

УДК 519.876, 544.431

СПЕЦИФИКАЦИЯ ПРЯМОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ С УЧАСТИЕМ ВЕЩЕСТВ, ДОПУСКАЮЩИХ ИЗОМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ*

И.Н. ТОМИЛОВ¹, Д.Н. ДОСТОВАЛОВ², В.И. РАССОМАХИН³

¹ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент кафедры автоматизированных систем управления. E-mail: tomilov@corp.nstu.ru

² 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент кафедры автоматизированных систем управления. E-mail: d.dostovalov@corp.nstu.ru

³ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, студент кафедры автоматизированных систем управления. E-mail: valera570790@gmail.com

Актуальность задач анализа химических реакций обусловлена современными потребностями промышленности, такими как улучшение технологических процессов переработки углеводородных соединений, усовершенствование химических реакторов и другие. Предметом изучения химической кинетики являются закономерности протекания реакций во времени в зависимости от условий, а также связи кинетических характеристик со строением реактантов, с энергетикой процесса и физикой активных частиц. Прямая задача химической кинетики, когда для заданных концентраций реактантов необходимо получить временные зависимости концентраций, связана с решением системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ). Дифференциальные уравнения химической кинетики строятся по определенному алгоритму на основе схем химических реакций. В случае достаточно большого количества реагентов и стадий реакции построение соответствующей системы ОДУ предметным специалистом вызывает серьезные трудности. Это явилось стимулом для создания генерирующих программ, которые используют для подготовки исходных данных естественную запись кинетической схемы. Задача создания математического и программного обеспечения для решения задач химической кинетики включает содержательную спецификацию задач химической кинетики на языке химических уравнений, доступную предметному специалисту; трансляцию программ с входного языка химических уравнений в систему ОДУ с автоматической проверкой корректности синтаксиса и семантики; расчет системы ОДУ с применением соответствующих эффективных оригинальных численных методов с учетом жесткости и высокой размерности из библиотеки вычислительных алгоритмов;

* Статья получена 25 декабря 2015 г.
Работа поддержана грантом РФФИ 14-01-00047-а.

графическую интерпретацию и документирование результатов численного анализа. В работе решается проблема неоднозначности при описании химических реакций с участием веществ, допускающих изомерные соединения. Предложено использование структурных формул для однозначной спецификации реакций. Для внутреннего представления используется линейная текстовая нотация.

Ключевые слова: химическая реакция, изомерия, структурная формула, нотация SMILES, дифференциальные уравнения

DOI: 10.17212/2307-6879-2016-1-90-99

ВВЕДЕНИЕ

Расчет кинетических кривых при заданных начальных концентрациях реагентов с известными константами скоростей называется прямой задачей химической кинетики (ПЗХК). Предметом изучения являются временные зависимости концентраций реактантов, которые являются решением задачи Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) химической кинетики [1].

При изучении химических процессов с помощью ОДУ в инженерной практике [2] необходимо решить две основные задачи: 1) составление системы дифференциальных уравнений, описывающих динамику процессов [3]; 2) решение полученной системы (аналитически или численно [4]).

Решение первой задачи связано с преобразованием исходной модели, представленной в виде системы химических уравнений в общепринятой нотации, в динамическую модель из заданного класса [5] с применением известного алгоритма преобразования [1, 6, 7]. Решение второй задачи требует применения специальных численных методов, позволяющих получать корректное численное решение системы ОДУ.

1. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Недостаток существующего программного обеспечения для решения ПЗХК заключается в единственном способе записи реактантов [8–10, 16–18]. Предметный специалист вводит лишь истинную формулу участника реакции, в то время как данное вещество может иметь ряд изомеров с такой же формулой. Изомеры – это вещества, одинаковые по атомарному составу, но различные по структуре. В данном случае возникает проблема идентификации вещества при последующей работе со схемой реакции и с результатами моделирования.

