

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
(повна назва інституту/факультету)

КАФЕДРА КІБЕРНЕТИКИ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК 544.4

«До захисту допущено»
В.о. завідувача кафедри

_____ (підпис) _____ (ініціали, прізвище)
“ ____ ” _____ 2016 р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 8.05020202 - Комп'ютерно-інтегровані технологічні процеси і _____
(код і назва)

виробництва

на тему: МОДЕЛЮВАННЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІТИЧНОГО ПРОЦЕСУ
ВІДНОВЛЕННЯ АЛЬДЕГІДІВ ТА КЕТОНІВ

Виконала: студентка 6 курсу, групи ХА-41М
(шифр групи)

_____ Скорецька Іванна Іванівна _____
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник _____ к.т.н., доцент Безносик Ю.О. _____
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Науковий консультант _____ к.х.н. Кирієнко П.І. _____
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Рецензент _____ к.х.н. Бойчук Т.М. _____
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.
Студент _____
(підпис)

Київ – 2016

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА КІБЕРНЕТИКИ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 8.05020202 - Комп'ютерно-інтегровані технологічні процеси і виробництва

(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

«__» _____ 2016 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Скорецькій Іванні Іванівні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації МОДЕЛЮВАННЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІТИЧНОГО ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ АЛЬДЕГІДІВ ТА КЕТОНІВ,

науковий керівник дисертації к.т.н., доцент Безносик Юрій Олександрович,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «8» квітня 2016 р. № 1314

2. Термін подання студентом дисертації 16 червня 2016 року

3. Об'єкт дослідження комп'ютерне моделювання гетерогенного каталітичного процесу відновлення альдегідів та кетонів.

4. Предмет дослідження комп'ютерно – інтегровані технології дослідження гетерогенних каталітичних процесів відновлення альдегідів та кетонів за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея з використанням у процесі різних каталізаторів.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити проаналізувати сучасний стан досліджень у сфері математичного моделювання гетерогенних процесів та розрахунку констант швидкості таких процесів; дослідити властивості цеолітних мікрomezопористих каталізаторів; провести експериментальні дослідження гетерогенних процесів відновлення альдегідів та кетонів за участі цеолітних каталізаторів; дослідити механізм реакції та розробити модель кінетики процесів відновлення анісового альдегіду та циклогексанону; на основі математичної моделі розробити методику розрахунку кінетичних констант процесу відновлення альдегідів та кетонів за механізмом МПВ; розробити програмне

забезпечення для розрахунку констант швидкості процесів відновлення циклогексанону та анісового альдегіду за механізмом МПВ за участі різних каталізаторів.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу електронна презентація доповіді

7. Орієнтовний перелік публікацій За матеріалами роботи опубліковано 7 праць, у тому числі 2 статті у збірниках міжнародних конференцій та 5 тез доповідей на міжнародних та українських конференціях.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	к.х.н, наук. спів. ІФХ ім. Л.В. Писаржевського НАН України Кирієнко П.І.		

9. Дата видачі завдання “2” вересня 2014 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Розробка календарного плану	12.09.2014	
2	Літературний огляд за темою магістерської дисертації	15.09.2014 – 23.01.2015	
3	Проведення наукових досліджень в Інституті фізичної хімії НАН України	25.01.2015-01.05.2015	
4	Обробка отриманих даних експерименту	04.05.2015 – 02.09.2015	
5	Розробка математичних моделей процесів, що досліджувались	03.09.2015 – 30.09.2015	
6	Розробка програмного модуля для ідентифікації кінетичних параметрів моделей	01.09.2015 – 28.12.2015	
7	Розрахунок констант швидкості досліджуваних реакцій в розробленому модулі	29.12.2015 – 01.01.2016	
8	Аналіз отриманих результатів	02.01.2016-30.01.2016	
9	Проходження науково-дослідної практики	01.02.2016 - 28.02.2016	
9	Оформлення отриманих результатів досліджень, оформлення дисертації	08.01.2016 – 15.06.2016	
10	Попередній захист магістерської дисертації	16.06.2016	

Студент

_____ (підпис)

Скорецька І.І.
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

_____ (підпис)

Безносик Ю.О.
(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

атестаційної магістерської дисертації на тему «**Моделювання гетерогенного каталітичного процесу відновлення альдегідів та кетонів**»

Дана наукова робота загальним обсягом 128 сторінок, містить 39 ілюстрацій, 22 таблиці, 2 додатки та 54 джерела за переліком посилань.

Мета і завдання дослідження. Мета досліджень полягає в моделюванні гетерогенних каталітичних процесів відновлення альдегідів та кетонів, розробці алгоритму розрахунку констант швидкості реакцій та його програмна реалізація.

Об'єктом дослідження є комп'ютерне моделювання гетерогенного каталітичного процесу відновлення альдегідів та кетонів.

Предметом дослідження є комп'ютерно – інтегровані технології дослідження гетерогенних каталітичних процесів відновлення альдегідів та кетонів за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея з використанням у процесі різних каталізаторів.

Методи дослідження. Для розв'язання поставлених завдань в даній роботі було використано наступні методи: математичного моделювання застосовано для опису об'єкту дослідження, метод Рунге-Кутта – для вирішення диференціальних рівнянь, якими описано об'єкт дослідження, а метод мінімізації середньоквадратичного відхилення (нев'язки) – для розрахунку констант швидкості.

Наукова новизна результатів. Застосовано метод Рунге-Кутта у поєднанні з методом мінімізації середньоквадратичного відхилення для вирішення диференціальних рівнянь та знаходження констант швидкості гетерогенно-каталітичних реакцій в процесах тонкого органічного синтезу з використанням як каталізаторів нових цеолітів та складних оксидів.

Практичне значення результатів. Розраховані значення констант швидкості можуть використовуватись для розв'язання прямої задачі хімічної кінетики, а також для моделювання хімічних реакторів. Розроблений

програмний модуль можна використовувати у навчальних і науково-дослідних установах для вирішення задачі ідентифікації кінетичних параметрів моделей.

Апробація результатів дисертації. Результати дослідження, що включені до дисертації, були оприлюднені на VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2016), XVIII Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Київ, 2016), 5 Міжнародній науково-практичній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку» (Київ, 2016), XVI All-Ukrainian Students R&D Internet Conference (Київ, 2016), 43rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE) (High Tatras, 2016), IX Міжнародній заочній конференції «Розвиток науки в XXI столітті» (19, 2015).

Публікації. За матеріалами роботи опубліковано 7 праць, у тому числі 2 наукові статті у збірниках міжнародних конференцій та 5 тез доповідей на міжнародних та українських конференціях.

КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ, МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ, ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ, КОНСТАНТА ШВИДКОСТІ, АЛЬДЕГІДИ, КЕТОНИ, ЦЕОЛІТИ, ВІДНОВЛЕННЯ ЗА МЕСРВЕЙНОМ–ПОНДОРФОМ–ВЕРЛЕЄМ.

РЕФЕРАТ

аттестационной магистерской диссертации на тему «**Моделирование гетерогенного каталитического процесса восстановления альдегидов и кетонов**»

Данная научная работа общим объемом 128 страниц, содержит 39 иллюстраций, 22 таблицы, 2 приложения и 54 источника по перечню ссылок.

Цель и задачи исследования. Цель исследований заключается в моделировании гетерогенных каталитических процессов восстановления альдегидов и кетонов, разработке алгоритма расчета констант скорости реакций и его программная реализация.

Объектом исследования является компьютерное моделирование гетерогенного каталитического процесса восстановления альдегидов и кетонов.

Предметом исследования является компьютерно-интегрированные технологии исследования гетерогенных каталитических процессов восстановления альдегидов и кетонов по Меервейну-Понндорфу-Верлею с использованием в процессе различных катализаторов.

Методы исследования. Для решения поставленных задач в данной работе были использованы следующие методы: математического моделирования применен для описания объекта исследования, метод Рунге-Кутта - для решения дифференциальных уравнений, которыми описывается объект исследования, а метод минимизации среднеквадратического отклонения (невязки) - для расчета констант скорости.

Научная новизна результатов. Применен метод Рунге-Кутта в сочетании с методом минимизации среднеквадратического отклонения для решения дифференциальных уравнений и нахождения констант скорости гетерогенно-каталитических реакций в процессах тонкого органического синтеза с использованием в качестве катализаторов новых цеолитов и сложных оксидов.

Практическое значение результатов. Полученные значения констант скорости могут использоваться для решения прямой задачи химической кинетики, а также для моделирования химических реакторов. Разработанный программный модуль можно использовать в учебных и научно-исследовательских институтах для решения задачи идентификации кинетических параметров моделей.

Апробация результатов диссертации. Результаты исследования, включенные в диссертации, были обнародованы на VI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (Киев, 2016), XVIII Научной молодежной конференции «Проблемы и достижения современной химии» (Киев, 2016), 5 Международной научно-практической конференции «Компьютерное моделирование в химии и технологиях и системах устойчивого развития» (Киев, 2016), XVI All-Ukrainian Students R&D Internet Conference (Киев, 2016), 43rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE) (High Tatras, 2016), IX Международной заочной конференции «Развитие науки в XXI веке» (Харьков, 2015).

Публикации. По материалам работы опубликовано 7 работ, в том числе 2 научные статьи в сборниках международных конференций и 5 тезисов докладов на международных и украинских конференциях.

КОМПЬЮТЕРНО - ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ,
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ,
АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ, ЦЕОЛИТЫ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПО
МЕЕРВЕЙНУ-ПОННДОРФУ-ВЕРЛЕЮ.

SUMMARY

of attestation master's degree work on “**Modeling of heterogeneous catalytic reduction process of aldehydes and ketones**”

This research work on 128 pages containing 39 illustrations, 22 tables, 2 applications and 54 sources by the list of literature links.

The purpose and objectives of the study. The purpose of research is modelling of heterogeneous catalytic reduction process of aldehydes and ketones, development of rate constants calculation algorithm and its software implementation.

The object of the study is computer modelling of heterogeneous catalytic reduction process of aldehydes and ketones.

The subject of the study is the computer integrated research technologies of heterogeneous catalytic reduction process of aldehydes and ketones according to Meerwein-Ponndorf-Verley mechanism with using of various catalysts in the process.

Research methods. The set of methods has been used to solve the tasks in this work. The mathematical modeling has been used to describe the object of research and the Runge-Kutta method in combination with the method of minimizing the standard deviation (residual) has been used to solve the differential equations that describe the object of study and to calculate the rate constants of reactions.

Scientific novelty. The Runge-Kutta method in combination with the method of minimizing of the standard deviation has been apply to the solution of differential equations and to finding the reaction rate constants of heterogeneous catalytic processes of fine organic synthesis with using the new zeolites and complex oxides.

The practical significance of the results. The calculated values of the rate constants can be used to solve the direct problem of chemical kinetics, as well as for modelling of chemical reactors. The programme module that has been

developed can be used at the educational and research institutions to identification the kinetic parameters of the models.

Approval of the research. Results of the research has been included in the thesis had been presented at the VI International Conference of students, graduate students and young scientists (Kyiv, 2016), XVIII Scientific Youth Conference «Problems and achievements of the modern chemistry» (Kyiv 2016), 5th International Scientific Practical Conference «Modeling and simulation for chemistry, technologies and sustainable development systems» (Kyiv 2016), XVI All-Ukrainian Students R&D Internet conference (Kyiv, 2016), 43rd International conference of the Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE) (High Tatras, 2016), IX International correspondence conference «Development of science in the XXI century» (Kharkov, 2015).

Publications. According to the materials of the work has been published 7 papers, including 2 articles in collections of international conferences and 5 abstracts at international and Ukrainian conferences.

COMPUTER INTEGRATED TECHNOLOGIES, MATHEMATICAL MODELLING, HETEROGENEOUS CATALYSIS, RATE CONSTANT, ALDEHYDES, KETONES, ZEOLITES, REDUCTION BY THE MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	12
ВСТУП.....	13
1 МОДЕЛЮВАННЯ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ	15
1.1 Вирішення прямої та зворотної задач хімічної кінетики.....	15
1.2 Математичне моделювання гетерогенних каталітичних процесів	23
1.3 Особливості структури цеолітів.....	32
1.4 Відновлення за Меєрвейном – Понндорфом – Верлеєм.....	33
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ	36
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	37
2.1 Характеристика експериментальної установки	37
2.2 Методика приготування каталізаторів	42
2.2.1 Синтез структурно-направляючих агентів (SDA)	42
2.3 Методика дослідження каталізаторів.....	43
2.4 Фізико – хімічні властивості компонентів реакцій, що досліджуються ...	44
Висновки до розділу 2.....	47
3 ВИКОРИСТАННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ МОДЕЛІ	48
3.1 Побудова математичної моделі процесу.....	48
3.2 Обґрунтування вибору числового методу для реалізації програмного модулю.....	49
3.3 Обґрунтування вибору середовища розробки програмного модулю для ідентифікації кінетичних параметрів моделі	51
3.4 Створення користувацького інтерфейсу для роботи з комп'ютерною системою.....	55
3.4.1 Бібліотеки, використані для розробки програмного модулю	58
3.5 Інструкція користувача	63
Висновки до розділу 3.....	65

4 РЕЗУЛЬТАТИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ МОДЕЛІ.....	66
4.1 Оцінка адекватності розроблених математичних моделей.....	70
4.1.1 Перевірка адекватності моделі для реакції відновлення циклогексанону	71
4.1.2 Перевірка адекватності моделі для реакції відновлення анісового альдегіду	74
Висновки до розділу 4.....	75
ВИСНОВКИ	77
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	79
ДОДАТКИ	85
Додаток А Лістинг програмного модулю	85
Додаток Б Лістинг розрахунку концентрацій компонентів реакцій в середовищі Mathcad 15.0.....	106

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

АЦП – аналогово – цифровий перетворювач.

ЕПР - електронний парамагнітний резонанс.

ЗДУ – звичайні диференційні рівняння.

МПВ – механізм Меєрвейна – Понндорфа – Верлея.

ПЗ – програмне забезпечення.

РК-дисплеї – рідкокристалічні дисплеї.

ЯМР – ядерний магнітний резонанс.

GUI - графічний інтерфейс користувача, англ. Graphical User Interface.

API – інтерфейс програмування додатків, англ. Application Programming Interface.

IDE – інтегроване середовище розробки, англ. Integrated Development Environment.

SDA – структурно-направляючі агенти, англ. Structure Direction Agents.

ВСТУП

Магістерська дисертація присвячена комп'ютерному моделюванню гетерогенних каталітичних процесів відновлення альдегідів та кетонів за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея (далі - МПВ), а також розробці програмного середовища для ідентифікації кінетичних параметрів моделей процесів, що були досліджені.

На сьогоднішній день в літературі досить широко описані механізми протікання реакцій відновлення альдегідів та кетонів за механізмом МПВ, описано особливості цих процесів. Але, на жаль, робіт, що включають результати математичного моделювання таких процесів та параметричної ідентифікації кінетичних параметрів моделей цих процесів немає. Тому тематика описаних в роботі наукових досліджень є актуальною.

Розроблення нових твердих каталізаторів для гетерогенно-каталітичних процесів одержання важливих органічних сполук є пріоритетним завданням в області «зеленої» хімії.

Перспективними каталізаторами ряду процесів тонкого органічного синтезу є цеоліти, що мають подвійну структуру пористості – містять мікропори та мезопори. Тому розроблення нових каталізаторів, дослідження їх каталітичних властивостей та розроблення математичних моделей, а також автоматизованих програмних модулів для аналізу отриманих експериментальних результатів та проведення необхідних розрахунків є актуальним завданням.

