

Из анализа допущений, присущих различным моделям горения и сравнения результатов расчётов с экспериментальными данными следует, что эффекты рециркуляции наиболее корректно могут быть смоделированы с помощью моделей горения, учитывающих индивидуальный перенос компонентов смеси (*EDM* или *EDC*). Преимущество модели *EDC* проявляется в том, что она позволяет провести расчёты, используя детальные кинетические механизмы, что повышает точность расчётов.

### Список литературы

1. *Пиралливили Ш.А.* Вихревой эффект. (Физическое явление, эксперимент, теоретическое моделирование). М.: ООО «Научтехлитиздат», 2012. 342 с.
2. ANSYS CFX-Solver Modelling Guide. / ANSYS Inc.– ANSYS CFX Release 17. 2016.

УДК 544.18:544.421.081.7

## РЕАКЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛА И МЕТИЛ РАДИКАЛОВ

Красноухов В.С., Самарский университет, г. Самара

Мебель А.М., Самарский университет, г. Самара,

Международный университет Флориды, Майами

Завершинский И.П., Самарский университет, г. Самара

Порфирьев Д.П., Самарский университет, г. Самара, [dporfirev@gmail.com](mailto:dporfirev@gmail.com)

Аязов В.Н., Самарский университет, г. Самара,

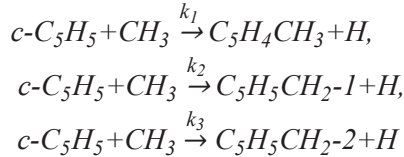
СФ физического института имени П.Н. Лебедева РАН, г. Самара

*Ключевые слова:* химическая кинетика, ароматические углеводороды, квантовая химия

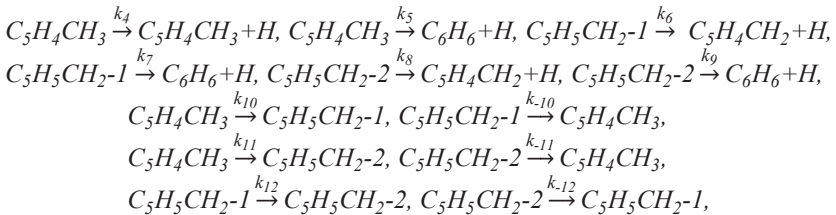
В связи с усиливающимися угрозами необратимого глобального потепления и масштабного загрязнения среды обитания, а также постоянно растущим мировым потреблением энергии остро стоит вопрос разработок экологически чистых способов генерации энергии. Около 80% производства энергии обеспечивается за счёт сжигания углеводородного топлива, что вносит основной вклад в генерацию вредных веществ, таких как: CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, полициклические ароматические углеводороды, сажа и т.д.

В работе, во-первых, получены потенциальные энергии и геометрии структур реакции одних из важнейших радикалов, определяющих процессы горения углеводородных топлив, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + CH<sub>3</sub>. Во-вторых, с использованием данных об энергиях и геометриях были рассчитаны константы скоростей для реакций переходов из 1-метил-2,4-циклопентадиена (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) и одного из изомеров C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-1) в фульвен и бензол.

Показано, что при увеличении давления константы скоростей увеличиваются. В-третьих, были найдены полные константы скоростей различных путей из реагентов  $C_5H_5 + CH_3$  в конечные продукты. Для этого были использованы данные из работы [1] для переходов в  $C_5H_4CH_3$ ,  $C_5H_5CH_2-1$  и  $C_5H_5CH_2-2$  (в обозначениях [1])



Остальные требуемые константы,



где  $C_6H_6$  – бензол, были получены в рамках данной работы.