Таким образом, актуальной является задача разработки способа спецификации схемы химических реакций, позволяющего однозначно идентифициро-

вать участников реакции и допускающего различные формы (химическая формула, структурная формула, линейное обозначение) представления веществ, приведенные в табл. 1. Решается проблема неоднозначности при описании химических реакций с участием веществ, допускающих изомерные соединения. При этом необходимо реализовать возможность однозначного перехода от одной формы представления к другой [11, 12]. Использование химической нотации позволяет проводить прямые и обратные преобразования над формулой, тем самым упрощая работу со схемой реакции и дальнейшее документирование результатов моделирования.

Таблица 1

Формы представления веществ

Химическая формула	Структурная формула	Линейная нотация (SMILES)
C3H6O2		CC1(C)OO1

2. СПОСОБЫ СПЕЦИФИКАЦИИ

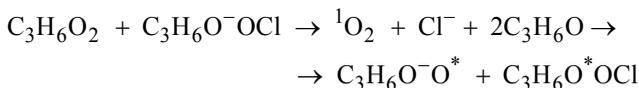
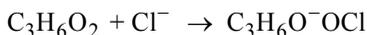
Существует два основных способа представления структурных формул: молекулярные графы и линейные нотации [13].

Молекулярный граф – это связный неориентированный граф, описывающий структуру химического соединения. Вершины графа соответствуют атомам молекулы, а ребра – химическим связям. В этом случае описание структуры заключается в составлении матрицы смежности молекулярного графа.

Наиболее распространенным способом однозначного представления веществ являются линейные нотации, например SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry Specification) [14]. Структурная формула описывается как линейная последовательность символов. По сравнению с матрицами смежности линейные нотации компактны и позволяют обмениваться информацией о химических соединениях без использования специального программного обеспечения.

SMILES – система правил описания состава и структуры молекулы химического вещества с использованием строки символов. Линейное обозначение, составленное по правилам SMILES, легко интерпретируется в двумерную или трехмерную структурную формулу.

Пример. Рассмотрим спецификацию реакции распада диметилдиоксирана, индуцированного ионом хлора [15]:



Особенностью реакции является участие реактантов, имеющих изомерные соединения – $C_3H_6O_2$ (диметилдиоксиран), C_3H_6O (ацетон). Химическая формула $C_3H_6O_2$ может относиться к следующим веществам: диметилдиоксиран, диоксолан, этилформиат, глицидол, метилацетат, пропионовая кислота, 2-гидроксипропаналь. Помимо ацетона, химическую формулу C_3H_6O также имеют аллиловый спирт, циклопропанол, пропаналь, пропенол-2, метилвиниловый эфир, метилоксиран, оксетан.

Разнообразие веществ одного и того же состава является основанием использования структурных формул при записи схемы реакции. Тогда схема реакции примет вид (рисунок). Реакция содержит три стадии и семь участников (реактантов).

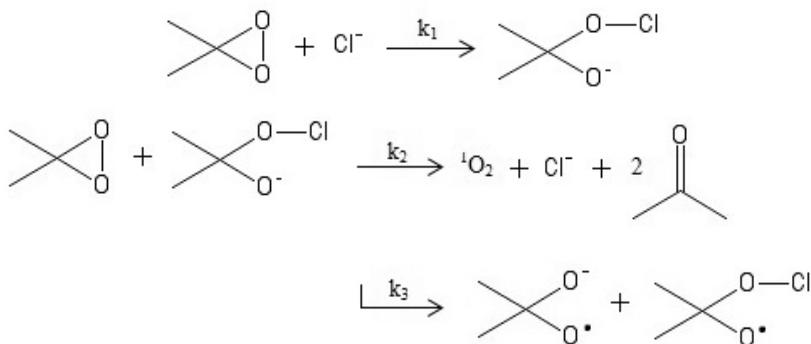
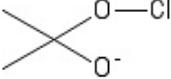
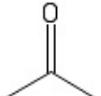
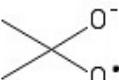
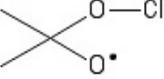


Схема реакции с применением структурных формул

Таким образом, участники реакции могут быть представлены в двух нотациях (табл. 2). Такой подход обеспечивает однозначную идентификацию реактанта с возможностью преобразования в случае необходимости.