Застосування обчислювальних технологій та пакетів програм, дозволяє розраховувати, з прийнятною для практики точністю, необхідні параметри процесів, що досліджуються, а саме констант швидкості реакцій відновлення циклогексанону та анісового альдегіду.

Викладене вище обумовлює актуальність обраної теми магістерської роботи, спрямованої на вирішення важливої науково-практичної та

прикладної задачі – математичного моделювання гетерогенних каталітичних процесів відновлення альдегідів та кетонів за механізмом МПВ.

Експериментальні дослідження каталітичних властивостей цеолітів, що описані в магістерській дисертації, виконано в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України.

1 МОДЕЛЮВАННЯ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

Актуальним завданням в області зеленої хімії та каталізу є розроблення екологічно прийнятних технологій отримання цінних продуктів для фармацевтичної і косметичної промисловості шляхом заміни гомогенних процесів на гетерогенно-каталітичні. Зокрема в процесах тонкого органічного синтезу простих несиметричних ефірів в присутності гомогенних каталізаторів відбувається дезактивація каталізаторів, існує необхідність використання додаткового розчинника, вилучення і відновлення каталізаторів, серед продуктів переважають симетричні ефіри [1]. Використання твердих каталізаторів для таких процесів дозволяє спростити технологічний процес, підвищити вихід цільового продукту та зменшити кількість відходів.

1.1 Вирішення прямої та зворотної задач хімічної кінетики

Основним поняттям хімічної кінетики є поняття швидкості реакції. Швидкість реакції визначається як зміна кількості реагуючої речовини в одиницю часу, віднесена до одиниці реакційного простору [2].

Залежно від того, чи є реакція гомогенною або гетерогенною, поняття реакційного простору визначається по-різному. У гомогенній системі реакція здійснюється у всьому об'ємі системи (1.1), в гетерогенній системі - на межі поділу фаз (1.2). Математично це записується як [2]:

$$(1.1)$$

$$(1.2)$$

Знак похідної тут формально відображає витрачається або ж накопичується дана речовина в ході реакції. Якщо в гомогенній реакції об'єм системи залишається постійним (закрита система), то $dn/V=dC$, отже,

швидкість пов'язана зі зміною молярної концентрації реагуючої речовини в часі:

$$(1.3)$$

З рівнянь (1.1) - (1.3) випливає, що для реакції кожного порядку існують лінеаризуючі координати - ті координати, в яких кінетичні криві можуть бути представлені у вигляді прямої лінії. Так, кінетична крива реагенту в реакції першого порядку лінеаризується в координатах $\ln C_A$ від t . Для реакцій другого і третього порядків лінеаризуючими є координати $1/C_A$ від t і $1/C_A^2$ від t відповідно [2].

В реакції нульового порядку, як випливає з рівняння (1.3), залежність поточної концентрації реагенту від часу лінійна.

Дуже важливою обставиною є те, що нахили отриманих прямих ліній визначаються величиною константи швидкості. Цей факт дає можливість визначення константи швидкості з експериментальних кінетичних даних [2].

Питання кінетики реакцій різних порядків широко обговорюється в [2], багато в чому розглядаючи поняття порядку як формальну величину, не «прив'язуючись» до конкретних прикладів хімічних перетворень. Власне, в цьому і полягає особливість формально-кінетичного підходу до опису реакцій.

Порядок реакції - величина, яку можна розрахувати теоретично для конкретної реакції, її можна встановити тільки на підставі даних, отриманих з хімічного експерименту. Практика показує, що більшість реакцій мають перший або другий порядок. Вкрай рідкісними є реакції третього порядку [2].

Образом хімічної взаємодії є уявлення про зіткнення реагуючих частинок в реакційній системі. Якщо уявити собі таке зіткнення як елементарну дію, що призводить до появи продуктів реакції, то очевидно, що ймовірність зустрічі двох частинок в певній точці простору набагато більш висока, ніж вірогідність зіткнень для трьох частинок. З цієї причини реакцій другого порядку набагато більше, ніж реакцій третього порядку. Про

можливість здійснення реакцій більш високих порядків говорити взагалі не доводиться [2].

З іншого боку, знання порядку окремої реакції ще нічого не говорить про механізм, за яким вона протікає. Наприклад, якщо експериментально визначено перший кінетичний порядок реакції, це аж ніяк не означає, що досліджувана реакція є простою [2].

Експериментально визначений порядок може бути псевдопорядком або вказувати на те, що досліджувана реакція є складною, а поведінка системи визначається деякою лімітуючою стадією, яка має такий же порядок, як і визначений дослідним шляхом [2].

Однозначно можна стверджувати, що наявність дробного або негативного порядку реакції свідчить про складний механізм її протікання. Деякі реакції мають нульовий порядок. Така величина порядку характерна або для складних реакцій, або для простих реакцій, що йдуть по особливому механізму, що забезпечує такі енергетичні умови взаємодії реагуючих частинок, при яких швидкість реакції не залежить від концентрації.

Зауважимо, що при виведенні рівняння автори [2] опирались лише на кінетику першої стадії сумарної реакції, повністю ігноруючи протікання наступної стадії взаємодії. Такий підхід в хімічній кінетиці заснований на принципі лімітуючої стадії: якщо сумарний процес реалізується через ряд послідовних стадій, то кінетичні закономірності процесу в цілому визначаються швидкістю найбільш повільної стадії в послідовному ланцюзі перетворень. На відміну від прямої кінетичної задачі в зворотній задачі розраховуються кінетичні параметри реакційної системи (порядки реакцій, константи швидкостей окремих стадій, енергії активації) за експериментальними даними. У більш широкому сенсі метою розв'язання зворотної задачі є встановлення механізму складного хімічного процесу [2].

Під прямою задачею хімічної кінетики розуміють задачу знаходження концентрацій речовин, які беруть участь в реакції в будь-який момент часу, виходячи з відомих початкових концентрацій, схеми реакції і констант

швидкостей окремих стадій. Формальна кінетика гомогенних хімічних реакцій заснована на двох основних постулатах. Згідно закону (кінетичного) дії має швидкість елементарної стадії пропорційна концентрації реагентів, що беруть участь у ній. Коефіцієнт пропорційності і називається константою швидкості [3].

Відповідно до принципу незалежного перебігу окремих стадій швидкість реакції не залежить від протікання в даний момент в системі інших хімічних реакцій. Таким чином, знаючи схему реакції, легко записати систему звичайних диференціальних рівнянь, що відображає зміну концентрації всіх речовин, що беруть участь в реакції, у часі. При цьому вирішується система звичайних нелінійних диференціальних рівнянь матеріального балансу з заданими початковими умовами з фіксованими k_j та невідомими x_j (концентрації речовин, що беруть участь в реакції), тобто задача Коші. Вирішення таких систем здійснюється методами Ейлера, Ейлера-Коші, Рунге-Кутта та ін. В залежності від необхідної точності [3].

Знання кінетичного рівняння реакції в диференціальній формі дозволяє визначити час досягнення певної заданої концентрації реагуючої речовини (або продукту реакції) [3].

Нехай, наприклад, протікає реакція

(1.4)

кінетичне рівняння якої

(1.5)

Тоді час досягнення деякої концентрації речовини А можна визначити інтегруючи кінетичне рівняння реакції в диференціальній формі:

(1.16)

Вирішивши диференціальне рівняння (1.15) можна отримати залежність концентрації реагуючої речовини чи продукту реакції від часу проведення процесу – так звані кінетичні криві [3].

Відзначимо відразу, що аналітично не завжди вдається вирішити диференціальне рівняння, особливо в разі складної кінетики. У цьому

випадку вдаються до чисельних методів розв'язку і використання комп'ютерної математики. Зокрема, застосування математичних пакетів, наприклад, таких, як Mathcad [3].

Визначення на підставі експериментальних даних про залежність концентрацій від часу проведення процесу параметрів кінетичного рівняння - порядку реакції і значення константи швидкості - становить так звану зворотну задачу хімічної кінетики [3].

Зворотна задача хімічної кінетики - відновлення за відомою залежністю концентрації речовин від часу схеми реакції і констант швидкості. Недостатня інформативність реально доступних масивів кінетичних вимірювань призводить до неоднозначності рішення зворотної задачі [3].

Важливо знати, які з індивідуальних констант однозначно визначаються по заданій структурі експерименту, а які визначаються тільки у вигляді функціональних комбінацій, скільки незалежних комбінацій, який їх явний вигляд. Якщо число таких комбінацій менше загального числа констант, то в технологічних цілях зручно мати справу з моделями, що містять менше число параметрів. Зворотна задача, таким чином, має на меті відтворити кінетичну схему реакції, тобто встановити її механізм [3].

Для складних хімічних реакцій характерно наступне:

- Існування кількох гіпотетичних механізмів протікання реакції, кожен з яких необхідно обробити і вибрати найкращий.
- Існування декількох експериментів, проведених при різних умовах (зазвичай більше п'яти). З огляду на похибку експерименту, обробляються всі експерименти і вибираються два (або три) найкращих, тобто ті, по яких розрахункові значення найбільш близькі до експериментальних даних.
- Неоднозначне визначення кінетичних параметрів, значення яких залежать від правильного вибору початкового наближення, виходячи з фізико-хімічних припущень [3].

Можна виділити кілька кроків у вирішенні зворотної задачі [3].

1. Нульова ступінь - перевірка адекватності. На ній дається відповідь на питання, чи відповідають експериментально спостережувані криві $c(t)$ розрахованим з використанням поточної моделі і констант k . У разі досить простої схеми реакції, коли можливе отримання функції $c(t)$ в явному вигляді, перевірка адекватності зводиться до визначення теоретичних значень функції при різних значеннях часу і порівнянні їх з експериментальними даними.

2. Перший ступінь - параметрична ідентифікація. На цьому кроці знаходиться набір констант k , яка найкраще описує експериментальні криві $c(t)$ в рамках даної моделі. Зрозуміло, що успішне вирішення завдання можливе лише спираючись на нульовий крок. На жаль, часто системи диференціальних рівнянь, що описують складні хімічні реакції, не можуть бути проінтегровані в аналітичному вигляді, і доводиться вдаватися до чисельних методів інтегрування.

3. Другий ступінь - структурна ідентифікація. Вибір моделі кінетики, відповідної хімічної реакції, який робиться на основі рішення завдання із залученням інших відомостей про механізм цієї реакції. Якщо попередні шаблі рішення зворотної кінетичної задачі зводилися тільки до математичних проблем, то завдання структурної ідентифікації вимагає залучення всіх додаткових відомостей про досліджувану систему, які може зібрати дослідник. Тому при вирішенні цього завдання необхідно якомога ширше застосовувати дані інших методів, наприклад, ЯМР і ЕПР, квантово-хімічні розрахунки перехідного стану реакції і т.п. [3].

Перш ніж почати кінетичний аналіз, слід чітко визначити реакцію, механізм якої хочуть досліджувати. Це означає, що про всі реагенти і продукти повинна існувати якісна і кількісна інформація. Як правило, знання стехіометрії більш ніж компенсує час, витрачений на отримання додаткових експериментальних даних, які будуть можуть бути потрібні. Про необхідність точних відомостей для розглянутої реакції свідчить, наприклад,

той факт, що для більшості типів реакцій витрачання реагенту відповідає одному і тому ж закону швидкості, наприклад, закону першого порядку. Тому знання лише одного закону зменшення концентрації вихідної речовини далеко не достатньо для уявлення про механізм реакції [3].

Далі, потрібно шукати властивості реакційної суміші, які змінюються в міру того, як відбувається реакція, і можуть бути використані як показник ходу реакції. Одна з вимог полягає в тому, щоб вибрана властивість змінювалася при зміні концентрації будь-яким простим шляхом, краще всього лінійно [3].

Теоретично можна використовувати будь-яку властивість, ступінь зміни якої достатня. Це означає, що така властивість має помітно відрізнятися для реагентів і продуктів. Зручно вибрати властивість, зміна якої можна записувати автоматично і безперервно. Зазвичай ми говоримо «крива $c(t)$ », хоча, як правило, замість абсолютних концентрацій використовуються пропорційні їм фізичні величини [3].

Основна мета аналізу кінетичних кривих $c(t)$ полягає в тому, щоб знайти математичне рівняння, яке описує форму кривих, тобто рівняння швидкості. Основою для виведення такого рівняння слугує порівняння кривих $c(t)$, отриманих із серії експериментів при різних початкових концентраціях реагентів, так званих експериментальних серій. Число їх залежить від числа компонентів реакції. На швидкість реакції можуть впливати вихідні реагенти, продукти реакції, каталізатор, розчинник і т.д [3].

Якщо в реакції бере участь кілька реагентів, то умови підбирають таким чином, щоб всі вони, крім одного, перебували у великому надлишку. Під час реакції концентрації цих надлишкових реагентів залишаються практично незмінними. Таким чином, зменшення концентрації реагенту, присутнього в нестачі, вивчається як би ізольовано. Цей метод відомий як метод ізоляції; він має на меті виділити елементарний процес чи якусь просту реакцію з усього процесу в цілому. За таким взятим в нестачі реагентом або за продуктом реакції зручно стежити кінетично. У будь-якому випадку дуже

корисно, хоча б в кількох серіях вимірів, перевірити, чи відповідають кінетичні криві витрат реагенту кінетичним кривим накопичення продукту [3].

Зворотна задача кінетики зустрічається в двох постановках [3]:

1. Відомі механізм реакції і експериментальні дані по кінетиці хімічних реакцій. Чисельні значення частини або всіх параметрів реакції не відомі. Необхідно визначити такі значення параметрів реакції, при яких розрахункові кінетичні криві найкраще апроксимували б експериментальні дані.

2. Відомі експериментальні кінетичні криві. Невідомі механізм реакції і чисельні значення параметрів реакції. Необхідно визначити механізм реакції, кінетичну модель і її параметри, що задовольняють експерименту.

Обидва типи зворотної задачі відносяться до задачі ідентифікації математичної моделі. При цьому в першому випадку ідентифікують тільки параметри кінетичної моделі (ідентифікація у вузькому сенсі), а в другому структуру рівнянь моделі і її параметри (ідентифікація в широкому сенсі) [3].

З двох типів зворотної задачі найбільш часто зустрічається перший, а рішення другої зазвичай зводять до вирішення першої для всіх передбачуваних гіпотетичних механізмів. При цьому вибирається механізм, який характеризується найменшим відхиленням розрахункових даних від експериментальних. Хоча більш суворе обґрунтування вибору механізму реакції вимагає додаткового аналізу хімічної системи і проведення додаткових експериментів [3].

Етапи побудови математичної моделі кінетики хімічних реакцій наступні [3]:

1. Отримання експериментальних даних.
2. Висування гіпотези про механізм протікання реакції.
3. Отримання математичної моделі кінетики хімічних реакцій.
4. Формулювання критерію адекватності моделі.

5. Визначення параметрів моделі кінетики хімічних реакцій, які мінімізують критерій адекватності.

6. Прийняття отриманої моделі або повторення пп. 2-6.

На практиці виявляється, що для хімічних одностадійних реакцій або для реакцій з відносно простою структурою хімічних перетворень вдається за допомогою нескладних спеціальних математичних прийомів отримати так звані попередні або стартові оцінки кінетичних констант, в околі яких і знаходяться дійсні значення останніх. Використання процедури отримання попередніх оцінок, як правило, веде до усунення можливих неоднозначностей рішення [3].

