T., Law C.K. On the applicability of directed relation graphs to the reduction of reaction mechanisms. *Combustion and Flame*, 2006, vol. 146, no. 3, pp. 472-483, DOI: doi:10.1016/j.combustflame.2006.04.017.

15. Lindstedt R.P., Maurice L.Q. Detailed Chemical-Kinetic Model for Aviation Fuels. *Journal of Propulsion and Power*, 2000, vol. 16, no. 2, pp. 187-195.

Козлова Мария Александровна. Аспирант, инженер-исследователь отдела теплосиловых систем, Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН, РИИЦ AuthorID: 1157720, SPIN: 3200-4313, ORCID: 0000-0001-8860-6768, kma95@isem.irk.ru, Россия, Иркутск, Лермонтова д.130.

Шаманский Виталий Алексеевич. К.х.н., с.н.с. отдела теплосиловых систем, Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН, РИИЦ AuthorID: 151206, SPIN: 4061-6797, ORCID: 0000-0002-4515-3444, vita@isem.irk.ru, Россия, Иркутск, Лермонтова д.130.

UDC 54.01, 519.1, 51-7

DOI:10.38028/ESI.2022.28.4.008

Application of graphs for the analysis of the mechanism of chemical kinetics

Mariia A. Kozlova, Vitaly A. Shamansky

Melentiev Energy Systems Institute SB RAS,
Russia, Irkutsk, kma95@isem.irk.ru

Abstract. The article describes a technique for constructing an oriented hypergraph of chemical reactions for a reacting system. The analysis of such a graph makes it possible to evaluate the influence of certain reactions and reaction paths (total reactions) on the chemical composition of the final products. In this work, all possible combinations of elementary reactions of hydrogen combustion in oxygen were enumerated, while the criterion for the connectivity of the corresponding graph was the formation of all substances from a pre-specified list, while the probability of termination was calculated.

Keywords: graph of chemical reactions, chemical kinetics, mathematical modeling, combustion processes

Acknowledgements: 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.CKP.21.0038).

References

1. Antipina E.V. *Primenenie teorii grafov pri reshenii zadach modelirovaniya himicheskikh reakcii* [Application of graph theory in solving problems of modeling chemical reactions]. *NovaInfo* [NovaInfo], 2022, no. 130, pp. 4-5.
2. Feinberg M. *Foundations of Chemical Reaction Network Theory*, Applied Mathematical Sciences. New York, Springer International Publishing, 2019, vol. 202, pp. 454.
3. Craciun G., Feinberg M. *Multiple Equilibria in Complex Chemical Reaction Networks: I. The Injectivity Property*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2005, vol. 65, no. 5, pp. 1526-1546, DOI:10.1137/S0036139904440278.
4. Craciun G., Feinberg M. *Multiple Equilibria in Complex Chemical Reaction Networks: I. The Species-Reaction Graph*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2006, vol. 66, no. 4, pp. 1321-1338, DOI:10.1137/050634177.
5. Garcia-Domenech R., Galvez J., de Julian-Ortiz J.V. *Some New Trends in Chemical Graph Theory*. *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, no. 3, pp. 1127-1169, DOI: 10.1021/cr0780006.
6. Socol M., Baldea I. *A New Approach of Flow Graph Theory Applied in Physical Chemistry*. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2006, vol. 53, no. 4, pp. 773-781.
7. Ismagilova A.S., Ahmetyanova A.I., Spivak S.I. *teoretiko-grafovaya interpretaciya himicheskikh soedinenii i himicheskikh reakcii* [Graph-theoretic interpretation of chemical compounds and chemical reactions]. *Reports of the Bashkir State University*. 2016. vol. 1. no. 1. pp. 36-39.
8. Spivak S.I., Ismagilova A.S., Stroikina I.A. *Graphovo-teoreticheskaya interpretaciya summarhih uravnenii himicheskikh reakcii* [Graph-theoretic interpretation of the total equations of chemical reactions]. *Vestnik of the Bashkir State University* [Reports of the Bashkir University], 2013, vol. 18, no. 2, pp. 300-302.
9. Kaganovich B.M., Filippov S.P., Anciferov E.G. *Modelirovanie termodinamicheskikh processov* [Modeling of thermodynamic processes]. Novosibirsk: Nauka [Science], 1993, 101 p.
10. Gelfand B.E., Popov O.E., Chaivanov B.B. *Vodorod: Parametri goreniiya i vzriva* [Hydrogen: Combustion and Explosion Parameters]. Moscow: Phisimatlit [Fizmatlit], 2008, 288 p.
11. Chen Y., Chen J.-Y. *Towards improved automatic chemical kinetic model reduction regarding ignition delays and flame speeds*. *Combustion and Flame*, 2018, vol. 190, pp. 293-301, DOI:10.1016/j.combustflame.2017.11.024.

12. Gao X., Yang S., Sun W. A global pathway selection algorithm for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 2016, vol. 167, pp. 238-247, DOI:10.1016/j.combustflame.2016.02.007.
13. Lu T., Law C.K. A directed relation graph method for mechanism reduction, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, vol. 30, no. 1, pp. 1333-1341, DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.145.
14. Lu T., Law C.K. On the applicability of directed relation graphs to the reduction of reaction mechanisms. *Combustion and Flame*, 2006, vol. 146, no. 3, pp. 472-483, DOI: doi:10.1016/j.combustflame.2006.04.017.
15. Lindstedt R.P., Maurice L.Q. Detailed Chemical-Kinetic Model for Aviation Fuels. *Journal of Propulsion and Power*, 2000, vol. 16, no. 2, pp. 187-195.

Mariia Aleksandrovna Kozlova. Postgraduate, research engineer in the Department of Thermal Power Systems, Institute of Energy Systems. L. A. Melent'eva SB RAS, RSCI AuthorID: 1157720, SPIN: 3200-4313, ORCID: 0000-0001-8860-6768, kma95@isem.irk.ru, Russia, Irkutsk, st. Lermontova, 130.

Vitaly Alekseevich Shamansky. PhD in Chemistry, Senior Researcher in the Department of Thermal Power Systems, Institute of Energy Systems. L. A. Melent'eva SB RAS, RSCI AuthorID: 151206, SPIN: 4061-6797, ORCID: 0000-0002-4515-3444, vita@isem.irk.ru, Russia, Irkutsk, st. Lermontova, 130.

Статья поступила в редакцию 15.07.2022; одобрена после рецензирования 19.09.2022; принята к публикации 01.11.2022.

The article was submitted 07/15/2022; approved after reviewing 09/19/2022; accepted for publication 11/01/2022.