Таблица 2

Представление реактантов

Структурная/химическая формула реактанта	SMILES
	<chem>CC1(C)OO1</chem>
Cl-	[Cl-]
	<chem>CC(C)(OCl)[O-]</chem>
O ₂	O=O
	<chem>CC(=O)C</chem>
	<chem>CC(C)([O-])[O]</chem>
	<chem>CC(C)(OCl)[O]</chem>

ВЫВОДЫ

Неоднозначность способов спецификации реактантов в существующих средах компьютерного анализа химических реакций требует разработки способов корректного указания реагирующих веществ. В качестве альтернативы химическим формулам предлагается применять структурную нотацию при композиции химических реакций предметным пользователем. Для внутреннего представления и хранения компьютерной модели целесообразно использовать текстовую нотацию SMILES. Однозначность выбранных нотаций гарантирует корректность спецификации задачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Томилов И.Н.* Математическое и программное обеспечение для решения прямых задач химической кинетики // Системы управления и информационные технологии. – 2009. – № 3.2 (37). – С. 286–290.
2. *Khatukhin A.A., Islyatov I.Sh., Naymanbaev F.Hz.* Modeling of single-phase flows in separation equipment // Proceedings of 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2012), Tomsk, Russian Federation, 18–21 September 2012. – Tomsk, 2012. – P. 1–5. – doi: 10.1109/IFOST.2012.6357665.
3. *Карпов Ю.Г.* Имитационное моделирование систем: введение в моделирование с AnyLogic 5. – СПб.: БХВ-Петербург, 2005. – 400 с.
4. *Хайпер Э., Ваннер Г.* Решение обыкновенных дифференциальных уравнений: жесткие и дифференциально-алгебраические задачи. – М.: Мир, 1999. – 685 с.
5. *Шорников Ю.В., Достовалов Д.Н., Томилов И.Н.* Инструментально-ориентированный анализ гибридных систем различной природы // Научный вестник НГТУ. – 2013. – № 3. – С. 102–110.
6. *Zamarreño C.A., Martín M.M., Romo L.B.* Algebraic modeling and optimization // Introduction to software for chemical engineers / ed. by M.M. Martín. – Boca Raton: CRC Press, 2014. – P. 367–453.
7. *Soares R.P., Secchi A.R.* EMSO: a new environment for modelling, simulation and optimization // Computer Aided Chemical Engineering. – 2003. – Vol. 14. – P. 947–952.
8. *Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И.* Химическая кинетика: учебник для вузов. – М.: Химия, 2000. – 568 с.
9. *Зимон А.Д., Леценко Н.Ф.* Физическая химия: учебник для вузов. – М.: Химия, 2000. – 320 с.
10. *Черных И.Г.* Алгоритмический и программный инструментарий для численного решения прямых задач химической кинетики с использованием супер-ЭВМ: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Новосибирск, 2006. – 18 с.
11. *Ахо А.В., Сети Р., Ульман Д.* Компиляторы: принципы, технологии, инструменты: пер. с англ. – М.: Вильямс, 2001. – 768 с.
12. *Бутырин О.В.* Теория языков программирования и методы трансляции: учебное пособие. – Иркутск: ИрГУПС, 2007. – 126 с.
13. *Chemoinformatics: a textbook / J. Gasteiger, T. Engel (eds.).* – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 680 p.
14. SMILES – a simplified chemical language [Electronic resource]. – URL: <http://www.daylight.com/dayhtml/doc/theory/theory.smiles.html> (accessed: 04.04.2016).

15. *Овчинников М.Ю.* Исследование кинетики и механизма генерации синглетного кислорода в реакции разложения диоксиранов, катализированной ионом хлора: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2010. – 182 с.

16. Physicochemical processes in a flow reactor using laser radiation energy for heating reactants / V.N. Snytnikov, T.I. Mischenko, V.I.N. Snytnikov, I.G. Chernykh // Chemical Engineering Research And Design. – 2012. – Vol. 90. – P. 1918–1922.