Попередні оцінки, як і попередні дані про механізм реакції, можуть бути уточнені з залученням методів планування експериментів, методика постановки яких описана нижче. Перед аналізом основних етапів розв'язання зворотних кінетичних задач необхідно зупинитися на виборі метрики, що характеризує ступінь узгодженості експериментальних і розрахованих по кінетичному рівнянню даних. Останні, будучи функцією параметрів, використовуються для їх оцінки [3].

1.2 Математичне моделювання гетерогенних каталітичних процесів

Згідно з [4], каталіз є основним засобом здійснення хімічних перетворень в природі та практичній діяльності людини. Щорічно виробництво продуктів, що базується на використанні каталітичних реакцій досягає декількох десятків мільйонів тон.

Каталіз можна визначити як збудження хімічних реакцій або зміна їх швидкості під впливом речовин-каталізаторів, які багаторазово вступають в проміжну хімічну взаємодію з учасниками реакції і відновлюють після кожної такої взаємодії свій хімічний склад [4].

Вплив каталізатора на швидкість хімічної реакції пояснюється участю каталізатора в утворенні активованого комплексу, в крайньому випадку, на одній із стадій реакції. Це дозволяє дати більш глибоке поняття каталізатор. Каталізатором називають речовину, що змінює швидкість хімічної реакції шляхом участі в утворенні активованого комплексу однієї чи декількох стадій хімічного перетворення і не входить у склад кінцевих продуктів [4].

Каталізатор не впливає на константу хімічної реакції. В присутності каталізатора реакції прискорюються, тобто збільшується константа швидкості хімічної реакції [4]:

$$(1.6)$$

При гетерогенному каталізі, каталізатор представляє собою тверде тіло, а реагуючі речовини можуть знаходитися в газових чи рідких фазах.

Механізм гетерогенного каталізу практично не відрізняється від гомогенного. Атоми чи групи атомів на поверхні твердого каталізатора утворюють з реагуючими речовинами активовані комплекси або нестійкі проміжні сполуки. Внаслідок цього знижується енергія активацій і реакція пришвидшується в одному чи іншому термодинамічно важливому напрямку [4].

У [4, 5] виділяють два типи гетерогенно-каталітичних процесів за способом здійснення:

- В нерухомому шарі каталізатора.
- З рухомим шаром (псевдорозрідженим, плаваючим).

Більшість каталітичних процесів здійснюється в реакторах з нерухомим шаром каталізатора. Шар каталізатора — це складна гетерогенна система, в якій нерухомі, хаотично розташовані частинки каталізатора взаємодіють з потоком рідини чи газу, які проходять через них [5].

Вибір моделі гетерогенного процесу визначається рішенням практичних задач. Для розрахунку та аналізу процесів в нерухомому шарі каталізатора, часто використовують одну з наступних трьох типів фізичних моделей нерухомого шару [5]:

- Коміркова модель.
- Канальна модель.
- Квазігомогенна модель.

Коміркову та канальну модель, зазвичай використовують для пояснення механізмі перенесення теплоти і речовини в шарі каталізатора.

Для розрахунку процесів в нерухомому шарі найчастіше використовують квазігомогенну модель. За цією моделлю гетерогенний шар каталізатора представляється у вигляді проникного суцільного середовища, через яке проходить реакційний потік. В цьому середовища протікає реакція зі швидкістю, що рівна швидкості перетворення, яка спостерігається. Кожній точці простору приписують певні значення концентрацій, температур і тисків, які плавно і неперервно змінюються у всьому шарі. При цьому не враховується дійсне розташування окремих зерен каталізатора і їх конфігурація та форма проходів між зернами [5].

В [5] наведені наступні припущення які мають прийматися при складанні математичного опису реактору з нерухомим шаром каталізатора:

1. Рух потоку у всіх точках шару - встановлений.
2. Шар однорідний та ізотропний по всіх напрямках.
3. Фізичні характеристики потоку по всьому шару постійні.
4. Перепад тиску по шару такий, яким можна знехтувати.

Математично фізична модель шару каталізатора описується двох параметричною дифузійною моделлю з параметрами D_l та D_r , яка матеріального балансу перетворення речовини А має вигляд [5]:

$$(1.7)$$

Рівняння теплового балансу для політропного режиму має вигляд [5]:

$$(1.8)$$

де a_r — коефіцієнт радіального переносу теплоти;

T — температура;

C_a - концентрація реагенту А в поточний момент часу;

Q_p – питома теплота пароутворення.

Перетворивши (1.3), отримаємо рівняння теплового балансу [5]:

$$(1.9)$$

При проведенні багатофазних гетерогенних процесів рівняння матеріального та теплового балансів записуються роздільно по фазам, а перенесення речовини та теплоти через границю розділу фаз враховується заданням відповідних граничних умов на міжфазній поверхні.

Систему рівнянь (1.3) – (1.4) необхідно доповнити граничними умовами, куди увійде і рівняння теплопередачі через зовнішню поверхню реактора [5]:

$$(1.10)$$

$$(1.11)$$

$$(1.12)$$

$$(1.13)$$

$$(1.14)$$

$$(1.15)$$

де T_{xt} — температура теплоносія;

C_{A_0} - початкова концентрація реагенту А;

C_A - концентрація реагенту А в поточний момент часу;

c_p – питома теплоємність речовини;

r, l – радіус та довжина реактора відповідно.

У більшості випадків розрахунок процесу в нерухомого шарі каталізатора за рівняннями (1.2) – (1.10) проводиться лише на перших етапах моделювання, коли вивчають характер та особливості протікання процесу в шарі [5].

При подальших дослідженнях апаратів (оптимізації, визначенні стійкості та параметричної чутливості) частіше всього використовують рівняння моделі шару ідеального витіснення. Їх легко отримати із системи

рівнянь (1.2) – (1.10) прийнявши, що повздовжнє та поперечне перемішування в шарі каталізатора дуже малі [5]:

$$(1.16)$$

$$(1.17)$$

Граничні умови визначені на початку шару - задана концентрація та температура на вході в шар [5]:

$$(1.18)$$

Оптимальні умови роботи нерухомого шару каталізатора залежать, головним чином, від температури і витікають із закономірностей кінетики каталітичної реакції. Для зворотних екзотермічних реакцій для кожного ступеня перетворення існує оптимальна температура, при якій швидкість реакції максимальна [5].

Перевірка адекватності математичної моделі. Будь-яка модель дає наближений опис процесу функціонування об'єкта або системи. Тому необхідна спеціальна процедура підтвердження достовірності (адекватності) побудованої моделі. Від розв'язання задачі оцінки адекватності залежить ступінь довіри до результатів, отриманих методом моделювання [6].

Саме складність доказу адекватності запропонованої моделі прийнято вважати найважливішим недоліком методу моделювання [6].

Фактично єдиним, достовірним способом оцінки в даному випадку є перевірка узгодженості моделі з накопиченими знаннями про реальний об'єкт. Зокрема, про адекватність моделі можна судити за результатами отриманих з її допомогою прогнозованих даних [6].

Крім того, при оцінці адекватності перевіряють [6]:

- 1) повноту відображення моделлю властивостей реального об'єкта;
- 2) відповідність моделі вихідній інформації;
- 3) коректність прийнятих при моделюванні припущень і обмежень; правильність використаних логічних і математичних співвідношень (функцій).

При необхідності в модель вносяться відповідні корективи.

Для того, щоб можна було судити про адекватність моделі за результатами прогнозу, при одних і тих же умовах заміряються деякі експериментальні дані Y_{ie} , (де $i = 1, 2, \dots, n$), і при тих же умовах вирішуються рівняння математичної моделі процесу і отримують відповідні значення Y_{im} . По їх розбіжності і судять про адекватність моделі в сенсі прогнозування. Наприклад, для регресійних моделей використовують критерій Фішера [6].

На рисунку 1.1 наведена загальна блок-схема складання математичної моделі процесу [6].

Рисунок 1.1 – Загальна блок-схема складання математичної моделі процесу

Каталізатори хімічних реакцій. Підвищувати швидкість реакцій можна за допомогою каталізаторів. Застосовувати каталізатори доцільніше, ніж підвищувати температуру, тим більше, що це не завжди можливо [7].

Каталізаторами називаються речовини, що змінюють швидкість хімічних реакцій [7].

Одні каталізатори значно прискорюють реакцію - позитивний каталіз, або просто каталіз, інші - сповільнюють - негативний каталіз. Прикладом позитивного каталізу може бути добування сульфатної кислоти, окиснення аміаку до нітратної кислоти за допомогою платинового каталізатора тощо. Прикладом негативного каталізу є сповільнення взаємодії розчину сульфату натрію з киснем повітря за наявності етилового спирту або зменшення швидкості розкладу пероксиду гідрогену за наявності невеликих кількостей сульфатної кислоти (0,0001 мас. частин). Негативний каталіз часто називають інгібуванням, а негативні каталізатори, що знижують швидкість реакції, - інгібіторами (механізм дії останніх відрізняється від механізму дії каталізаторів) [7].

Хімічні реакції, що відбуваються за участю каталізаторів, називаються каталітичними. Каталітичний вплив можна чинити на більшість хімічних реакцій. Кількість каталізаторів дуже велика, а їх каталітична активність

досить різна. Вона визначається зміною швидкості реакції, спричиненою катализатором [7].

Сам катализатор у реакціях не витрачається і до складу кінцевих продуктів реакції не входить. Розрізняють два види каталізу - гомогенний (однорідний) і гетерогенний (неоднорідний) катализ [7].

При гомогенному катализі реагуючі речовини і катализатор утворюють однофазну систему - газувату або рідку, між катализатором і речовинами, що реагують, немає поверхні поділу. Наприклад, каталітичний розклад пероксиду гідрогену за наявності розчину солей (рідка фаза). Для гомогенного каталізу встановлено, що швидкість хімічної реакції пропорційна концентрації катализаторам [7].

При гетерогенному катализі реагуючі речовини і катализатор утворюють систему з різних фаз. У цьому разі між катализатором і реагуючими речовинами існує поверхня поділу. Звичайно катализатор - тверда речовина, а реагуючі речовини - гази або рідини [7].

Всі реакції при гетерогенному катализі відбуваються на поверхні катализатора. Тому активність твердого катализатора залежить і від властивостей його поверхні (розміру, хімічного складу, будови і стану) [7].

Дія позитивних катализаторів зводиться до зменшення енергії активації реакції, іншими словами - до зменшення висоти енергетичного бар'єра. При цьому утворюється активований комплекс з нижчим рівнем енергії, й швидкість реакції сильно зростає [7].

Механізм дії катализаторів звичайно пояснюють утворенням проміжних сполук з однією з реагуючих речовин. Так, якщо реакцію $A+B=AB$, що відбувається повільно, проводити за наявності катализатора K , то катализатор вступатиме в хімічну взаємодію з однією з вихідних речовин з утворенням неміцної проміжної сполуки $A+K = AK$ [7].

Реакція відбувається швидко, оскільки енергія активації цього процесу мала. Потім проміжна сполука AK взаємодіє з іншою вихідною речовиною, при цьому катализатор вивільнюється [7] $AK+B = AB+K$.

Енергія активації цього процесу також мала, тому реакція відбувається з достатньою швидкістю. Якщо тепер обидва процеси, що плинуть одночасно, додати, то дістанемо остаточне рівняння реакції, що швидко відбувається: $A + B = AB$ [7].

Поверхня каталізатора неоднорідна. На ній є так звані активні центри, на яких в основному і відбуваються каталітичні реакції. Реагуючі речовини адсорбуються на цих центрах, внаслідок чого збільшується концентрація їх на поверхні каталізатора. А це частково зумовлює прискорення реакції. Однак головною причиною зростання швидкості реакції є значне підвищення хімічної активності адсорбованих молекул. Під дією каталізатора послаблюються зв'язки між атомами в адсорбованих молекулах, і вони стають більш реакційноздатними. І в цьому разі реакція прискорюється внаслідок зниження енергії активації (в тому числі і через утворення поверхневих проміжних сполук) [7].

Деякі речовини знижують або й повністю знищують активність твердого каталізатора. Такі речовини називаються каталітичними отрутами. Як приклад можна навести сполуки арсену, ртуті, свинцю, ціаністи сполуки, до яких особливо чутливі платинові каталізатори. У виробничих умовах реагуючі речовини очищають від каталітичних отрут, а вже отруєні каталізатори регенерують [7].

Однак існують і такі речовини, що підсилюють дію каталізаторів даної реакції, хоча самі не є каталізаторами. Ці речовини називаються промоторами (промотування платинових каталізаторів домішками заліза, алюмінію тощо). Слід особливо відзначити, що дія каталізаторів вибірна, тому, застосовуючи різні каталізатори, можна з однієї і тієї самої речовини добути різні продукти.

Досвід показує, що для кожної реакції існує оптимальний каталізатор. Каталізатори у хімічному виробництві відіграють виняткову роль.

Очевидно, пошуки нових, досконаліших каталізаторів сприятимуть підвищенню продуктивності праці й зниженню собівартості продукції. Саме

тому в даній роботі буде розглянуто нові каталізатори – цеоліти з пористою структурою, які є досить ефективні в органічному синтезі.

Гетерогенний каталіз. Цей тип каталітичних реакцій широко використовується у промисловості, наприклад, для синтезу аміаку, у виробництві сірчаної кислоти, метилового спирту, тощо [6].

Для гетерогенного каталізу характерними є кілька стадій, найбільш важливими з яких є:

- дифузія початкових речовин до поверхні каталізатора та їх адсорбція на цій поверхні;
- десорбція продуктів реакції;
- відведення продуктів реакції від поверхні каталізатора у глибину відповідної фази за рахунок дифузії.

Швидкість каталітичної реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії, як правило, дифузії чи адсорбцією. Зміна умов проходження реакції (температура, тиск та ін.) може змінити контролюючу стадію [6].

Енергетична схема проходження гетерогенної реакції за наявності стадій дифузії і десорбції наведена на рис.1.1. Енергія початкових речовин E_1 після їх адсорбції на поверхні каталізатора стає рівною E_2 . Потім починається хімічна взаємодія, подолання енергетичного бар'єра та створення продуктів з енергією E_3 ; ці продукти також знаходяться в адсорбованому стані. Їх десорбція приводить до зміни їх енергії до E_4 [6].

З рисунка 1.2 видно, що стадії адсорбції та десорбції мають свої власні енергетичні бар'єри. Пунктирна лінія відповідає реакції без каталізатора. Окрім того, з енергетичної схеми видно, що навіть якщо енергія активації є найбільш загальмованою стадією і її енергія $E_{кт}$ менша за енергію активації E без каталізатора, все одно можна відзначити факт прискорення хімічної реакції [6].

Рисунок 1.2 – Стадії гетерокаталітичної реакції

Активність каталізаторів залежить від їх розмірів та стану поверхні. Тому важливим моментом є приготування каталізатора.

На практиці часто використовують так звані адсорбційні каталізатори, які готують шляхом нанесення його на спеціальний носій з неактивного матеріалу. Цим матеріалом може бути цеоліт, азбест, силікагель, фарфор та ін. Отримані таким способом каталізатори суттєво економлять дорогі матеріали, мають підвищену стійкість проти температури та каталітичної отрути [6].

В даній роботі у якості каталізаторів досліджуються цеоліти.

1.3 Особливості структури цеолітів

Цеоліти - це оксиди металів кристалічної форми, який має значний потенціал використання в якості перероблюваних гетерогенних каталізаторів в багатьох хімічних реакціях [8]. Також у зв'язку з їх унікальною мікропористою структурою цеоліти показують різну селективність.

