

ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ WEB-ЛАБОРАТОРИИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ 4-ТРЕТ- БУТИЛФЕНОЛА

Л.В. Еникеева¹, Н.Ф. Мурзашева²

¹ Институт нефтехимии и катализа РАН,

² Башкирский государственный университет

Данная работа продолжает систематические исследования в области моделирования реакции окисления фенолов водными растворами пероксида водорода в присутствии различных между собой образцов металлосиликатов, проводимого в Институте нефтехимии и катализа (ИНК) РАН. Создание теории подбора катализаторов невозможно без всестороннего и детального изучения каталитических процессов и прежде всего их кинетики. Исследование кинетики реакции позволяет дать наиболее строгую и точную оценку активности катализатора [1].

Авторами работы под руководством с.н.с. лаборатории математической химии ИНК РАН, д.ф.-м.н. Губайдуллина И.М. ведется разработка информационно-вычислительного электронного ресурса (ИВЭР) «Web-лаборатория математической химии» (<http://mathchem.ru>), который служит хранилищем созданных вычислительных модулей. **Целью настоящей работы** является переход к следующему этапу исследования реакции окисления фенолов – созданию модели и комплекса программ для изучения каталитической активности металлосиликатов в реакции окисления 4-трет-бутифенола.

Разрабатываемая Web-лаборатория направлена на решение широкого круга задач естественнонаучной направленности. Планируется размещение задач химической кинетики, биологических, квантовохимических моделей.

В структуре разрабатываемой Web-лаборатории на данный момент можно условно выделить три части:

- информационную часть, которая содержит в себе информацию о предметной области, анонсирование, информацию о научных мероприятиях (семинарах, конференциях), грантах, исследовательских проектах;
- научно-образовательную часть – публикации, статьи, книги и журналы, полезные ссылки; публикации доступны для скачивания;
- исследовательскую часть портала – подразумевает размещение результатов научных исследований в виде систем баз данных, а также вычислительные модули для проведения расчетов.

Информационно-вычислительный электронный ресурс (ИВЭР) «Web-лаборатория математической химии» представляет собой динамическое Web-приложение, разработанное с использованием технологий Java Servlet и Java Server Pages (JSP). Преимущество, которое дает технология JSP в сравнении с другими Web-технологиями заключается в том, что JSP является платформонезависимой, переносимой и легко расширяемой технологией для разработки Web-приложений [2].

Существует множество шаблонов проектирования Web-приложений, разработанных на языке программирования Java. ИВЭР построен согласно архитектуре Model-view-controller (модель-представление-контроллер) или MVC (рисунок 1), также встречаемое в литературе название данной архитектуры – Model 2 [3]. Подход MVC стремится к разделению кода на три части: бизнес-логика (модель), генерация пользовательского интерфейса (представление) и обработка действий пользователя (контроллер). В Java-приложениях подход MVC обычно реализуется путем генерации HTML с помощью JSP-страниц и обработки входящих запросов с сервлетов. Доступ к данным осуществляется посредством объектов DAO (data access object) – это объекты, который предоставляют абстрактный интерфейс к какому-либо типу базы данных или механизму хранения (http://cse.csusb.edu/turner/java_web_programming).

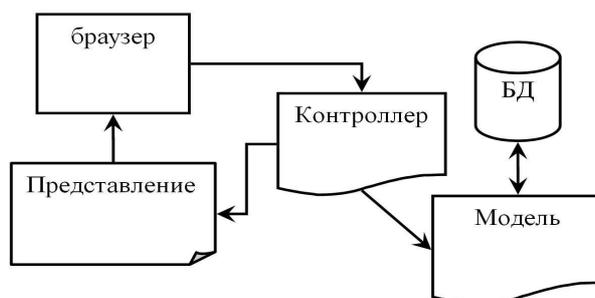


Рис. 1. Модель MVC

В качестве базы данных используется база данных «Кинетические исследования химических реакций», разработанная сотрудниками лаборатории математической химии ИНК РАН [4]. База данных содержит все необходимые сведения для проведения расчетов кинетических параметров на основе экспериментальных данных и схемы механизма реакции.