17. Autocatalytic dehydrogenation of propane / V.N. Snytnikov, T.I. Mischenko, V.I.N. Snytnikov, I.G. Chernykh // Research on Chemical Intermediates. – 2014. – Vol. 40, N 1. – P. 345–356.

18. A reactor for the study of homogeneous processes using laser radiation energy / V.N. Snytnikov, T.I. Mischenko, V.I.N. Snytnikov, I.G. Chernykh // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 150. – P. 231–236.

Томилов Иван Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры автоматизированных систем управления Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – спецификация и исследование сложных динамических и гибридных систем. Имеет 40 публикаций. E-mail: tomilov@corp.nstu.ru

Достовалов Дмитрий Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры автоматизированных систем управления Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – компьютерное моделирование гибридных систем. Имеет 50 публикаций. E-mail: d.dostovalov@corp.nstu.ru

Рассомахин Валерий Иванович, студент кафедры автоматизированных систем управления Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – программное обеспечение компьютерного моделирования систем. E-mail: valera570790@gmail.com

Specification of direct problem of chemical kinetics with isomeric compounds substances*

I.N. Tomilov¹, D.N. Dostovalov², V.I. Rassomakhin³

¹ 630073, Russian Federation, Novosibirsk, 20 Karl Marks Avenue, Novosibirsk State Technical University, candidate of Technical Sciences, associate professor of the automated control system department. E-mail: tomilov@corp.nstu.ru

² 630073, Russian Federation, Novosibirsk, 20 Karl Marks Avenue, Novosibirsk State Technical University, candidate of Technical Sciences, associate professor of the automated control system department. E-mail: d.dostovalov@corp.nstu.ru

³ 630073, Russian Federation, Novosibirsk, 20 Karl Marks Avenue, Novosibirsk State Technical University, student of the automated control system department. E-mail: valera570790@gmail.com

Problems of analysis of chemical reactions are relevant due to the modern needs of the industry: improvement of processing of hydrocarbon compounds, improvement of chemical reactors and others. The object of study of chemical kinetics are regularities of reactions in time depending on the conditions, the relationship of kinetic characteristics with the structure of reactants, the energy of process and physics of active particles. The direct problem of chemical kinetics (when specified concentrations of reactants must be obtained the time dependence of concentration) is related to the solution of Cauchy problem for a system of ordinary differential equations (ODE). Differential equations of chemical kinetics are constructed on a specific algorithm based on schemes of chemical reactions. In the case of a sufficiently large number of reaction steps and reagents great difficulties arise when constructing of ODE system. This was the impetus for the creation of generating programs, which are use the normal recording of kinetic scheme for preparation of the initial data. The task of creating mathematical and software for problems of chemical kinetics includes: specification in the language of chemical equations; translation of text from the source language of chemical equations in ODE with automatic check of syntax and semantics; solution of ODE system by using the original effective numerical methods from the library of numerical algorithms taking into account the stiffness and high dimensional; graphical interpretation and documentation of the results of numerical analysis. In work we solve the problem of ambiguity in the description of chemical reactions involving substances that allow isomeric compounds. Proposed to use of the structural formulas for the unambiguous specification of reactions. Linear text notation is used for the internal representation.

Keywords: chemical reaction, isomerism, structural formula, notation SMILES, differential equations.

DOI: 10.17212/2307-6879-2016-1-90-99

REFERENCES

1. Tomilov I.N. Matematicheskoe i programmnoe obespechenie dlya resheniya pryamykh zadach khimicheskoi kinetiki [Mathematical and software for solving the

* Receive 25 December 2015.

direct problems of chemical kinetics]. *Sistemy upravleniya i informatsionnye tekhnologii – Automation and Remote Control*, 2009, no. 3.2 (37), pp. 286–290. (In Russian)

2. Khamukhin A.A., Islyamov I.Sh., Naymanbaev F.Hz. Modeling of single-phase flows in separation equipment. *Proceedings of 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2012)*, Tomsk, Russian Federation, 18–21 September 2012, pp. 1–5. doi: 10.1109/IFOST.2012.6357665

3. Karpov Yu.G. *Imitatsionnoe modelirovanie sistem: vvedenie v modelirovanie s AnyLogic 5* [Simulation modeling of systems: introduction to modeling with AnyLogic 5]. St. Petersburg, BHV-Petersburg Publ., 2005. 400 p.