Зараз відомо декілька прикладів використання цеолітів в реакції, що протікає за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея. Роботи [9-11], в яких наведені ці приклади, реакція відбувається в газовій фазі над цеолітами.

Ієрархічно-пористі цеоліти – це новий клас пористих матеріалів, які поєднують два або більше рівнів розподілу пор за розмірами (мікропористість, яка є характерною особливістю звичайних цеолітів, і мезопористість або макропористість - для мезопористих молекулярних сит) [12, 13]. Ієрархічно-пористі цеоліти мають більшу зовнішню поверхню і менші дифузійні обмеження в порівнянні зі звичайними цеолітами [14].

Особливий інтерес викликають Sn-вмісні цеоліти різних структурних типів, наприклад, Sn-MFI [15, 16] і Sn-BEA [17, 18], які є ефективними каталізаторами органічних реакцій за участю молекул з діаметром до 10 Å

(реакція Байєра-Вілігера [16-18,19], Меєрвейна-Пондорфа-Верлея [20], ізомеризації вуглеводнів, отриманих із біомаси [21]).

Sn-вмісні цеоліти, які містять кислотні центри Льюїса і Бренстеда можуть бути перспективними каталізаторами каскадних (багатостадійних) реакцій [22, 23].

1.4 Відновлення за Меєрвейном – Пондорфом – Верлеєм

Вибіркове відновлення карбонільних з'єднань до спиртів в присутності алкоголятів зазвичай називають відновленням за МПВ.

Це перетворення, яке є зворотнім¹, можна представити наступним загальним рівнянням:

За даним методом аліфатичні та ароматичні альдегіди і кетони відновлюються у відповідні спирти. Реакцію зазвичай проводять шляхом кипіння розчину карбонільного з'єднання в ізопропиловому спирті в присутності ізопропіляту алюмінію.

Відновлення за Меєрвейном-Пандорфом-Верлеєм - метод відновлення альдегідів та кетонів за допомогою спиртів алюмінію. В процесі реакції спирт окиснюється до відповідного карбонільного з'єднання [24].

Відновлення альдегідів та кетонів може протікати в м'яких умовах та використовуватися без ризику відновлення або окиснення інших функціональних груп [24]. В якості каталізатора для реакції заміщення циклогексанону і циклогексанолу за Меєрвейном-Пандорфом-Верлеєм у статті [25] був використаний цеоліт структурної групи BEA.

Гомогенно-каталітичний процес одержання простих несиметричних ефірів згідно з [1] включає дві стадії:

- відновлення відповідних альдегідів по реакції Меєрвейна-Пондорфа-Верлея (МПВ):

¹ Зворотня реакція називається окисненням по Опенауєру [24]

– з наступною етерифікацією отриманих спиртів при взаємодії з аліфатичними спиртами:

Цей процес потребує додаткової стадії розділення продуктів, реагентів і каталізаторів та призводить до утворення побічних продуктів. Гетерогенний каталізатор можна використовувати в даному процесі багато разів, на відміну від гомогенного, який витрачається (руйнується, дезактивується тощо) в наслідок побічних реакцій за один цикл роботи. Також простим є відділення каталізатора від органічних субстратів (фільтрування, центрифугування) [25].

Тому викликає інтерес реалізація прямого синтезу несиметричних ефірів із альдегідів та аліфатичних спиртів в одному реакторі шляхом гетерогенно-каталітичного процесу, який є більш перспективним як з економічної, так і з екологічної точок зору [1].

Переважну більшість твердих каталізаторів етерифікації розроблено для синтезу лише симетричних ефірів [26]. Принципова можливість гетерогенно-каталітичного процесу одержання несиметричних ефірів показана в роботах [9,10]. Перспективними каталізаторами даного процесу можуть бути цеоліти, мікро-мезопористі і мезопористі силікатні та алюмосилікатні матеріали, Mg-Al-оксидні системи, що містять ізоморфно включені в структуру катіони металів (Ti, Sn, Zr, Nb або Ta) [11, 12].

В статті [12] опубліковано результати дослідження селективності відновлення 4 – тетра - бутилциклогексанона до цис – 4 – тетра - бутилциклогексанолу на цеолітному каталізаторі структурної групи BEA. Ця реакція відновлення має комерційне застосування, так як цис-ізомери масштабно застосовуються в парфумерній промисловості.

Відновлення за Меервейном – Панндорфом - Верлеєм - метод відновлення альдегідів та кетонів за допомогою спиртів алюмінію. В процесі реакції спирт окиснюється до відповідного карбонільного з'єднання [24].

Відновлення альдегідів та кетонів може протікати в м'яких умовах та використовуватися без ризику відновлення або окиснення інших функціональних груп [24].

Істотною перевагою гетерогенного каталізу за механізмом МПВ над гомогенним каталізом є те, що каталізатори можуть бути легко відділені від рідкої реакційної суміші. Однак лише у декілька прикладів гетерогенного каталізу за вищезгаданим механізмом були опубліковані в [15].

В якості каталізатора для реакції заміщення циклогексанону і циклогексанолу за Меервейном-Панндорфом-Верлеєм у статті [21] був використаний цеоліт структурної групи BEA.

На сьогоднішній день в літературі розглянуто лише хімічні аспекти процесу відновлення альдегідів та кетонів за механізмом МПВ. Прикладів математичного моделювання даних процесів за участю гетерогенних цеолітних каталізаторів поки не опубліковано. Саме тому актуальним є розгляд цього питання у дисертації.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Після проведення огляду наявних результатів досліджень за темою магістерської дисертації було сформульовано мету досліджень, об'єкт та предмет досліджень, а саме:

– Мета досліджень: моделювання гетерогенних каталітичних процесів відновлення альдегідів та кетонів, розробці алгоритму розрахунку констант швидкості реакцій та його програмна реалізація.

– Об'єкт дослідження: комп'ютерне моделювання гетерогенного каталітичного процесу відновлення альдегідів та кетонів.

– Предмет дослідження: комп'ютерно – інтегровані технології дослідження гетерогенних каталітичних процесів відновлення альдегідів та кетонів за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея з використанням у процесі різних каталізаторів.

Відповідно до сформульованої мети дослідження в роботі необхідно виконати наступні задачі дослідження:

– проаналізувати сучасний стан досліджень у сфері математичного моделювання гетерогенних процесів та розрахунку констант швидкості таких процесів;

– провести експериментальні дослідження гетерогенних процесів відновлення альдегідів та кетонів за участі цеолітних каталізаторів та дослідити їх властивості цеолітних;

– розробити модель кінетики процесів відновлення анісового альдегіду та циклогексанону;

– на основі математичної моделі розробити алгоритм розрахунку кінетичних констант процесу відновлення альдегідів та кетонів за механізмом МПВ та здійснити його програмну реалізацію;

– провести аналіз отриманих результатів параметричної ідентифікації параметрів моделей та оцінити її адекватність.

2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Характеристика експериментальної установки

- В ході наукових досліджень було проведено два експерименти, а саме:
- відновлення анісового альдегіду в анісовий спирт з подальшою етерифікацією отриманого спирту за механізмом МПВ;
 - відновлення кетону - циклогексанону в спирт – циклогексанол за механізмом МПВ.

Схема реакції перетворення анісового альдегіду в анісовий спирт з подальшою етерифікацією (2.1):

(2.1)

де *A* - анісовий альдегід (*n* - метоксибензальдегід);

B - анісовий спирт (*n* - метоксибензиловий спирт);

C - метилпропиловий етер (4 - метоксибензил 1 - метилпропил етер).

Анісовий альдегід (n-метоксибензальдегід) відновлюється до анісового спирту (n-метоксибензиловий спирт), після чого він етерифікується і утворюється 4-метоксибензил 1-метилпропил етер.

Схема експериментальної установки наведена на рисунку 2.1.

Схема реакції відновлення циклогексанону в циклогексанол [27]:

(2.2)

де *A* - циклогексанон;

B – циклогексанол.

В лабораторний реактор 1 завантажуються вихідні реагенти та каталізатор (порошкоподібний). Реактор обладнаний магнітною мішалкою з підігрівом «WiseStir® MSH-20D DAIHAN» (рисунок 2.2). Інтенсивність перемішування становить 100 обертів мішалки за хвилину [28].

Рисунок 2.1 – Схема експериментальної установки отримання анісового етеру та циклогексанолу:

1 - реактор перемішування; 2 – холодильник; 3 - магнітна мішалка з підігрівом

Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд моделі WiseStir® MSH-20D

На рисунку 2.2 цифрами позначено:

- тримач температурного сенсору;
- зажим;
- дріт для підключення;
- температурний сенсор.

Основні характеристики даного приладу [28]:

- модель магнітної мішалки з підігрівом містить модуль вбудованого цифрового керування, що дає змогу підтримувати ізотермічний режим реакції;
- вбудований таймер можна використовувати для установки часу роботи. Час перемішування і (або) час нагрівання встановлюється після вибору відповідного режиму роботи. Після закінчення встановленого часу перемішування і (або) нагрів будуть автоматично припинено;
- при використанні температурного сенсора SS 200 (SS 210) для вимірювання температури проби в посудині вбудований контролер, який приймає сигнал про температуру проби (рідини) в посудині. І виміряне значення температури, що відображається на РК-дисплеї, відповідає температурі проби в посудині.

Після завершення установок швидкості перемішування, температури і таймера, можна перевести прилад в режим блокування для захисту установок від випадкової зміни [28].

Рисунок 2.3 - Панель керування WiseStir® цифрової мішалки з підігрівом

На рисунку 2.3 цифрами позначено наступне:

- 1 - лампочки – індикатори стану робочого процесу (нагрівання, перемішування, таймер);
- 2 - верхнє число на дисплеї – «Встановлене значення»;
- 3 - нижнє число на дисплеї – «Виміряне значення»;
- 4, 5, 6 – лампочки – індикатори обраного режиму роботи мішалки;
- 7 – індикатор ввімкнення таймеру;
- 8 - MODE- кнопка вибору режиму роботи;
- 9 - «Jog Shuttle» -кнопка «Повернути та натиснути»

Робочі характеристики магнітної мішалки наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристики мішалки моделі «MSH-20D» [28]

Реакцію досліджують протягом 10 - 24 годин (час проведення реакції), під час чого одночасно відбирають проби для дослідження в хроматографі.

Після 10 годин вміст реактора вивантажується в центрифугу, де каталізатор відділяється від продуктів реакції. Цеолітний гетерогенний каталізатор може використовуватись повторно.

Вода або конденсат, що утворюється в ході реакції в наслідок етерифікації спирту (актуально лише для реакції відновлення анісового альдегіду) відводиться в холодильник.

Реакції, що досліджувались, протікають за механізмом Меєрвейна – Понндорфа – Верлея.

В якості каталізатора виступають екстраширокопористі цеоліти типу BEA (beta або β), в які інкорпоровано метал олово (Sn-BEA) або цирконій (Zr-BEA) (питома поверхня близько $300 \text{ м}^2/\text{г}$) або складні оксиди на основі магнію і алюмінію приготовані шляхом розкладу гідроталькіту ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) і з вбудованим оловом в кристалічну решітку (питома поверхня близько $100\text{-}120 \text{ м}^2/\text{г}$). Вміст інкорпорованого металу становить до 2%.

Для активації каталізатора необхідно прокалювати його протягом 2 годин при температурі 600⁰С в автоклаві. Реактор перемішування попередньо також прогрівається до 95⁰С.

В якості мішалки використовується «таблетка», що складається з магніту, покритого інертним тефлоновим покриттям. Може використовуватись декілька разів. Також в реактор через спеціальну пробку підведена голка для відводу проб.

Установка містить регулятор обертів мішалки (даний експеримент проводиться при кількості обертів 100 на хвилину).

Після того, як установка вмикається, для дослідження знімають проби через певні діапазони часу (15 хв, 30 хв, 1 година, 2 години, 4 години, 6 годин, 10 годин і т.д.).

Після закінчення реакції каталізатор відділяється центрифугуванням.

Реагенти і продукти реакції аналізували за допомогою газового хроматографа Кристаллюкс 4000, МетаХром з ПД детектором і капілярною колонкою з використанням мезитилену у якості внутрішнього стандарту.

Для аналізу відібраних проб використовується автоматизований газовий хроматограф 4-го покоління «Кристаллюкс-4000М» (рисунок 2.4).

Хроматограф «Кристаллюкс-4000М» автоматизовано обробляє хроматографічну інформацію за рахунок наявності сумісного програмного забезпечення NetChrom, куди передаються дані про пробу і де вони обробляються, в т.ч. тут реалізовані функції автоматичного регулювання температури термостатів, витрат газу-носія і допоміжних газів, автоматичного підпалу детекторів і контролю горіння полум'я в процесі роботи; вимірювання сигналів детекторів за допомогою 24-розрядного АЦП [29].

Рисунок 2.4 - Хроматограф «Кристаллюкс-4000М»

Аналітичний блок має 2 незалежних канали розподілу і обробки інформації і складається з термостата колонок, змінного аналітичного модуля і блоку електронного управління потоками газів (див. рисунок 2.6). Для запуску аналізу в кожному каналі передбачена кнопка «Старт» [29].

Рисунок 2.5 - Термостат хроматографа «Кристаллюкс-4000М»

Хроматограф складається з аналітичного блоку і станції управління, контролю і обробки хроматографічної інформації, в якості якої використовується персональний комп'ютер і програма «Netchrom», що працює в середовищі «Windows» (рисунок 2.6). Програма забезпечує управління і обробку хроматографічних сигналів. Підключається хроматографу здійснюється за допомогою USB [29].

Рисунок 2.6 - Вікно результатів програми NetChrom

Також в програмі NetChrom можна переглянути паспорт хроматограми (рисунок 2.7). Тут наведена інформація щодо типу хроматографа, часу відбору проби, типу модулів детекторів та поле коментарів, в якому можна вказати назву введеної проби, час, коли її було відібрано та інше.

Рисунок 2.7 - Вікно перегляду паспорту хроматограми

На рисунку 2.8 наведено вікно перегляду параметрів хроматографа. Тут відображається температура колонки та детектора у градусах Цельсія, температура випаровувача, теплопровідність газів та тиск в атмосферах.

Аналіз проби триває близько 15 хв (в залежності від розміру та складності молекули, що аналізується). Після чого відбувається підготовка до наступної проби (триває в середньому 3 хвилини).

Рисунок 2.8 - Вікно перегляду параметрів хроматографа

2.2 Методика приготування каталізаторів

2.2.1 Синтез структурно-направляючих агентів (SDA)

Для отримання SDA2 (рис. 2.9) використовували методику [30]: 1 моль 1,6-ді(N, N-диметиламіно)гексану розчиняли в суміші ацетонітрил-діоксан (1:1) і по краплях доливали до розчину 1 моль гексадецилброміду в 250 мл ацетонітрилу.

Реакційну суміш витримували протягом 1 доби при температурі 80°C при перемішуванні, потім охолоджували, розчин випаровували, осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим ефіром і висушували. 0,5 моль отриманого 1-диметилгексадециламіно-6-диметиламіногексану змішували з 0,25 моль 1,6-дибромгексану, перемішували при температурі 60-70°C в суміші бензол-ацетонітрил (1:1) протягом 48 год. Розчин концентрували, осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим ефіром і висушували [31].

SDA2

SDA9

SDA27

SDA28

Рисунок 2.9 - Темплати (структурно-направляючі агенти) для синтезу ієрархічно-пористих цеолітів структурного типу BEA

Синтез SDA27 проводили аналогічно SDA2, але на останній стадії замість 1,6-дибромгексану додавали 0,25 моль 1,4-дихлорметил-бензолу.