Основываясь на приближении равновесного состояния, можно записать систему уравнений для неизвестных промежуточных концентраций:

$$\left\{ \begin{aligned} 0 &= \frac{d[C_5H_4CH_3]}{dt} = k_1[C_5H_5][CH_3] + k_{s2}[C_5H_5CH_3] - \\ &-(k_4 + k_5)[C_5H_4CH_3] - (k_{10} + k_{11})[C_5H_4CH_3] + \\ &+ k_{10}[C_5H_5CH_2-1] + k_{11}[C_5H_5CH_2-2], \\ 0 &= \frac{d[C_5H_5CH_2-1]}{dt} = k_2[C_5H_5][CH_3] + k_{s3}[C_5H_5CH_3] - \\ &-(k_6 + k_7)[C_5H_5CH_2-1] - (k_{10} + k_{12})[C_5H_5CH_2-1] + \\ &+ k_{10}[C_5H_4CH_3] + k_{12}[C_5H_5CH_2-2], \\ 0 &= \frac{d[C_5H_5CH_2-2]}{dt} = k_3[C_5H_5][CH_3] + k_{s4}[C_5H_5CH_3] - \\ &-(k_8 + k_9)[C_5H_5CH_2-2] - (k_{11} + k_{12})[C_5H_5CH_2-2] + \\ &+ k_{11}[C_5H_4CH_3] + k_{12}[C_5H_5CH_2-1]. \end{aligned} \right.$$

Данная система уравнений позволяет выразить концентрации состояний  $[C_5H_4CH_3]$ ,  $[C_5H_5CH_2-1]$  и  $[C_5H_5CH_2-2]$  через неизвестные концентрации реагентов и модернизировать кинетические уравнения для

переходов в фульвен и бензол, из которых уже можно извлечь константы скоростей соответствующих реакций:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d[C_5H_4CH_2]}{dt} &= k_4[C_5H_4CH_3] + k_6[C_5H_5CH_2-1] + k_8[C_5H_5CH_2-2], \\ \frac{d[C_6H_6]}{dt} &= k_5[C_5H_4CH_3] + k_7[C_5H_5CH_2-1] + k_9[C_5H_5CH_2-2]. \end{aligned} \right.$$

На рисунке 1 показаны константы скоростей для переходов цикlopentadiенил- и метил-радикалов в итоговые продукты.

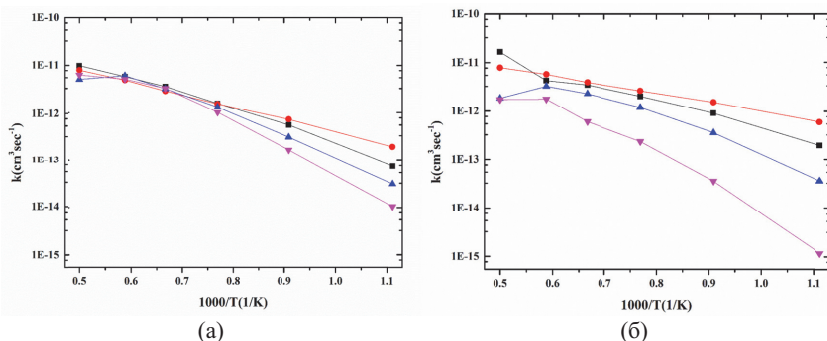


Рис. 1 – Константы переходов в состояния  $C_5H_4CH_2$  (а) и  $C_6H_6$  (б) при давлениях 0,01 атм (●), 1 атм (■), 10 атм (▲), 100 атм (▼)

Видно, что при малом давлении в 0,01 атм скорость образования бензола намного выше скорости образования фульвена при относительно низких температурах, однако при увеличении температуры до 2000 К их значения сближаются. При давлениях в 1 и 10 атм значения констант скоростей образования фульвена при температурах 1700 К и выше превосходят таковые для бензола. А при давлении в 100 атм константы скорости образования фульвена намного больше относительно бензола для рассматриваемой модели.

### Список литературы

1. Sharma S. and Green W.H. Computed Rate Coefficients and Product Yields for  $c\text{-C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3$  Products // J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 31, pp. 8871-8882 (2009).