

Н. А. Жулин, Е. С. Боровинская

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ ГОМОГЕННЫХ ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В МИКРОРЕАКТОРАХ

Ключевые слова: математическое моделирование, кинетический метод Монте-Карло, гомогенные реакции, оптимизация химико-технологических процессов, моделирование кинетики химических реакций, микрореакторы.

Данная статья исследует возможность применения кинетического метода Монте-Карло (КММК) для моделирования кинетики гомогенных жидкофазных реакций в микрореакторах. Несмотря на успешное использование микрореакторов в многофазных процессах, интенсификация процессов в микрореакторах остается недостаточно изученной областью, требующей разработки новых подходов к моделированию. В работе представлен детализированный стохастический алгоритм КММК с учётом временной последовательности элементарных реакционных шагов, а также проведено его критическое сравнение с методом молекулярной динамики. Показано, что КММК позволяет более эффективно моделировать нелинейные эффекты, стохастические флуктуации и многошаговые реакционные механизмы на временных интервалах, недоступных традиционному молекулярному моделированию. Для верификации разработанного программного комплекса на Python выполнено численное моделирование реакции метанолиза с последующей параллельной проверкой результатов в программе Kinetiscope. Проведён комплексный количественный анализ расхождений с использованием средней абсолютной ошибки, косинусного сходства и коэффициента корреляции Пирсона. Полученные результаты демонстрируют высокую точность моделирования основных компонентов системы. Таким образом, разработанная модель доказала свою применимость для исследования и оптимизации процессов интенсификации химико-технологических систем в микрореакторах, создавая основу для разработки энергоэффективных и экологичных производственных технологий.

N. A. Zhulin, E. S. Borovinskaya

KINETIC MONTE CARLO METHOD FOR MODELING THE KINETICS OF HOMOGENEOUS LIQUID-PHASE REACTIONS IN MICROREACTORS

Key words: mathematical modeling, kinetic Monte Carlo method, homogeneous reactions, optimization of chemical engineering processes, modeling of chemical reaction kinetics, microreactors.

This article explores the feasibility of using the kinetic Monte Carlo method (KMC) to simulate the kinetics of homogeneous liquid-phase reactions in microreactors. Despite the successful use of microreactors in multiphase processes, process intensification in microreactors remains an understudied area requiring the development of new modeling approaches. This paper presents a detailed stochastic KMC algorithm that takes into account the time sequence of elementary reaction steps and provides a critical comparison with molecular dynamics. It is shown that KMC allows for more efficient modeling of nonlinear effects, stochastic fluctuations, and multistep reaction mechanisms on time scales inaccessible to traditional molecular modeling. To verify the developed software package, a numerical simulation of the methanolysis reaction was performed in Python, followed by parallel verification of the results using Kinetiscope. A comprehensive quantitative analysis of the discrepancies was conducted using the mean absolute error, cosine similarity, and Pearson's correlation coefficient. The results demonstrate high accuracy in modeling the system's main components. Thus, the developed model has proven its applicability for studying and optimizing the intensification of chemical-engineering systems in microreactors, providing a basis for developing energy-efficient and environmentally friendly production technologies.

Введение

Микрореакторы стали важной частью химической инженерии благодаря своим уникальным характеристикам, которые значительно повышают эффективность, устойчивость и безопасность химических процессов. Они обеспечивают высокую степень контроля над условиями реакций, что открывает возможности для их применения в синтезе органических соединений, разработке новых материалов, фармацевтическом производстве и биотехнологиях. В условиях растущих требований к энергоэффективности, экологической безопасности и экономии ресурсов, микрореакторы становятся все более важными для внедрения передовых технологий [1, 2, 3, 4, 5].