Синтез SDA28: 0,5 моль 1-диметилгексадециламіно-6-диметиламіногексану змішували з 0,5 моль 1,6-дибромгексану, перемішували при температурі 60-70 °C в суміші бензол-ацетонітрил (1:1) протягом 48 год.

Розчин концентрували, осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим ефіром і висушували (отримували preSDA28). На останній стадії 0,25 моль preSDA28 змішували з 0,25 моль 1,6-дибромгексану у розчині ацетонітрилу. Реакційну суміш перемішували при температурі 60-70°C в суміші бензол-ацетонітрил (1:1) протягом 48 год., концентрували, осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим ефіром і висушували [32].

Рисунок 2.10 – Структура решітки цеолітних каталізаторів структурної групи BEA

Синтез SDA9: До 0,5 моль розчину р,р`-дихлорксилену в суміші ацетонітрил: бензол (1:1) додавали розчин 0,5 моль гексадецилброміду. Реакційну суміш перемішували при температурі 60-70°C в суміші бензол-ацетонітрил (1:1) протягом 48 год. Розчин концентрували, осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим ефіром і висушували (отримували preSDA9). На наступній стадії 0,5 моль preSDA9 змішували з 0,25 моль 1,3-ди-(4-піперидино)-пропану в розчині 1,4-діоксану і витримували при 60°C протягом доби. Розчин концентрували, осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим ефіром і висушували.

2.3 Методика дослідження каталізаторів

Фазовий склад отриманих матеріалів визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра «D8 ADVANCE» («Bruker») з CuK α -випромінюванням (рисунок 2.11).

Рисунок 2.11 - Рентгенівський дифрактометр «D8 ADVANCE» («Bruker»)

Електронні мікрофотографії (СЕМ) реєстрували на мікроскопі «Mira3» («Tescan») з приставкою для енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії Oxford X-max 80mm², при прискорюючій напрузі 5-20 кВ.

Термічний аналіз (ТГ/ДТГ/ДТА) проводили за допомогою теплового аналізатора в потоці повітря зі швидкістю нагрівання 5°C/хв. від кімнатної температури до 950°C.

Текстурні характеристики матеріалів досліджували методом низькотемпературної адсорбції азоту при 77 К, використовуючи аналізатор пористих матеріалів «Soptomatic-1990».

Рисунок 2.12 – Аналізатор пористих матеріалів «Soptomatic-1990»



Рисунок 2.13 - СЕМ зображення цеолітів Sn-BEA:

а, б - зразок BEA_SDA28_Sn1.4F; в, г - зразок BEA_SDA28_Zr4.1

Зовнішню поверхню зразків розраховували методами t-plot і α_s , питому поверхню - з рівняння Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ), діаметр мікропор визначали за методом Saito-Foley, діаметр мезопор визначали за методом Баррета-Джойнера-Халенда (ВЖН).

2.4 Фізико – хімічні властивості компонентів реакцій, що досліджуються

Циклогексанон. Циклогексанон - органічна сполука з хімічною формулою C₆H₁₀O. Молекула - шестичленний цикл з карбонільною функціональною групою. Безбарвна масляниста рідина з запахом ацетону та

м'яти. З часом, внаслідок окиснення повітрям, рідина набуває жовтявого кольору [33].

Рисунок 2.14 – Структурна формула циклогексанону

Циклогексанон слабкорозчинний у воді (5-10 г/100 мл), але змішуваний зі звичайними органічними розчинниками. Оскільки циклогексанон важлива сировина для виробництва нейлону (через виробництво капролактаму), щорічне його виробництво складає мільйони тон [34].

Циклогексанон є напівпродуктом в виробництві капролактаму і адіпінової кислоти – вихідних речовин для отримання поліамідів [35].

Таблиця 2.2 – Характеристики циклогексанону

Анісовий альдегід. Масляниста рідина з пряним запахом, міститься в ефірних маслах рослин. У промисловості анісовий альдегід отримують з анетолу, головного компонента ефірного масла анісу. При відновленні анісового альдегіду утворюється анісовий спирт [36].

Застосовують як компонент парфумерних композицій, харчових есенцій, як сировину для отримання ароматичних речовин (анісилацетата), а також в синтезі деяких лікарських препаратів [37].

Таблиця 2.3 – Характеристики анісового альдегіду

Рисунок 2.15 – Структурна формула анісового альдегіду

Анісовий спирт. Органічна сполука, представляє собою безбарвну рідину, яка використовується в якості ароматизатору в парфумерії. Може бути отриманим природним чином – з анісу, але зазвичай промислово його отримують відновленням анісової альдегіду [37].

Рисунок 2.16 – Структурна формула анісового спирту

Таблиця 2.4 – Характеристики анісового спирту

Циклогексанол. Оксициклогексан, спирт циклогексиловий - безколірні гігроскопічні кристали із запахом камфори. Розчинний у спирті та етері; розчиний у воді [38].

Циклогексанол утворює азеотропні суміші (суміш рідин, яка кипить при сталій температурі і не змінює складу при перегонці) з водою та іншими розчинниками. Використовується як розчинник, для одержання мономерів (капролактаму), пластифікаторів, комплексоутворювачів тощо [38].

Рисунок 2.17 – Структурна формула циклогексанолу

Таблиця 2.5 – Характеристики циклогексанолу

Метилпропиловий етер. 4-метоксибензил 1-метилпропил ефір – відноситься до класу простих ефірів. Може мати від світло оранжевого до рожевого кольору, яскраво виражений аромат. Широко використовується в парфумерії як ароматизатор [38].

Рисунок 2.18 – Структурна формула метилпропилового етеру

Таблиця 2.6 – Характеристики ефіру

Висновки до розділу 2. В розділі розглянуто експериментальну установку отримання циклогексанолу за механізмом МПВ, а також установку синтезу несиметричного ефіру анісового альдегіду з подальшою його етерифікацією. Розглянуто методику отримання досліджених цеолітних каталізаторів та описано характеристики основних реагентів.

3 ВИКОРИСТАННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ МОДЕЛІ

3.1 Побудова математичної моделі процесу

Для реакцій (2.1) та (2.2) було побудовано математичні моделі, при цьому було використано ряд допущень [39,40]:

1. Припущення, які були висунуті при моделюванні кінетики процесу відновлення анісового спирту:

– Шар каталізатора – квазігомогенне ізотермічне середовище, тому в математичній моделі площу поверхні каталізатору можна не враховувати.

– Оскільки 2 – бутанол надходить у реактор у надлишку, то зміну його концентрації можна вважати незначною і нею можна знехтувати.

– Переміщення речовини відбувається в режимі ідеального перемішування.

2. Припущення, які були висунуті при моделюванні кінетики процесу відновлення циклогексанону [41]:

– Шар каталізатора – квазігомогенне ізотермічне середовище, тому в математичній моделі площу поверхні каталізатору можна не враховувати.

– Оскільки ізопропанол надходить у реактор у надлишку, то зміну його концентрації можна вважати незначною і нею можна знехтувати.

– Шар каталізатора ізотермічний.

– Переміщення речовини відбувається в режимі ідеального перемішування.

Математична модель процесу відновлення циклогексанону до циклогексанолу має наступний вигляд:

(3.1)

Початкові умови: $C_a(0)=0.3$ кмоль/м³; $C_b(0)=0$ кмоль/м³.

Математична модель процесу відновлення анісового альдегіду має наступний вигляд:

(3.2)

Початкові умови: $C_a(0)=0,234$ кмоль/м³; $C_b(0)=C_c(0)=0$ кмоль/м³.

Математичні моделі (3.1) та (3.2) були використані в програмному модулі для розрахунку концентрацій компонентів.

Для обох реакцій згідно з [42] було встановлено, що лімітуючою стадією процесів є хімічна реакція і процеси протікають в кінетичній області, так як сумарна швидкість процесу зростає з підвищенням температури у відповідності з законом Арреніуса.

3.2 Обґрунтування вибору числового методу для реалізації програмного модулю

Класичні методи розв'язання звичайних диференціальних рівнянь часто на практиці або приводять до складних розв'язків, або взагалі незастосовні (коефіцієнти або функції у диференціальному рівнянні містять істотні нелінійності або задані у вигляді таблиць експериментальних даних) [43].

Тому великого значення набувають методи наближеного інтегрування диференціальних рівнянь, які залежно від форми подання розв'язку можна поділити (умовно) на три групи [43]:

1. Аналітичні, які дають наближений розв'язок диференціального рівняння у вигляді аналітичного виразу. Їх перевагами є: запис розв'язку у загальному вигляді; висока точність і малий об'єм комп'ютерної пам'яті для зберігання розв'язку. Основний недолік – неуніверсальність, бо тільки невелика частина математичних задач може бути розв'язана аналітично [44].

2. Графічні, що дають наближений розв'язок у вигляді графіка. Їх перевагою є наочність. Недоліками графічних методів є: велика трудомісткість; низька точність (залежить від точності побудови графіків);

неуніверсальність (графіки можна побудувати тільки для невеликої розмірності та ін.) [44].

3. Числові, які дають наближений розв'язок у вигляді таблиці. Їх перевагами є: абсолютна універсальність, бо теоретично можуть бути застосовані для розв'язання будь-яких задач; добре пристосовані для реалізації на комп'ютері. Недоліком є велика трудомісткість у ході ручного рахунку, що, зазвичай, не є проблемою, оскільки вони призначені для використання на комп'ютері [44].

Розглянемо деякі числові методи розв'язання звичайних диференціальних рівнянь.

На сьогодні існує багато числових методів для вирішення диференціальних рівнянь та їх систем. Найчастіше використовують метод Ейлера або його модифіковану версію, а також метод Рунге-Кутта, який вважається більш точним [43].

З появою і розвитком ЕОМ у чисельному інтегруванні звичайних диференціальних рівнянь бурхливого розвитку набули методи типу Рунге-Кутта. В обчислювальній практиці їх широко застосовують завдяки тому, що вони [45]:

- однокрокові, тобто для обчислення розв'язку задачі Коші в точці x_{k+1} треба знати її розв'язок лише в точці x_k ;
- дають змогу здійснювати чисельне інтегрування зі змінним кроком;
- особливо зручні для програмування на ЕОМ, оскільки обчислення за ними мають циклічний характер.

Метод Рунге – Кутта один із методів підвищеної точності, незважаючи на трудомісткість, його широко використовують для числового розв'язання диференціальних рівнянь [43].

Було проведено аналіз наявних числових методів, які найчастіше використовуються для вирішення систем диференціальних рівнянь та обрано для реалізації метод Рунге-Кутта четвертого порядку.

Другим числовим методом, який був використаний безпосередньо для знаходження констант швидкості був метод мінімізації середньоквадратичного відхилення або метод нев'язки.

Визначення кінетичних констант проводилося за методом мінімізації середньоквадратичного відхилення (мінімальної нев'язки):

(3.3)

Наведена вище функція (3.3) мінімізується в ході розв'язання зворотної задачі кінетики і представляє собою середньоквадратичне відхилення розрахованої за моделлю концентрації ($C_{i\text{роз}}$) компонента від експериментально отриманої ($C_{i\text{екс}}$).

3.3 Обґрунтування вибору середовища розробки програмного модулю для ідентифікації кінетичних параметрів моделі

Для написання програмного додатку, що здійснює ідентифікацію кінетичних параметрів моделі, було обрано мову програмування Java, синтаксис якої заснований на базі C та C++. Мова програмування Java – проста, гнучка і потужна. Вона об'єктно-орієнтована, забороняє множинне спадкування, має строгу систему типів, реалізує багатопотоковість, динамічно зв'язана [46].

Однією з характеристик мови Java є незалежність від архітектури, тобто програма, написана на мові Java, може працювати на будь-якій апаратній чи системній платформі без змін у початковому коді та перекompіляції, що є дуже зручно для користувача [47].

Компілюючи початковий Java код у байт-код, його можна виконати на будь-якій платформі, що має встановлену віртуальну машину Java, яка інтерпретує байт-код у код, пристосований до специфіки конкретної операційної системи і процесора. Зараз віртуальні машини Java існують для більшості процесорів і операційних систем [48].

При розробці програмного забезпечення дуже важливим також є вибір середовища розробки, що визначає мову програмування, можливість створення графічних інтерфейсів, структуру розроблюваної програми та її алгоритм. Серед великої чисельності наявних на сьогоднішній день середовищ розробки (*IDE*), що підтримують мову програмування Java, одним з найпоширеніших засобів створення програмного забезпечення для задач технічних та наукових напрямків є NetBeans IDE [49].

NetBeans IDE – вільне інтегроване середовище розробки додатків (*IDE*) на мовах програмування Java, JavaFX, Ruby, Python, PHP, JavaScript, C++ і ряді інших [50].

Середовище *IDE* NetBeans являє собою стандартне модульне інтегроване середовище розробки (*Integrated Development Environment; IDE*), написане мовою програмування Java. Проект NetBeans складається з інтегрованого середовища розробки з відкритим вихідним кодом, написаного мовою програмування Java, і платформи додатка, яка може використатися як загальна платформа для створення додатків будь-якого типу [50].

Середовище NetBeans – це інтегроване середовище для розробників, засіб для програмістів, що допомагає писати, компілювати й налагоджувати програми. Існує також велика кількість модулів, що розширюють її функціональність. *IDE* NetBeans – це перший безкоштовний продукт без обмежень на область його застосування [50].

Проект NetBeans *IDE* підтримується й спонсорується компанією Oracle, однак розробка NetBeans ведеться незалежно співтовариством розроблювачів-ентузіастів (*NetBeans Community*) і компанією NetBeans Org [49].

По якості й можливостям останні версії NetBeans *IDE* не поступаються кращим комерційним (платним) інтегрованим середовищам розробки для мови Java, таким, як IntelliJ IDEA, підтримуючи рефакторинг, профілювання, виділення синтаксичних конструкцій кольором,

автододавання конструкцій, що набираються, безліч визначених шаблонів коду й ін [49].

NetBeans IDE підтримує плагіни, дозволяючи розробникам розширювати можливості середовища. Одним із найпопулярніших плагінів є потужний дизайнер звітів iReport (заснований на бібліотеці JasperReports) [50].

NetBeans IDE доступна у вигляді готових дистрибутивів (перекомпільованих бінарних файлів) для платформ Microsoft Windows, GNU/Linux, FreeBSD, Mac OS X, OpenSolaris і Solaris (як для SPARC, так і для x86 – Intel і AMD). Для всіх інших платформ доступна можливість скомпілювати NetBeans самостійно з вихідних текстів [48].

NetBeans розробляється за активної підтримки компанії Oracle, якій також належать права на Java. Таким чином частина технологій Java мають підтримку в NetBeans з перших рук [48].

За своєю функціональністю NetBeans є найбільш простий і інтуїтивно зрозумілим середовищем розробки для Java. Без сумніву можна рекомендувати її для тих, хто вперше стикається з середовищами розробки та мовою програмування Java. Встановивши це середовище, користувач отримує відмінні налаштування компілятора і самого середовища розробки, інтерфейс без зайвих іконок і пунктів меню, присутні лише найбільш затребувані і часто використовувані функції. Згодом можна налаштувати інтерфейс «під себе». Можна відзначити також зручну реалізацію виконання завдань, все меню дуже добре структуроване, має зрозумілі назви [49].