4. Hairer E., Wanner G. *Solving ordinary differential equations II: stiff and differential-algebraic problems*. 2nd ed. Berlin, Springer, 1996. 614 p. (Russ. ed: Khaier E., Vanner G. *Reshenie obyknovennykh differentsial'nykh uravnenii: zheskie i differentsial'no-algebraicheskie zadachi*. Moscow, Mir Publ., 1999. 685 p.).

5. Shornikov Yu.V., Dostovalov D.N., Tomilov I.N. Instrumental'no-orientirovannyi analiz gibridnykh sistem razlichnoi prirody [The instrumental-oriented analysis of hybrid systems of different nature]. *Nauchnyi vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Science bulletin of the Novosibirsk state technical university*, 2013, no. 3, pp. 102–110.

6. Zamarreño C.A., Martín M.M., Romo L.B. Algebraic modeling and optimization. *Introduction to Software for Chemical Engineers*. Ed. by M.M. Martín. Boca Raton, CRC Press, 2014, pp. 367–453.

7. Soares R.P., Secchi A.R. EMSO: a new environment for modelling, simulation and optimization. *Computer Aided Chemical Engineering*, 2003, vol. 14, pp. 947–952.

8. Denisov E.T., Sarkisov O.M., Likhtenshtein G.I. *Khimicheskaya kinetika* [Chemical kinetics]. Moscow, Khimiya Publ., 2000. 568 p.

9. Zimon A.D., Leshchenko N.F. *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 2000. 320 p.

10. Chernykh I.G. *Algoritmicheskii i programmnyi instrumentarii dlya chislenogo resheniya pryamykh zadach khimicheskoi kinetiki s ispol'zovaniem super-EVM*. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Algorithmic and software toolkit for numerical solution of direct problems of chemical kinetics with supercomputers. Author's abstract of PhD eng. sci. diss.]. Novosibirsk, 2006. 18 p.

11. Aho A.V., Sethi R., Ullman J.D. *Compilers: principles, techniques and tools*. Reading, MA, Addison-Wesley, 1985. 796 p. (Russ. ed: Akho A.V., Seti R., Ul'man D. *Kompilyatory: printsipy, tekhnologii, instrumenty*. Translated from English. Moscow, Vil'yams Publ., 2001. 768 p.).

12. Butyrin O.V. *Teoriya yazykov programmirovaniya i metody translyatsii* [Theory of programming languages and methods of translation]. Irkutsk, IrGUPS Publ., 2007. 126 p.
13. Gasteiger J., Engel T., eds. *Chemoinformatics*. Weinheim, Wiley-VCH, 2003. 680 p.
14. *SMILES – a simplified chemical language*. Available at: <http://www.daylight.com/dayhtml/doc/theory/theory.smiles.html> (accessed 04.04.2016)
15. Ovchinnikov M.Yu. *Issledovanie kinetiki i mekhanizma generatsii singletnogo kisloroda v reaktsii razlozheniya dioksiranov, katalizirovannoi ionom khloro*. Diss. kand. khim. nauk. [The study of kinetics and mechanism of generation of singlet oxygen in the reaction of the dioxirane decomposition catalyzed chlorine ion. PhD chem. sci. diss.]. Ufa, 2010. 182 p.
16. Snytnikov V.N., Mischenko T.I., Snytnikov V.I.N., Chernykh I.G. Physico-chemical processes in a flow reactor using laser radiation energy for heating reactants. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, vol. 90, pp. 1918–1922.
17. Snytnikov V.N., Mischenko T.I., Snytnikov V.I.N., Chernykh I.G. Autocatalytic dehydrogenation of propane. *Research on Chemical Intermediates*, 2014, vol. 40, no. 1, pp. 345–356.
18. Snytnikov V.N., Mischenko T.I., Snytnikov V.I.N., Chernykh I.G. A reactor for the study of homogeneous processes using laser radiation energy. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 150, pp. 231–236.