Одна из ключевых особенностей микрореакторов — способность к интенсивному тепло- и массопереносу благодаря высокому отношению

площади поверхности к объему. Это позволяет эффективно отводить тепло в экзотермических реакциях и предотвращать перегрев, который может вызвать побочные реакции. Компактные размеры микрореакторов обеспечивают высокую эффективность диффузионных процессов и минимальное время перемешивания, что способствует более равномерному распределению реагентов и ускоряет реакции.

Микрореакторы активно используются для интенсификации процессов в химической промышленности, в том числе для многофазных реакций, где высокая площадь контакта фаз улучшает эффективность взаимодействия между газом, жидкостью и/или твердой фазой. В то же время, несмотря на успешное применение в этих процессах, исследования по гомогенным жидкофазным реакциям в микрореакторах еще развиваются и требуют большего внимания,

поскольку их особенности, такие как более сложное распределение температур и концентраций, требуют дополнительного изучения для повышения эффективности и стабильности реакций [6].

Компактность и интенсификация процессов делают микрореакторы соответствующими принципам "зеленой" химии, способствуя снижению расхода сырья, минимизации отходов и повышению безопасности при работе с токсичными веществами. Благодаря масштабируемости, реализуемой методом параллельного подключения идентичных модулей ("numbering up"), микрореакторы перспективны для новых производств и ускоренной разработки процессов. Такой подход позволяет увеличивать производительность без возникновения нелинейных эффектов и ошибок, характерных для традиционного масштабирования [7].

Несмотря на достигнутый прогресс, потенциал микрореакторов далеко не исчерпан. Изучение интенсификации гомогенных реакций в системе «жидкость-жидкость» остается важной задачей, способной принести значительные результаты в области экологически безопасных технологий.

Разработка подходов к моделированию кинетики гомогенных реакций в микрореакторах важна как с научной, так и с практической точки зрения. Эти методы помогут обнаружить пути интенсификации, повышая выход целевых продуктов и минимизируя побочные реакции. Важным инструментом для этого является кинетический метод Монте-Карло (КММК), который позволяет учитывать сложные кинетические схемы и молекулярные особенности реакций в малых объемах. Применение КММК открывает новые возможности для более точного моделирования и предсказания процессов, что способствует созданию устойчивых, энергоэффективных и экономичных технологий.

Особую значимость приобретает исследование применения КММК для моделирования кинетики гомогенных реакций в микрореакторах. Этот подход, основанный на стохастическом описании химических взаимодействий, позволяет учитывать сложные кинетические схемы и молекулярные особенности реакций, что особенно важно для малых объемов реакционной среды, характерных для микрореакторов [7]. Использование КММК дает возможность моделировать процессы с высокой степенью детализации, включая учет временных и пространственных изменений концентрации реагентов, локальных тепловых эффектов и взаимодействий молекул.

Исследование применения КММК в контексте микрореакторов представляет собой актуальную научную задачу, которая открывает новые перспективы для разработки более эффективных и экономически выгодных технологий. Благодаря способности метода точно предсказывать поведение реакционной системы, становится возможным проектирование процессов, соответствующих современным требованиям устойчивого развития, включая снижение энергоемкости и минимизацию отходов. Эти преимущества делают КММК перспективным инструментом для химической

промышленности, фармацевтики, материаловедения и других отраслей, где микрореакторы уже нашли широкое применение [8, 9].

Таким образом, изучение возможностей КММК для моделирования кинетики гомогенных реакций в микрореакторах не только способствует развитию фундаментальных знаний, но и создает основу для внедрения инновационных технологий, направленных на решение прикладных задач. Это направление исследования является важным шагом к созданию высокоеффективных, экономичных и экологически безопасных процессов, которые могут быть масштабированы и адаптированы под широкий спектр приложений.

Постановка задачи моделирования кинетики гомогенных реакций в микрореакторах кинетическим методом Монте-Карло

Микрореакторы широко используются для интенсификации химических процессов, и особенно успешно это продемонстрировано на примере многофазных реакций. Однако интенсификация гомогенных жидкокомбинированных процессов остается менее изученной областью, несмотря на значительный потенциал микрореакционной техники. Отличительной особенностью гомогенных систем является отсутствие границы раздела фаз, что требует исследования других факторов, определяющих эффективность процессов в условиях микрореактора.