У більшості випадків при спілкуванні користувача з середовищем NetBeans автоматично пропонує оптимальні параметри для роботи. Таким чином, навіть якщо починаючий користувач не до кінця розуміє, про що його запитує середовище, натискаючи «ОК», нашкодити своїй роботі майже неможливо. Встановлення додаткових компонентів середовища / плагінів (plug-in) проводиться в один клік. Є хороша підтримка систем контролю версій (VCS, version control system), а також проста у використанні

підсистема розробки графічного інтерфейсу користувача (GUI, graphical user interface) [48].

NetBeans GUI Builder автоматично обробляє правильні інтервали між рядками і вирівнювання для додатків Java SE, підтримуючи редагування всередині рядка. Конструктор графічного інтерфейсу настільки інтуїтивний і простий у використанні, що його застосовували в якості живого прототипу для графічних інтерфейсів під час демонстрацій для клієнтів [50].

Найкраща підтримка новітніх технологій Java. У порівнянні з іншими середовищами IDE NetBeans забезпечує висококласну комплексну підтримку новітніх технологій Java і останніх удосконалень стандартів Java. Це перше безкоштовне середовище IDE, що підтримує JDK 8, JDK 7, Java EE 7, включаючи відповідні удосконалення [50].

Завдяки редактору Java, що постійно удосконалюється різноманітними можливостям і широкому спектру інструментів, шаблонів і зразків, IDE NetBeans встановлює стандарт розробки за допомогою новітніх готових технологій [50].

Швидке інтелектуальне редагування коду. IDE - це набагато більше, ніж просто текстовий редактор. У редакторі NetBeans обробляються відступи ліній, зіставляються слова і дужки, а також виділяється вихідний код як синтаксично, так і семантично. Він також надає шаблони коду, поради з написання коду і інструменти реорганізації [50].

Легке і ефективне управління проектами. Отримати чітке уявлення про великі програми з тисячами файлів і папок і мільйонами рядків коду - це непросте завдання. IDE NetBeans пропонує різні уявлення даних, від декількох вікон проектів до корисних засобів налаштування та ефективного управління додатками, що забезпечує швидкий і зручний перехід за рівнями ієрархії даних, а також надає засоби управління версіями за допомогою готової інтеграції Subversion, Mercurial і Git [50].

При приєднанні до проекту нових розробників вони зможуть зрозуміти структуру програми завдяки чіткій організації коду [50].

Швидка розробка користувальницького інтерфейсу. З допомогою редакторів і функцій перетягування в середовищі IDE можна швидко і ефективно розробляти графічні інтерфейси для додатків Java SE, HTML5, Java EE, PHP, C / C ++ і Java ME [50].

Створення коду без помилок. Вартість помилок в програмному коді збільшується в міру того, як ці помилки залишаються невиправленими. NetBeans надає можливість статичного аналізу, зокрема інтеграцію з широко використовуваним інструментом FindBugs, для виявлення та виправлення поширених проблем в кодї Java. Крім того, відладчик NetBeans дозволяє розміщувати точки зупину в вихідному кодї, додавати контрольні модулі для полів, виконувати код в покроковому режимі з заходом в методи, створювати знімки і відстежувати виконання [50].

NetBeans Profiler надає експертну допомогу для оптимізації швидкості програми та використання пам'яті, а також спрощує побудову надійних і масштабованих додатків Java SE, JavaFX і Java EE. IDE NetBeans включає в себе візуальний відладчик для додатків Java SE, що дозволяє виконувати налагодження користувальницьких інтерфейсів, не звертаючись до вихідного коду. Візьміть знімки графічного інтерфейсу користувача додатків і клацніть елементи призначеного для користувача інтерфейсу, щоб перейти назад до відповідного вихідного коду [50].

Підводячи підсумок, можна охарактеризувати NetBeans IDE як інтуїтивно зрозуміле і просте у використанні середовище розробки. Стиль взаємодії NetBeans з користувачем такий, що дозволяє швидко освоїти мову Java самостійно, якщо користуватися вбудованими в середовище підказками, такими як документація Javadoc або рекомендації щодо виправлення допущених / потенційних помилок [47].

3.4 Створення користувацького інтерфейсу для роботи з комп'ютерною системою

Згідно з постановкою задачі дослідження було розроблено програмний модуль в середовищі NetBeans IDE v8.1.

Структура програмного модулю наведена на рисунку 3.1, а також в таблиці 3.2 описано основні класи програмного модулю та їх призначення.

Рисунок 3.1 – Структура розробленої програми

Таблиця 3.2 – Призначення основних класів програми

Продовження таблиці 3.2

В програмі реалізовано можливість розрахунку констант швидкості для реакцій відновлення альдегідів та кетонів за механізмом МПВ. На головному вікні програми (рисунок 3.2) розташовані елементи вибору необхідного механізму для початку розрахунку (елементи Radio Button).

Рисунок 3.2 – Головне вікно розробленого програмного модулю

Після вибору одного з двох наявних механізмів реакції на головному вікні з'являється клавіша «Завантажити», після натискання на яку відкривається вікно для вибору файлу з вихідними даними (рисунок 3.3) для розрахунку, а саме:

- перший стовпець - час протікання реакції в годинах;
- другий стовпець – концентрація вихідного компоненту А, кмоль/м^3 ;
- третій стовпець – концентрація продукту реакції В, кмоль/м^3 ;
- четвертий стовпець (лише для реакції відновлення анісового альдегіду) – концентрація продукту реакції С, кмоль/м^3 .

Особливості файлу з даними для розрахунків будуть розглянуті в наступному підрозділі.

Рисунок 3.3 - Вікно для вибору файлу з вихідними даними

Після того, як користувач обрав для завантаження необхідні вихідні дані відкривається нове діалогове вікно (рисунок 3.4), в якому в табличному вигляді відображаються імпортовані дані.

Рисунок 3.4 - Вікно з імпортованими даними для розрахунку

Після натиснення клавіші «Розрахувати» програма видає результат розрахунку константи швидкості реакції (рисунок 3.5), а також надає можливість вивести графічний (рисунок 3.6) та табличний (рисунок 3.7) результати розрахунку.

Рисунок 3.5 – Вікно результатів розрахунку (для реакції відновлення циклогексанону з каталізатором $\text{SnMgAl}(\text{CO}_3)$)

Рисунок 3.6 – Вікно графічних результатів розрахунку та експериментальних даних (для реакції відновлення циклогексанону з каталізатором $\text{SnMgAl}(\text{CO}_3)$)

На рисунку 3.6 введено наступні позначення: C_{ae} , C_{be} – вихідні (експериментальні) криві; C_{ap} , C_{bp} – криві, значення точок яких були розраховані за моделлю методом Рунге-Кутта.

Рисунок 3.7 – Вікно табличних результатів розрахунку (для реакції відновлення циклогексанону з каталізатором $\text{SnMgAl}(\text{CO}_3)$)

У програмі також наявна коротка довідка про механізми реакцій, що досліджуються, та короткий порядок дій при користування програмою (рисунок 3.8).

Рисунок 3.8 – Вигляд вікна довідки

Результати розрахунків для реакцій (2.1) та (2.2) наведені у розділі 4 магістерської дисертації.

Лістинг програмного коду обчислювального модуля наведено в Додатку А.

3.4.1 Бібліотеки, використані для розробки програмного модулю

Для створення програмного забезпечення для ідентифікації кінетичних параметрів моделі було використано декілька бібліотек мови програмування Java. Базові характеристики основних із них описані в цьому підрозділі.

Для реалізації графічного відображення результатів роботи програми, а саме залежностей концентрацій компонентів, розрахованих за моделлю та експериментально отриманих від часу було використано безкоштовну бібліотеку JFreeChart.

JFreeChart - відкрита бібліотека для мови програмування Java, що спрощує створення різноманітних складних діаграм. Через різноманітні методи набору класів надає майже повний контроль над областю діаграми. Так, реалізовані механізми збільшення/зменшення, обробки подій, можливості створення кількох діаграм на одній області, текстові підказки, задання вигляду кривих, точок та фону і т.п [51].

JFreeChart дещо гірше промальовує графіку, але порівняно з іншими безкоштовними – це одна із найкращих, яка має багато засобів для модифікації вигляду графіку, виводу міток і написів над точками, масштабування осей та графіків тощо.

В даній бібліотеці підтримуються такі типи діаграм:

- Лінійні графіки.
- Діаграми часових рядів.
- Кругові діаграми.
- Графіки Гранта.

- Гістограми (стовбцеві діаграми).
- Комбінована гістограма.
- Покрокові діаграми.
- Комбіновані діаграми.

Процес створення діаграми полягає у трьох наступних кроках

1. Створити набір даних (dataset).
2. Створити об'єкт JFreeChart, який відповідатиме за вивід діаграми.
3. Додати діаграму на якусь графічну компоненту (наприклад, форму).

Для використання JFreeChart необхідно скачати два файли - JCommon та JFreeChart - з розширенням .jar з офіційного сайту. В інструкції по встановленню описано, як можна підключити бібліотеки для використання разом з NetBeans та Eclipse [51].

В JFreeChart також передбачені широкі можливості по зміні зовнішнього вигляду діаграми. Наприклад, змінюємо фон [51]:

`XYPlot plot=chart.getXYPlot()` – одержати область побудови діаграми.

`plot.setBackgroundPaint(Color.CYAN)` – встановлюємо колір.

Крім задання кольору, можна поставити як фон певне зображення або змінити колір кривих. Можна також задавати мітки на графіки, вигляд точок і т.п. З усім можна розібратись по документації [52].

Широкий набір функцій бібліотеки JFreeChart включає в себе:

- гнучку та широкорозширену конструкцію як для серверних, так і для клієнтських додатків;
- підтримку широкого спектру типів діаграм;
- підтримку багатьох типів вихідних форматів, у тому числі компонентів бібліотеки Swing (буде описано далі), графічних файлів (у тому числі PNG і JPEG) та векторних форматів графічних файлів (включаючи PDF, EPS і SVG) [53].

JFreeChart є ПЗ з «відкритим кодом» або, якщо точніше, вільно поширюваним ПЗ. Ця бібліотека поширюється на умовах GNU Lesser General Public Licence (LGPL), що дозволяє використовувати її у власних додатках [53].

Для відтворення графічних результатів було використано саме цю бібліотеку, так як для її використання користувачу достатньо володіти мінімальними знаннями мови програмування Java.

Перед початком роботи з цією бібліотекою необхідно підключити класи, які будуть використовуватись, а саме:

```
java.awt.BasicStroke;  
java.awt.Color;  
javax.swing.JApplet;  
org.jfree.chart.ChartPanel;  
org.jfree.chart.JFreeChart;  
org.jfree.chart.axis.DateAxis;  
org.jfree.chart.axis.NumberAxis;  
org.jfree.chart.plot.PlotOrientation;  
org.jfree.chart.ChartFactory;  
org.jfree.data.category.CategoryDataset;  
org.jfree.data.category.DefaultCategoryDataset;
```

В ході роботи над програмним продуктом виникла необхідність імпорту даних з одного з офісних продуктів корпорації Microsoft, а саме Excel (xls,xlsx). Якщо здійснювати обробку експортованих дани вручну, то це буде достатньо працемістким процесом і займе досить багато часу. Тому в магістерській дисертації було використано одну з вже наявних відкритих бібліотек Java, що дозволяє перетворити файли Excel в об'єктну модель Java, після чого з вилученням з них інформації не виникає проблем [54].

Зокрема, в розробленому програмному модулі було реалізовано вибірку даних (вихідних даних для роботи програми) з документу .xls за допомогою бібліотеки Apache POI.

Для початку визначимось з термінологією. Документ Excel (workbook) складається з одного або більше листів (або вкладок, в оригіналі – sheets). Кожен лист представляє собою матрицю з m рядків (rows) по n комірок в кожному (cells) [50].

В API (Application Programming Interface) POI кожному з структурних елементів файлу Excel відповідає свій базовий інтерфейс і його реалізації для документів .xls та .xlsx, а робота з файловою системою здійснюється з використанням наступного класу Java [50]:

```
org.apache.poi.poifs.filesystem.POIFSFileSystem.
```

В таблиці 3.3 наведено перелік використаних базових інтерфейсів для різних елементів файлу Excel.

Таблиця 3.3 - Перелік використаних базових інтерфейсів

В таблиці 3.3 наведено перелік основних типів даних комірок та методи, які для них використовують.

Послідовність роботи із імпортованим файлом з даними наступна [50]:

1. Для початку створимо HSSFWorkbook, передавши в конструктор FileInputStream;
2. Отримуємо лист, передаючи в getSheet () його номер або назву;
3. Отримуємо рядок, використовуючи getRow ();
4. Отримуємо комірку, використовуючи getCell ();
5. Дізнаємося тип комірки, використовуючи для неї getCellType ();
6. В залежності від типу комірки, читаємо її значення, використовуючи getStringCellValue (), getNumericCellValue () або getDateCellValue ();
7. Закриваємо wrkwb використовуючи close ().

Таблиця 3.4 – Типи даних комірок Excel в Java

Продовження таблиці 3.4

Якщо тип вмісту комірки не збігається з тим типом даних, до якого ми намагаємося його перетворити, буде згенеровано виняток. Який саме - залежить від конкретних типів даних між якими ми намагаємося здійснити перетворення. Наприклад, при спробі отримання числового значення з комірки, буде згенеровано *java.lang.IllegalStateException*. Для того, щоб уникнути виняткової ситуації, можна заздалегідь перевірити, до якого типу належить вміст конкретної комірки - для цієї мети існує метод *getCellType()*, оголошений все в тому ж інтерфейсі *Cell* [50].

Таким чином, в загальному випадку, обробка документа Excel зводиться до послідовного перебору комірок і рядків на кожній його сторінці. Значення кожної комірки може бути перетворено до потрібного нам типу (рядок, число, дата і т.д.) за допомогою методів, описаних в інтерфейсі *Cell* і його реалізаціях (див. таблицю 3.3) [50].

Для створення графічного інтерфейсу користувача (Graphics User Interface або GUI) з діалоговими вікнами та елементами керування (кнопками, перемикачами та інше) було використано пакет *Swing*, який добре спроектований.

Swing - це набір для створення багатого графічного інтерфейсу користувача (GUI) для ваших Java програм і аплетів. У порівнянні з раніше використовуваною бібліотекою *AWT*, бібліотека *Swing* має ряд переваг. Однак зупинимося на наступних [54]:

- багатий набір інтерфейсних примітивів;
- налаштовуваний зовнішній вигляд на різних платформах (Windows, Linux, MacOS та ін.);
- окрема архітектура «модель-вигляд»;
- вбудована підтримка HTML.

Розглянемо основні елементи бібліотеки *Swing*. Основним елементом при створенні інтерфейсу і групуванні компонентів найчастіше використовують контейнер *JFrame* (існують також такі контейнери, як *JWindow* і *JApplet*). Кожен *Swing* додаток має використовувати вікно

верхнього рівня. В більшості випадків, як і в нашому, - це JFrame. Код після створення JFrame демонструє використання анонімного внутрішнього класу. Слід зауважити, що практично всі компоненти Swing починаються з прописної літери J (JFrame, JTable, JMenu).

Для елемента JFrame доступна велика кількість методів, а саме [54]:

- setBounds(x, y, w, h) – вказує координати верхньої лівої вершини вікна, а також його ширину і висоту.
- setResizable(bl) – вказує, чи можна змінювати розмір вікна.
- setTitle(str) – встановлює заголовок вікна.
- setVisible(bl) – відображення вікна.
- setDefaultCloseOperation(peratin) – вказує операцію, що відбудеться після закриття вікна.