На данный момент исследовательская часть Web-лаборатории состоит из двух расчетных блоков, доступ к которым является авторизованным, «Окислительная регенерация катализаторов» и «Окисление фенолов водным раствором H_2O_2 ». Они представляют собой отдельные программные модули, и базы данных кинетических исследований, включающей сведения по кинетическим моделям реакций металлокомплексного катализа.

После описания архитектуры ИВЭР и основных его функциональных возможностей перейдем к моделированию конкретного химического в рамках разрабатываемого ресурса – реакции окисления 4-третбутилфенола водным раствором пероксида водорода.

Схема химических превращений реакции представлена на рисунке 2 [5].

Обозначения: ТБФ – 4-третбутилфенол, ТБПК – третбутилпирокатехин.

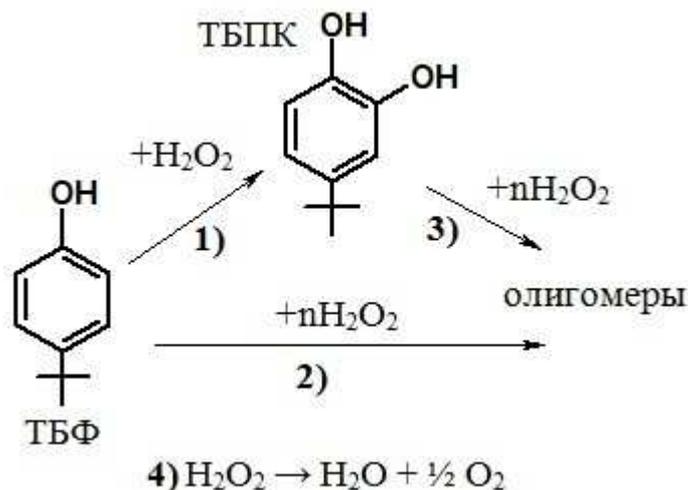


Рис. 2. Схема химических превращений реакции окисления 4-трет-бутилфенола водными растворами H_2O_2

Методом решения прямой кинетической задачи – решения системы дифференциальных уравнений выбран метод «stiff», использующий формулы обратного дифференцирования – для решения жестких систем уравнения. Решение обратной кинетической задачи – определения предэкспоненциальных множителей k_0 и энергий активации E_a химических реакции – проводилось поэтапно: для ряда температур T_i ($i=1,2,3,..$) генетическим алгоритмом в системе Octave находились константы скоростей стадий, а затем методом наименьших квадратов, исходя из логарифмической формы уравнения Аррениуса

$$\ln(k_i) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R T_i}, i = 1, 2, 3, \dots$$

определялись величины k_0 и E_a .

Целевой функцией служило минимальное значение среднеквадратичного отклонения расчетных кривых от экспериментальных данных.

$$F = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (x_{ij}^p - x_{ij}^e)^2} \rightarrow \min,$$