Результаты экспериментов показывают, что использование микрореакторов позволяет значительно повысить скорость и эффективность гомогенных реакций по сравнению с традиционными методами, основанными на формально-кинетическом подходе [1, 2, 3]. Это связано с уникальными свойствами микрореакторов, такими как высокая площадь поверхности по отношению к объему, интенсивное тепломассопереносное взаимодействие и особенности потока жидкости в микроканалах [2, 3]. Однако механизмы, обеспечивающие интенсификацию этих процессов, еще недостаточно изучены.

Создание математических моделей для предсказания влияния микроперемешивания на реакционную систему включает изучение динамики реагентов и локальных изменений концентрации и температуры в микроканалах. Это необходимо для теоретического объяснения интенсификации гомогенных процессов и применения микрореакторов в промышленности.

Кинетическая модель должна учитывать все ключевые стадии реакционного процесса, включая образование промежуточных соединений, распад и рекомбинацию, а также параметры, характерные для микрореакторов. Геометрические особенности микроканалов, такие как их размеры и соотношение площади поверхности к объему, влияют на тепло- и массоперенос, что важно при разработке модели. Малый объем системы и градиенты температуры и концентрации требуют интеграции этих факторов в алгоритм моделирования.

В данной статье рассматривается применение КММК для моделирования кинетики гомогенных реакций в микрореакторах, с дальнейшим применением данной модели для поиска путей интенсификации. Процесс описывается системой стохастических реакционных событий, включающих реакции первого и второго порядка.

Каждое элементарное реакционное событие R_i (где i – номер реакции) описывается выражением:



где k_i – константа скорости реакции. Скорость реакции подчиняется закону Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль \cdot К); T – температура, К.

В модели предполагается, что процесс происходит в ограниченном объеме V при постоянной температуре T и давлении P . Концентрации реагентов меняются во времени вследствие случайных реакционных событий.

Метод моделирования основан на стохастическом алгоритме, который выполняет следующие шаги:

1) Вычисление пропенсити-функций a_i (вероятностей наступления реакций), формула 3 для реакций первого порядка и формула 4 для реакций второго порядка:

$$a_i = k_i \cdot C_1 \cdot C_2, \quad (3)$$

$$a_i = k_i \cdot C_3, \quad (4)$$

где a_i – скорость превращения для каждого реакционного шага (вероятность наступления реакции); C_1, C_2, C_3 – концентрации веществ, моль/л.

2) Определение времени до следующего реакционного события:

$$\tau = \frac{1}{\sum a_i} \cdot \ln \left(\frac{1}{r_1} \right), \quad (5)$$

где r_1 – случайное число, равномерно распределенное в диапазоне (0,1].

3) Выбор реакции, которая произойдет:

$$\sum_{i=1}^{N-1} a_i < r_2 \sum a_i \leq \sum_{i=1}^N a_i, \quad (6)$$

где r_2 – случайное число, равномерно распределенное в диапазоне (0,1]; N – номер реакционного шага.

Формально, задача сводится к определению зависимостей:

$$C_1(t), C_2(t), \dots, C_N(t), \quad (7)$$

при варьировании параметров T , k_i , начальных концентраций.

Методы моделирования кинетики химических реакций

Выбор метода моделирования играет ключевую роль в исследованиях химических процессов, особенно в области катализа и переработки сырья. В данной работе выбран КММК как наиболее подходящий для моделирования кинетики гомогенных реакций в микрореакторах. Для обоснования выбора проводится сравнение КММК с альтернативным методом – молекулярной динамикой (МД), широко используемой для анализа молекулярных взаимодействий.