Для зручності роботи з програмним продуктом було використано елементи керування, а саме:

- JLabel - елемент для відображення фіксованого тексту;
- JTextField – текстове поле (може буде відредаговане користувачем, на відміну від елемента JLabel);
- JButton – клавiша;
- JCheckBox - елемент вибору (клавiша з незалежною фіксацією);
- JRadioButton – перемикач (клавiша з залежною фіксацією).

Короткий опис елементів та подій, які були використані при розробці програмного модулю наведені в таблиці 3.5 та таблиці 3.6.

Таблиця 3.5 – Опис основних елементів бібліотеки Swing

Таблиця 3.6 - Опис основних подій бібліотеки Swing

Отже, в даному підрозділі розглянуто бібліотеки, що були використанні при створенні програмного забезпечення, описано їх основні елементи та особливості.

3.5 Інструкція користувача

Для початку роботи з програмою необхідно запуснути на комп'ютері файл knstanta.exe.

Попередньо користувачу необхідно підготувати файл MS Excel з розширенням .xls. Цей файл повинен містити вихідні дані для ідентифікації кінетичних параметрів моделі у форматі, наведеному на рисунку 3.9.

Рисунок 3.9 – Приклад збереження вихідних даних для розрахунку

Далі користувач має виконати наступну послідовність кроків:

1. Після завантаження ПЗ у відкритому діалоговому вікні обрати механізм реакції для розрахунку (див. рисунок 3.2).
2. Далі натиснути клавішу «Завантажити» для імпорту вихідних даних для розрахунку.
3. Після цього у відкритому вікні (див. рисунок 3.3) у відповідній директорії обрати файл з даними, збереженими у форматі, як на рисунку 3.9.
4. У вікні, що з'явилося (див. рисунок 3.4), натиснути клавішу «Розрахувати».
5. У новому вікні з'являться результати ідентифікації кінетичних параметрів моделі, тобто розраховане значення константи швидкості реакції (див. рисунок 3.5). Натиснувши на клавішу «Вивести значення концентрацій» на екран виведеться результат роботи програми в табличному вигляді, де відображено значення концентрацій, розраховані за моделлю, та експериментальні дані (див. рисунок 3.7).
6. Для того, щоб отримати графічну інтерпретацію розв'язків (див. рисунок 3.6) необхідно натиснути на клавішу «Побудувати графік».
7. Якщо користувачу необхідно дізнатись коротку інформацію про механізми реакцій, розрахунки для яких можна виконати або коротку інструкцію, необхідно на панелі меню обрати пункт «Help», після чого відкриється вікно довідки (див. рисунок 3.8).

Висновки до розділу 3. Побудовано математичні моделі процесів, що досліджуються, наведено основні припущення, які висувались при моделюванні. Розроблені математичні моделі були використані в розробленому програмному забезпеченні. В розділі також розглянуто основні принципи, методи та бібліотеки, які були використані для розробки програмного модулю для ідентифікації кінетичних параметрів моделі. Описано основні переваги обраного середовища розробки NetBeans IDE. Наведено інструкцію користувачу програмного продукту.

4 РЕЗУЛЬТАТИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ МОДЕЛІ

В розробленому програмному модулі було проведено розрахунки для вихідних даних, отриманих в результаті проведення експерименту, що наведені в таблицях 4.1 – 4.3.

Таблиця 4.1 – Значення ступенів конверсії циклогексанону в циклогексанол (каталізатор $\text{SnMgAl}(\text{CO}_3)$)

Таблиця 4.2 – Значення ступенів конверсії циклогексанону в циклогексанол (каталізатор $\text{SnMgAl}(\text{SiO}_4)$)

Таблиця 4.3 – Значення ступенів конверсії циклогексанону в циклогексанол (каталізатор $\text{SnMgAl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})$) Попередньо дані, наведені в таблицях 4.1-4.3, були перераховані в молярні концентрації в середовищі Mathcad 15.0, результати цих перерахунків наведені в Додатку Б та були опубліковані в [39].

В таблиці 4.4 зведено результати розрахунків у середовищі MathCad 15.0.

Таблиця 4.4 – Значення концентрації відновлення циклогексанону в циклогексанол

Таблиця 4.5 – Значення концентрації відновлення анісового альдегіду в анісовий спирт

В розробленому програмному модулі було розраховано значення констант швидкості реакцій (2.1) та (2.2), а також розраховані значення концентрацій всіх компонентів реакцій за моделлю процесу відновлення циклогексанону за методом Рунге-Кутта.

Результати розрахунку за даними з таблиці 4.1 (каталізатор SnMgAl(C₃)) наведені в розділі 3.4 на рисунках 3.4-3.7.

Для реакції відновлення анісового альдегіду розраховано константу швидкості реакції (див. рисунок 4.1) та знайдено модельні значення концентрації її компонентів (рисунок 4.2).

За даними, зображеними на рисунку 4.2, побудовано графічну залежність концентрацій компонентів реакції відновлення анісового альдегіду від часу протікання реакції (рисунок 4.3).

исунок 4.1 – Розраховане значення константи швидкості реакції відновлення анісового альдегіду

Отже, отримані значення констант для реакції відновлення анісового альдегіду наступні:

$$k_1 = 0.0323 \text{ c}^{-1}$$

$$k_2 = 0.4738 \text{ c}^{-1}.$$

Ці константи були розраховані для значень, отриманих експериментально, що наведені на рисунку 4.2.

исунок 4.2 – Експериментальні (вихідні) значення концентрацій компонентів реакції відновлення анісового альдегіду

Програмний модуль видає результат розрахованих за моделлю значень концентрацій всіх компонентів реакції, що досліджується (рисунок 4.3).

Рисунок 4.3 – Розраховані значення концентрацій компонентів реакції відновлення анісового альдегіду

За даними, наведеними на рисунку вище, побудовано графічну інтерпретацію розв'язків, а саме залежність концентрації компонентів реакції від часу її протікання (рисунок 4.4).

Рисунок 4.4 – Графічне представлення розрахованих та експериментальних значень концентрацій компонентів реакції відновлення анісового альдегіду

Для реакції відновлення циклогексанону розраховано константу швидкості реакції (див. рисунок 4.5, 4.6) та знайдено модельні значення концентрації її компонентів (рисунок 4.7, 4.10).

За даними, зображеними на рисунках 4.6, 4.9 побудовано графічну залежність концентрацій компонентів реакції відновлення циклогексанону від часу протікання реакції (рисунок 4.7, 4.10).

Усі розраховані значення констант швидкості занесені в таблицю 4.5

Константа швидкості реакції відновлення циклогексанону відновлення циклогексанону за участі каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{SiO}_4)$, розрахована з використанням програмного модулю, має наступне значення:

$$k_1 = 0.09607 \text{ c}^{-1}.$$

Рисунок 4.5 – Розраховане значення константи швидкості реакції відновлення циклогексанону за участі каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{SiO}_4)$

Програмний модуль видає результат розрахованих за моделлю значень концентрацій всіх компонентів реакції відновлення циклогексанону для каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{SiO}_4)$ (рисунок 4.6).

Рисунок 4.6 – Розраховані значення концентрацій компонентів реакції відновлення циклогексанону за участі каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{SiO}_4)$

За даними, зображеними на рисунку 4.6 побудовано графічну залежність концентрацій компонентів реакції відновлення циклогексанону за участі каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{SiO}_4)$ від часу протікання реакції.

Рисунок 4.7 – Графічне представлення розрахованих та експериментальних значень концентрацій компонентів реакції відновлення циклогексанону за участі каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{SiO}_4)$

Константа швидкості реакції відновлення циклогексанону відновлення циклогексанону за участі каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})$, розрахована з використанням програмного модулю, має наступне значення:

$$k_1 = 0.13569 \text{ c}^{-1}.$$

Рисунок 4.8 – Розраховане значення константи швидкості реакції відновлення циклогексанону за участі каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})$

Використовуючи отримане значення константи (рис. 4.8) було розраховано значення концентрацій за моделлю, значення яких наведені на рисунку нижче.

Рисунок 4.9 – Розраховані значення концентрацій компонентів реакції відновлення циклогексанону за участі каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})$

За даними, зображеними на рисунку 4.9 побудовано графічну залежність концентрацій компонентів реакції відновлення циклогексанону за участі каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})$ від часу протікання реакції.

Рисунок 4.10 – Графічне представлення розрахованих та експериментальних значень концентрацій компонентів реакції відновлення циклогексанону за участі каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})$

Таблиця 4.6 – Визначені у програмі значення констант швидкості

Проаналізувавши отримані похибки можна зробити висновок, що кінетичні параметри розраховані досить точно, так як значення похибок невеликі.

4.1 Оцінка адекватності розроблених математичних моделей

В даній роботі необхідно визначити, чи суттєвою є похибка ідентифікації кінетичних параметрів. При цьому необхідно врахувати наступні припущення: нехай похибки вимірювання ε підкоряються нормальному закону з нульовим математичним очікуванням $M\varepsilon=0$ та дисперсією s_y^2 . В цьому випадку потрібно перевірити гіпотезу про те, що похибка моделювання з дисперсією S та вимірювань s_y^2 взяті із одної вибірки, тоді різниця між цими величинами несуттєва.

Для оцінки адекватності математичних моделей було використано розподіл Фішера – Снедекора (розподіл Фішера), так як він є найбільш зручним у використанні для поставленої задачі.

Припустимо, що з генеральних сукупностей X та Y , що мають нормальний розподіл, отримано незалежні вибірки, обсяг яких n_1 та n_2 . За цими вибірками знайдені виправлені дисперсії s_x^2 та s_y^2 . Потрібно за заданого рівня значущості α перевірити нульову гіпотезу, яка полягає в наступному: генеральні дисперсії розглянутих сукупностей (вбірок) рівні між собою, тобто потрібно перевірити, значно чи незначно розрізняються виправлені дисперсії [43]:

$$(4.1)$$

де $D(X)$, $D(Y)$ – дисперсії експериментальної вибірки та розрахункової за моделлю відповідно.

За критерієм перевірки нульової гіпотези (4.1) візьмемо випадкову величину F - відношення більшої виправленої дисперсії до меншої, що має за справедливості нульової гіпотези розподіл Фішера – Снедекора:

(4.2)

зі ступенями вільності $k_1 = n_1 - 1$, $k_2 = n_2 - 1$, де n_1 , n_2 - обсяги вибірок, за якими обчислені більша і менша виправлені дисперсії відповідно [43].

Знайдемо відношення більшої виправленої дисперсії до меншої та позначимо її F_p (F розрахункове). Критичні точки знайдемо за таблицею розподілу Фішера – $\alpha/2$ (удвічі менші від заданого) і числами ступенів вільності k_1 і k_2 .

Для розрахунку дисперсій використовуються наступні формули:

(4.3)

(4.4)

Якщо розраховане значення критерію $F_p < F_{кр}$, то немає підстав відкидати нульову гіпотезу; якщо ж $F_p > F_{кр}$, то нульову гіпотезу відкидають і говорять про суттєву відмінність двох виправлених дисперсій [43], що у нашому випадку означатиме: експериментальні дані суттєво відрізняються від розрахованих за моделлю і розроблена модель неадекватно описує об'єкт дослідження.

4.1.1 Перевірка адекватності моделі для реакції відновлення циклогексанону

Розроблена модель процесу відновлення циклогексанону наведена в розділі 3 магістерської дисертації.

Оскільки реакції відновлення циклогексанону досліджувалась для трьох різних каталізаторів, то і перевірку адекватності моделей потрібно провести для трьох наборів даних.

В таблиці 4.6 наведено результати експерименту для каталізатору $\text{SnMgAl}(\text{CO}_3)$ та результати розрахунку концентрації компонентів реакції в розробленому програмному модулі за моделлю процесу відновлення циклогексанону.

За формулами (4.3) та (4.4) розрахуємо виправлені вибіркові дисперсії:

Таблиця 4.6 – Експериментальні та розраховані за моделлю значення концентрацій циклогексанону

Знайдемо відношення більшої виправленої дисперсії до меншої (формула (4.2)). Отримаємо:

Згідно з таблицею розподілу Фішера з рівнем значущості $\alpha = 0.05$, і числами ступенів вільності 2 (число ступенів вільності більшої дисперсії і меншої однакові для даного випадку) знаходимо табличне значення критерію Фішера $F_m(0.05, 2, 2) = 19$.

В таблиці 4.7 наведено результати експерименту для каталізатору $\text{SnMgAl}(\text{CO}_3)$ та результати розрахунку концентрацій циклогексанолу в розробленому програмному модулі за моделлю процесу відновлення циклогексанону.

Тут і далі індексом X позначатимемо експериментальні дані, а індексом Y – розраховані за моделлю у розробленому програмному модулі.

За формулами (4.3) та (4.4) розрахуємо виправлені вибіркові дисперсії:

Таблиця 4.7 – Експериментальні та розраховані за моделлю значення концентрацій циклогексанолу

Знайдемо відношення більшої виправленої дисперсії до меншої (формула (4.2)). Отримаємо:

Згідно з таблицею розподілу Фішера з рівнем значущості $\alpha = 0.05$, і числами ступенів вільності 2 (число ступенів вільності більшої дисперсії і меншої однакові для даного випадку) знаходимо табличне значення критерію Фішера $F_m(0.05,2,2)=19$.

Оскільки для обох реагентів $F_p < F_m$, то немає підстав відкидати нульову гіпотезу. Інакше кажучи, виправлені дисперсії відрізняються незначуще, отже, константа швидкості хімічної реакції розрахована вірно і розроблена модель є адекватною.

Проведемо аналогічну перевірку на адекватність моделей для інших каталізаторів. Отримані результати зведемо в таблицю 4.8.

Таблиця 4.8 – Результати перевірки моделі процесу відновлення циклогексанону для різних каталізаторів

Вигляд матмоделі буде наступним:

- для каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{CO}_3)$:
- для каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})$:
- для каталізатора $\text{SnMgAl}(\text{SiO}_4)$:

Початкові умови для всіх вищенаведених моделей:

$$Ca(0)=0.3 \text{ кмоль/м}^3; Cb(0)=0 \text{ кмоль/м}^3.$$

Отже, як видно з таблиці 4.8, для реакції відновлення циклогексанону розроблена математична модель процесу відновлення циклогексанону адекватна, тобто програмний модуль, розроблений для ідентифікації

кінетичних параметрів моделі, працює вірно і знайдені з його використанням константи правильні.

4.1.2 Перевірка адекватності моделі для реакції відновлення анісового альдегіду

Розроблена модель (3.2) наведена в розділі 3 магістерської дисертації.

В таблиці 4.9 наведено результати експерименту та результати розрахунку концентрації компонентів реакції в розробленому програмному модулі за моделлю (3.2).

Тут і далі індексом X позначатимемо експериментальні дані, а індексом Y – розраховані за моделлю у розробленому програмному модулі.

За формулами (4.3) та (4.4) розрахуємо виправлені вибірккові дисперсії:

Таблиця 4.9 – Експериментальні та розраховані за моделлю значення концентрацій анісового альдегіду

Знайдемо відношення більшої виправленої дисперсії до меншої (формула (4.2)). Отримаємо:

Згідно з таблицею розподілу Фішера з рівнем значущості $\alpha = 0.05$, і числами ступенів вільності 6 (число ступенів вільності більшої дисперсії і меншої однакові для даного випадку) знаходимо табличне значення критерію Фішера $F_m(0.05,6,6)=4,28$.

В таблиці 4.10 наведено результати експерименту та результати розрахунку концентрацій метилпропилового ефіру в розробленому програмному модулі за моделлю (3.2).