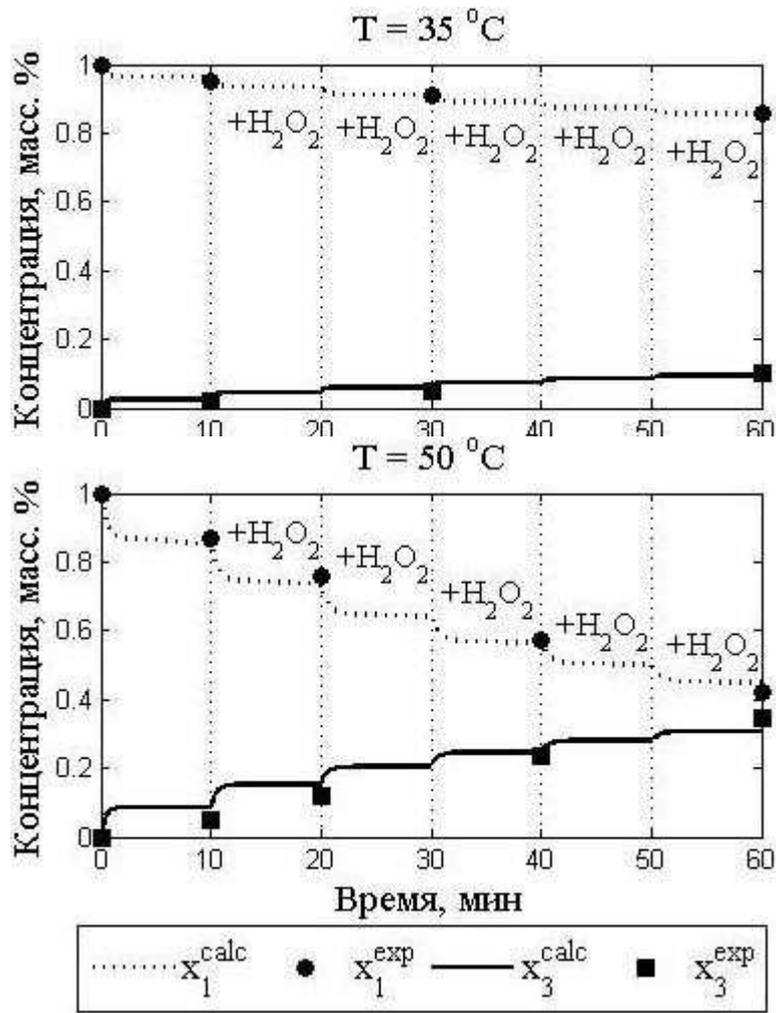
где x_{ij}^p – расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ, мольные доли;

x_{ij}^e – экспериментально полученные значения концентраций наблюдаемых веществ, мольные доли;

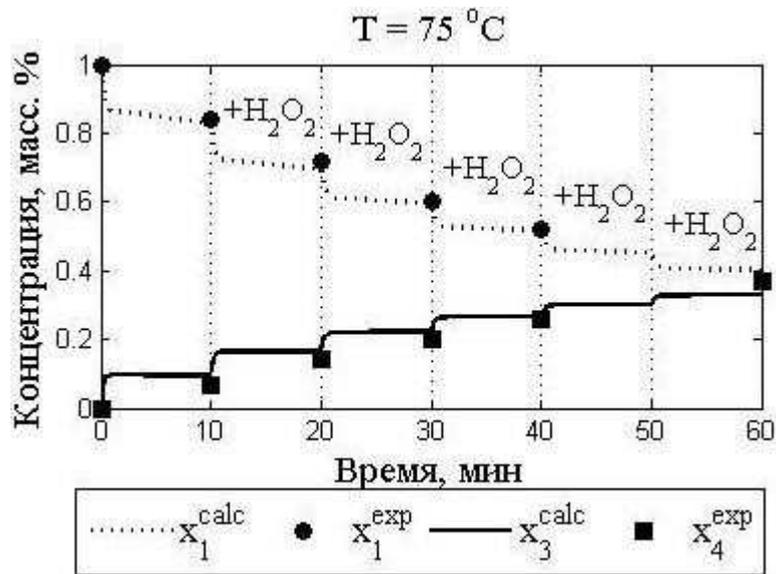
N – количество точек эксперимента;

M – количество наблюдаемых веществ реакции ($M=2$).

Построены кинетические кривые при температурах 35, 50, 75 °С (рисунок 3). Ступенчатый характер кривых обусловлен дробной подачей раствора перекиси водорода.



б)



в)

Рис. 3. Сопоставление результатов моделирования (кривые) с экспериментальными данными (точки) при различных температурах: а) $T=35^{\circ}\text{C}$, б) $T=50^{\circ}\text{C}$, в) $T=75^{\circ}\text{C}$, x_1 – концентрация ТБФ, x_3 – концентрация ТБПК

Значения энергий активации, вычисленные из температурных зависимостей констант скоростей, и константы скоростей стадий приведены в таблице I (размерность констант [мин⁻¹]).

Таблица I. Кинетические параметры реакции

T, °C	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄
35	0,28	0,071	1,216*10 ⁻⁵	2,23
50	0,6	0,16	1,694*10 ⁻⁵	2,55
75	1,798	0,493	2,762*10 ⁻⁵	3,09
Ea, кДж/моль	41,29	43,360	18,289	7,233
ln(k ₀)	14,851	14,272	-4,179	3,626

Расчетные данные находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными; относительные погрешности отклонения приведены в таблице II.

Таблица II. Относительные погрешности отклонения расчетных и экспериментальных данных для реакции

T, °C	35	50	75
δ, %	6,6	8,7	10,1

Проанализирована зависимость концентраций участвующих в реакции веществ от времени, сделан вывод о том, что время подачи раствора H₂O₂ можно сократить с 10 мин до 5-6 минут в зависимости от температуры проведения реакции, так как существенных изменений концентраций участвующих в реакции веществ после 5-ой минуты на каждом этапе подачи не происходит (рисунок 4).

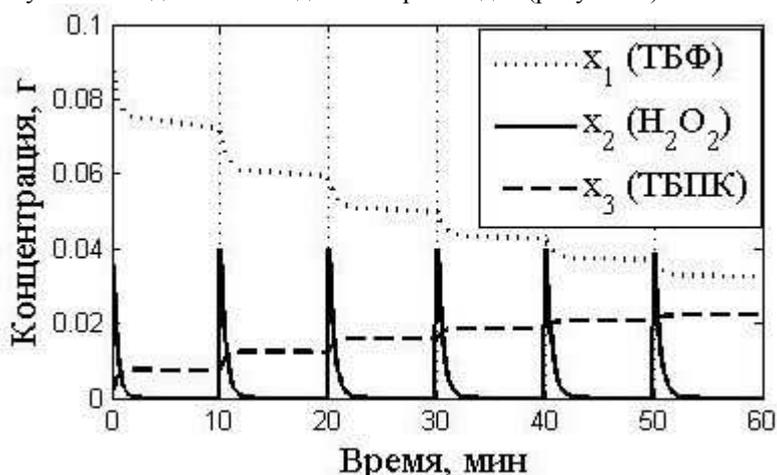


Рис. 4. Изменение концентраций компонентов во времени (в граммах) при T=50°C

Для выполнения численных расчетов и анализа данных в Java выбрана программа Octave (<http://www.gnu.org/software/octave/>) – свободная система для математических вычислений, использующая совместимый с MATLAB язык высокого уровня. Из расчетных модулей Java вызывается программа Octave, в которой выполняется решение прямой и обратной задач химической кинетики.

Одним из способов вызова внешнего скрипта Octave из Java-программы является использование стандартных потоков ввода-вывода для обработки передачи параметров и вывода. Тем не менее, передача данных через стандартный поток ввода-вывода довольно медленная в Octave. Поэтому если размеры входных параметров и выходных результатов велики, то использование стандартных потоков ввода-вывода будет сильно замедлять работу программы Java.

Лучшим подходом для запуска Octave внутри приложения Java является использование JavaOctave (<http://kenai.com/projects/javaoctave/pages/Home>) – Java-интерфейса для Octave с открытыми исходными кодами.

В таблице III приведен пример вызова команд Octave внутри программы Java с использованием технологии JavaOctave. Пример демонстрирует запуск генетического алгоритма для нахождения минимума x_{val} и минимального значения функции Растргина f_{val} (строка 11) с тремя переменными, а также получение выходных данных из Octave обратно в Java (строки 12 – 15).

Таблица III. Пример вызова команд Octave внутри программы Java с использованием JavaOctave

1	OctaveEngine octave =
---	-----------------------

```

2      new OctaveEngineFactory().getScriptEngine();
3      String func = "function res = rastrigin(x,a=5)"
4      + " s = 0;" +
5      "for i =1:length(x) " +
6      "s += x(i)^2+ a*(1-cos(2*pi*x(i)));" +
7      "endfor;" +
8      "res=s;"
9      + "endfunction" ;
10     octave.eval(func);
11     octave.eval("[xval,fval]=ga(@rastrigin,3);");
12     OctaveDouble xval =
13     octave.get(OctaveDouble.class, "xval");
14     OctaveDouble fval =
15     octave.get(OctaveDouble.class, "fval");

```

Графики и диаграммы реализованы с помощью библиотеки Flot – JavaScript-библиотеки, предназначенной для рисования графиков, с простым использованием и интерактивными возможностями (<http://www.flotcharts.org/>).