За формулами (4.3) та (4.4) розрахуємо виправлені вибіркові дисперсії:

Таблиця 4.10 – Експериментальні та розраховані за моделлю значення концентрацій метилпропилового ефіру

Знайдемо відношення більшої виправленої дисперсії до меншої (формула (4.2)). Отримаємо:

Згідно з таблицею розподілу Фішера з рівнем значущості $\alpha = 0.05$, і числами ступенів вільності 6 (число ступенів вільності більшої дисперсії і меншої однакові для даного випадку) знаходимо табличне значення критерію Фішера $F_m(0.05,6,6)=4,28$.

Вигляд матмоделі буде наступним:

Початкові умови: $Ca(0)=0.234$ кмоль/м³; $Cb(0)=Cc(0)=0$ кмоль/м³.

Оскільки для обох реагентів $F_p < F_m$, то немає підстав відкидати нульову гіпотезу. Інакше кажучи, виправлені дисперсії відрізняються незначуще, отже, константа швидкості хімічної реакції розрахована вірно і розроблена модель є адекватною.

Висновки до розділу 4. Було розраховано значення констант швидкості двох реакцій – відновлення циклогексанону та відновлення анісового альдегіду. За результатами розрахунку найефективнішим каталізатором для реакції відновлення циклогексанону виявився SnAlMg(CO₃), так як за його участі реакція протікає найшвидше. Для проведення даного розрахунку було розроблено програмний модуль, адекватність розрахунків якого було перевірено з використання критерію Фішера-Снедекора. Розроблені моделі, використані в програмному модулі, а,

отже, і значення розрахованих констант адекватно описують об'єкт досліджень.

ВИСНОВКИ

Таким чином, в магістерській роботі було отримано наступні результати:

Проведено аналіз наявних досліджень за тематикою дисертації в літературних джералах, визначено стан досліджень.

На основі проведених наукових досліджень в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України було отримано значення ступенів конверсії компонентів двох реакцій, що протікають за механізмом МПВ.

Висунуто припущення щодо математичної моделі процесів, які досліджувались згідно з якими було розроблено математичні моделі реакцій відновлення анісового альдегіду та циклогексанону.

Проведено перевірку розроблених математичних моделей на адекватність за критерієм Фішера-Снедекора. Обидві математичні моделі адекватно описують об'єкт досліджень.

В якості методів для ідентифікації кінетичних параметрів моделі обрано комплекс методів, а саме метод Рунге-Кутта для вирішення диференціальних рівнянь, якими описується об'єкт дослідження та метод мінімізації середньоквадратичного відхилення для розрахунку константи швидкості реакції.

В середовищі NetBeans IDE було розроблено програмний модуль для розрахунку констант швидкості реакцій, що досліджувались. Також в програмі розраховуються значення концентрацій компонентів реакцій, отримані за моделлю та будується графічна інтерпретація отриманих результатів. Розроблена програма має зручний інтерфейс користувача.

Розраховано значення концентрацій компонентів реакцій, що досліджувались в середовищі Mathcad 15.0. Розраховані значення були використані для вирішення зворотної задачі кінетики в розробленому програмному модулі.

Розрахунки проведено для реакцій віднолення анісового альдегіду за участі одного каталізатора та для реакції відновлення циклогексанону у відповідний спирт для трьох різних каталізаторів, один з яких, а саме $\text{SnMgAl}(\text{CO}_3)$, виявився найбільш активним серед інших (за його участі в реакції досягається максимальний ступінь конверсії цільового компоненту).

За результатами виконання магістерської дисертації було опубліковано наступні роботи:

1) Reduction of anisyl aldehyde through MeeRowein-Ponndorf-Verley mechanism (тези доповіді).

2) Відновлення анісового альдегіду за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея (тези доповіді).

3) Моделювання кінетики процесу відновлення альдегідів та кетонів (стаття).

4) Моделювання гетерогенного каталітичного процесу відновлення кетонів (стаття).

5) Modeling of kinetics of aldehydes and ketones reduction (тези доповіді).

6) Моделювання процесу синтезу несиметричних ароматичних ефірів з відповідних альдегідів у присутності цеолітних каталізаторів $\text{Zr}(\text{Sn})\text{Al-BEA}$ (тези доповіді).

7) Sn- та Zr-вмісні ієрархічні цеолітні матеріали як каталізатори реакції Меєрвейна-Понндорфа-Верлея (тези доповіді).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sheldon R.A. Green Chemistry and Catalysis [Text] / R.A. Sheldon – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – 415 с.
2. Коробов В.И. Химическая кинетика: введение с Mathcad, Maple, MCS [Текст] / В.И. Коробов, В.Ф. Очков - М.: Горячая линия-Телеком, 2009. - 384 с. - ISBN 978-5-9912-0075-2.
3. Нарышкин Д.Г. Кинетика химических реакций: Конспект лекций по курсу «Химия» [Текст] / Д.Г. Нарышкин. – М.: Московский энергетический институт, 2005. – 48 с.
4. Стромберг А. Г Физическая химия: учеб. для хим. спец. вузов [Текст] / А. Г. Стромберг, Д.П. Семченко / под ред. А.Г Стромберга. - 3-е изд., испр. и доп. - М.:Высшая Школа, 1999. - 527 с.
5. Царева З.М. Теоретические основы химической технологии: учеб. пособие – З.М. Царева, Е.И. Орлова. – К.: Вища школа. главн. изд-во. 1986. – 271 с.
6. Проверка адекватности модели [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://studopedia.org/9-123297.html> (дата звернення 02.06.2016). - Назва з екрану.
7. Химический сервер [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://goo.gl/ANzaAl> (дата звернення 02.06.2016). - Назва з екрану.
8. Фізична та колоїдна хімія: Навч. пос. [Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М] – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
9. Shabtai J. A molecular View of heterogeneous catalysis, proceedings of the first Francqui Colloquim, 19 – 20 February / J. Shabtai, Lazar and E. Biron // Brussel – 1984 - №27 – p. 35
10. Maria J. Climent Mono- and Multisite Solid Catalysts in Cascade Reactions for Chemical Process Intensification / J. Maria Climent, Avelino Corma, Sara Iborra // ChemSusChem 2009 – 2. – p. 500 – 506.

11. Huang M. A molecular View of heterogeneous catalysis, proceedings of the first Francqui Colloquim, 19 – 20 February / M. Huang, P.A. Zielinski, J. Moulod and S. Kaliaguine // Brussels – 1994 - №118 – p. 33.
12. Creighton E.J. Stereoselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalysed by zeolite BEA / E.J. Creighton, S.D. Ganeshie, R.S. Downing, H. van Bekkum. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1997. – p.457-472.
13. Corma A. A General Method for the Preparation of Ethers Using Water-Resistant Solid Lewis Acids / A. Corma, M. Renz // *Weinheim Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007 - №46 - pp. 298 –300.
14. Sanchidrián C.Jim Tin-containing hydrotalcite-like compounds as catalysts for the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction /C. Jim. Sanchidrián, J. Raf. Ruiz - *Applied Catalysis A* – 2014 - №469 – pp.367-372.
15. Moliner M. Multipore Zeolites: Synthesis and Catalytic Applications / Moliner M., Martínez C., Corma A. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2015 - №54 – pp. 3560-3566.
16. Luo Y. Synthesis and Catalytic Activity of Sn-MFI Nanosheets for the Baeyer–Villiger Oxidation of Cyclic Ketones / Luo Y., Bui L., Gunther W.R., Min E., Román-Leshkov Y. // *ACS Catalysis* – 2012 - №2 – pp. 2695 - 2698.
17. Boronat M. Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies / Concepcion P., Corma A., Renz M., Valencia S. // *Journal of Catalysis* – 2005 -№ 234 – pp. 111-118.
18. Kang Z. A rapid synthesis route for Sn-Beta zeolites by steam-assisted conversion and their catalytic performance in Baeyer–Villiger oxidation / Z. Kang, X. Zhang, H. Liu, J. Qiu, K.L. Yeung // *Chemical Engineering Journal* – 2013 - №218 – pp. 425-430.
19. Boronat M. Mechanism of the Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) Redox Equilibrium on Sn– and Zr–Beta Zeolite Catalysts / M. Boronat,

A. Corma, M. Renz // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2006 - №110 (42) – p. 21168.

20. Climent M.J. *Heterogeneous Catalysis for Tandem Reactions* / M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M.J. Sabater // *ACS Catalysis* -2014 - №4 – p.870.

21. Koreniuk A. *Supported zirconium-based continuous-flow microreactor for effective Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of cyclohexanone* / A. Koreniuk, K. Maresz, J. Mrowiec-Białoń // Elsevier B.V. *Catalysis Communications* – 2015 - №64 – pp.48–51.

22. Climent M.J. *Mono- and Multisite Solid Catalysts in Cascade Reactions for Chemical Process Intensification* / M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra // *ChemSusChem* – 2009 - №2 – pp. 500.

23. Aramendia M.A. *Activity of Basic Catalysts in the Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction of Benzaldehyde with Ethanol* / M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. Marinas, J. Ruiz, J. Francisco // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2001 - №238 – pp.385–389.

24. Серрей А. *Именные реакции в органической химии: Справочник по органическим реакциям [Текст]* / под ред. Н.С. Вульфсона. - М.: ГХИ, 1962. - 300 с.

25. Chuah G.K. *Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts Water Resistant* / G.K. Chuah, S. Jaenicke, Y.Z. Zhu, S.H. Liu // *Current Organic Chemistry* – 2006 - №10 –pp. 1639-1654.

26. Corma A. *Catalytically Active Nb and Ta Isolated Lewis Acid Sites, Homogeneously Distributed by Direct Synthesis in a Beta Zeolite* / A. Corma, F. X. Llabrés i Xamena, C. Prestipino, M. Renzand, S.Valencia // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2009 - №113 – pp.11306–11315.

27. Creighton E.J. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals* / E.J. Creighton, Huskens, J. C. van der Waal, H. In. van Bekkum, H. U. Blaser // Elsevier: Amsterdam – 1997 – p. 531.

28. Безносик Ю.О., Скорецька І.І. *Моделювання гетерогенного каталітичного процесу відновлення кетонів: матеріали 5ї міжнар. наук.-практ.*

конф. «Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку», [Київ, 18-20 травня 2016]. - К.: ТОВ НВП «Інтерсервіс», 2016. – 131 – 138 с.

29. Магнитные мешалки с подогревом: Руководство по эксплуатации [Текст] - DAIHAN Scientific Co., Ltd, 2010 – 16 с.

30. Научно-производственная фирма «Аналитика» [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.analytica.com.ua/kristLux_4000M.htm (дата звернення 02.06.2016). - Назва з екрану.

31. Beznosyk, Y., Boiko, T., Bugaieva, L., Skoretska, I., Vashchuk, D. Modeling of kinetics of aldehydes and ketones oxidation materials of the 42nd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, [Tatranské Matliare, Slovakia, May 23–27, 2016] – 92 p.

32. Курмач М.М., Попович Н.О., Ніньовська І.І., Кириєнко П.І. Sn- та Zr-вмісні ієрархічні цеолітні матеріали як катализатори реакції Меєрвейна-Понндорфа-Верлея: матеріали VIII Наукової молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії», [Київ, травень 2016]. - К.: ТОВ НВП «Інтерсервіс», 2016. – 132 с.

33. Скорецька І.І., Курмач М.М., Ващук Д.В. Моделювання процесу синтезу несиметричних ароматичних ефірів з відповідних альдегідів у присутності цеолітних катализаторів Zr(Sn)Al-BEA: матеріали VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології [Київ, 20-22 квітня, 2016]. – К.: «Політехніка» –229 с.

34. Науково-виробниче підприємство «Укроргсинтез» [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.yos.com.ua/> (дата звернення 02.06.2016).- Назва з екрану.

35. Основные свойства неорганических и органических соединений: Том 2: Справочник химика в 7 т. / під ред. Б.П. Никольского - Л.: Химия, 1971 - 1168 с.

36. Свойства органических соединений: Справочник / під ред. А. А. Потехина. - Л.: Химия, 1984. - 520 с.

37. Войткевич С.А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии [Текст] / С.А. Войткевич - М.: Пищевая промышленность, 1994.
38. Сайт о химии [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://goo.gl/cKnlWZ> (дата звернення 10.06.2016). - Назва з екрану.
39. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии [Текст] / И.Т. Гороновский Ю.П. Назаренко Е.Ф. Некряч - К.: Наукова думка, 1987.
40. Безносик Ю.О., Бойко Т.В., Скорецька І.І., Ващук Д.В. Моделювання кінетики процесу відновлення альдегідів та кетонів: матеріали ІХ Міжнар. заочної наук.-практ. конф. «Развитие науки в XXI веке», [Харків, 30 грудня 2015 р.]. – Д. : Научно-информационный центр «Знание», 2015. – 110-114с.
41. Skoretska I. Reduction of anisyl aldehyde through Meerwein-Ponndorf-Verley mechanism: materials of the XVI All-Ukrainian R&D Students Internet Conference « Science and Technology of the Future» [Kyiv, 27 April - 15 May, 2016]. – 139-140 p.
42. Скорецька І.І., Безносик Ю.О. Відновлення анісового альдегіду за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея: матеріали VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології [Київ, 20-22 квітня, 2016]. – К.: «Політехніка» –226 с.
43. Брановицька С.В. Обчислювальна математика та програмування: Обчислювальна математика в хімії і хімічній технології: Підручник. [Текст] / С.В. Брановицька, Р.Б. Медведєв, Ю.Я. Фіалков - К.: ІВЦ Видавництво «Політехніка», 2004. – 220с.
44. Задачин В. М. Чисельні методи : навчальний посібник [Текст] / В. М. Задачин, І. Г. Конюшенко. – Х. : Вид. ХНЕУ ім. С. Кузнеця, 2014. – 180 с.
45. Возняк Л.С. Чисельні методи: Методичний посібник для студентів природничих спеціальностей. [Текст] / Л.С. Возняк, С.В. Шарин. – Івано-Франківськ: «Плай», 2001 – 64 с.
46. Монахов В. Язык программирования Java и среда NetBeans [Текст] / В. Монахов - СПб.: «БХВ-Петербург», 2008. –640 с.

47. Дейтел Х.М. Технологии программирования на Java: Том 1. Графика, JavaBeans [Текст] / Х.М. Дейтел, П.Дж. Дейтел, С.И. Сантри – М.: «Бином-пресс», 2003. – 847 с.
48. NetBeans IDE Features [Электронный ресурс]. - Режим доступа: https://netbeans.org/features/index_ru.html (дата звернення 02.06.2016).- Назва з екрану.
49. JavaPortal - всё о Java и Javascript [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.javaportal.ru/java/articles/GUISwing.html> (дата звернення 02.06.2016). - Назва з екрану.
50. JFree.org [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.jfree.org/jfreechart/api/javadoc/index.html> (дата звернення 02.06.2016). - Назва з екрану.
51. Усе про програмування та супутні теми. Java, PHP, JFreeChart, SEO, блогування, бази даних, інформаційні технології. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://ukr-technologies.blogspot.com/2011/12/c-jfreechart.html> (дата звернення 02.06.2016). - Назва з екрану.
52. JpGraph - как это работает [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://jpgraph.ru/index.php?sel=charts&id=7> (дата звернення 02.06.2016). - Назва з екрану.
53. Обработка файлов .xls с помощью Apache POI [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.tune-it.ru/web/jek/blog/-/blogs/19495> (дата звернення 02.06.2016). - Назва з екрану.
54. Графический интерфейс на Java Swing - GUI Tutorial [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.javvenue.info/post/36> (дата звернення 02.06.2016). - Назва з екрану.