Заключение

Таким образом, в рамках данной работы ведется разработка ИВЭР Web-лаборатория математической химии с внедрением новых и модификацией и усложнением существующих программных модулей. Описаны функциональные возможности и архитектура ИВЭР. Исследованы и реализованы методы построения Web-приложений с использованием технологии Java. Разработанный информационно-вычислительный электронный ресурс обладает следующими возможностями:

- позволяет проводить расчеты в области вычислительной химии;
- позволяет хранить кинетические модели химических реакций в базе данных «Кинетические исследования химических реакций»;
- способен работать в локальных и глобальных вычислительных сетях в режиме онлайн (в этом случае не требуется установка дополнительного программного обеспечения).

В рамках Web-лаборатории математической химии создан новый вычислительный модуль «Окисление фенолов водным раствором H₂O₂» (рисунок 5) для расчета кинетических параметров таких реакций, как разложение пероксида водорода, окисление 4-трет-бутилфенола водным раствором H₂O₂ в присутствии титаносиликатного катализатора. Изучена кинетика окисления 4-трет-бутилфенола. Предложена схема механизма реакции окисления 4-трет-бутилфенола. На основе анализа кинетических кривых предложено сократить время между перерывами при подаче раствора H₂O₂. Разработан подмодуль «Обратная задача» для возможности решения обратной кинетической задачи с применением Java-интерфейса для Octave.

Обратная задача	Общая информация	Результаты	
Инструкции:			
Данный вычислительный модуль предполагает запуск обратной кинетической задачи для реакции окисления 4-трет-бутил-фенола. В качестве алгоритма используется генетический алгоритм.			
"Количество итераций" - количество популяций в генетическом алгоритме.			
"Температура" - выбор температуры 35, 50 или 75 градусов С.			
"Ограничения сверху" и "Ограничения снизу" - ограничения на константы k1, k2, k3, k4. Необходимо указать 4 числа через пробел. В качестве разделителя десятичного числа использовать точку.			
Количество итераций	<input type="text" value="20"/>		
Температура	<input type="text" value="35"/>		
Ограничения снизу	<input type="text" value="0 0 0 0"/>		
Ограничения сверху	<input type="text" value="3 3 3 3"/>		

В дальнейшие планы входит вычисление кинетических параметров реакции окисления 4-трет-бутилфенола в присутствии новых синтезированных образцов, выбор оптимальных параметров реакции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. К. Топчиева, Б. Романовский Определение адсорбционных коэффициентов кинетическим методом. Адсорбционные коэффициенты воды, эфира и этилена на окиси алюминия // Кинетика и катализ. — 1960. — Т. 1, № 1. — С. 233–238.
2. Х.М. Дейтел, П.Дж. Дейтел, С.И. Сантри Технологии программирования на Java 2: Книга 3. Корпоративные системы, сервлеты, JSP, Web-сервисы. Пер. С англ. - М.: ООО «Бином_Пресс», 2003 г. - 672 с.
3. М. Гери Дэвид Java Server Pages. Библиотека профессионала.: Пер. С англ. - М.: Издательский дом «Вильямс», 2002. - 448 с.
4. Д.Ф. Масков, И.М. Губайдуллин Проектирование базы данных кинетических исследований // Вестник Омского университета. Издательство Омского государственного университета, Омск, 2012 г. № 2 (64). С. 182-184.
5. Р.Р. Шагимуратов Микро-мезопористые титаносиликаты в реакциях жидкофазного окисления фенолов водными растворами пероксида водорода: дис. ... канд. хим. наук. УГНТУ, Уфа, 2013.