1) Метод молекулярной динамики. МД представляет вычислительную технику, используемую для моделирования движения атомов и молекул в системе. Он основан на принципах классической механики и использует уравнения Ньютона для определения траекторий движения частиц. МД открывает возможность изучения динамики реакций, транспортных процессов, свойств материалов и других характеристик на молекулярном уровне. Однако следует отметить, что МД может быть вычислительно затратным для систем больших размеров [10, 11, 12].

Норман Лу Аллинджер (1928–2020) разработал метод молекулярной механики (ММ) в 1960-х годах. В ММ молекула моделируется как система точечных масс, взаимодействующих через потенциалы, параметры которых преимущественно определяются экспериментально или с помощью квантово-химических расчетов. Метод полностью эмпиричен и оперирует различными силовыми полями. ММ позволяет с высокой точностью воспроизводить экспериментальные структурные параметры и энергетические профили вращения для молекул разного размера. [12].

МД представляет собой комбинацию силового поля ММ и классических законов Ньютона о динамике. В отличие от статических моделей, МД позволяет анализировать эволюцию молекулярной системы в течение определенного времени. Важно отметить, что результаты расчетов энергий межмолекулярных взаимодействий, которые являются ключевой задачей в современном молекулярном моделировании, сильно зависят от выбора силового поля.

Преимущества МД:

Детализированное описание. МД позволяет учитывать взаимодействия между атомами и молекулами с высокой степенью детализации.

Динамика процесса. МД позволяет исследовать динамику реакции, включая переходные состояния и скорости реакций.

Учет термодинамических свойств. МД может предсказывать термодинамические свойства системы, такие как энергия и энтропия.

Недостатки МД:

Вычислительная сложность. МД требует значительных вычислительных ресурсов из-за необходимости моделировать большое количество частиц и учитывать их взаимодействия.

Ограниченный временной масштаб. МД ограничена по времени из-за необходимости использования конечного временного шага интегрирования.

2) Кинетический метод Монте-Карло. КММК представляет собой стохастический численный метод, применяемый для моделирования процессов, протекающих во времени и пространстве. Этот метод широко используется в различных областях, включая физику, химию и материаловедение [13, 14, 15].

КММК обладает некоторыми преимуществами по сравнению с другими методами моделирования кинетики реакций [6, 8, 9, 13, 14, 15]:

Учет стохастических флюктуаций. КММК учитывает стохастические флюктуации, которые играют важную роль в микромасштабных системах. Метод моделирует случайные события, такие как диффузия молекул и случайные взаимодействия, что позволяет учесть их влияние на кинетику реакций.

Гибкость в описании сложных систем. КММК может быть применен для моделирования сложных систем с большим числом молекул и многошаговыми реакциями. Он позволяет описывать различные типы реакций, включая элементарные шаги, бимолекулярные реакции, фрагментацию и конденсацию молекул, что делает его эффективным инструментом для исследования разнообразных кинетических процессов.

Учет нелинейных эффектов. КММК позволяет учитывать нелинейные эффекты, такие как насыщение реакций и обратные реакции, особенно важные в системах с высокими концентрациями и интенсивными взаимодействиями между молекулами.

Возможность моделирования реального времени. КММК позволяет моделировать кинетику реакций в реальном времени, учитывая длительность каждого шага реакции. Это полезно для анализа кинетических параметров, таких как время реакции, скорости реакций и распределение продуктов.

Недостатки КММК

Требование значительных вычислительных ресурсов. Моделирование кинетики химических реакций с использованием КММК может требовать значительного времени и вычислительных мощностей из-за моделирования большого числа частиц и случайных величин.

Чувствительность к выбору алгоритмов. Различные варианты КММК могут иметь разную эффективность и сложность, что требует внимательного выбора подходящего алгоритма.

Подводя итог преимуществам и недостаткам методов, можно сделать следующие выводы:

Кинетический Монте-Карло метод (КММК) является эффективным инструментом для моделирования процессов с важной ролью временной последовательности и стохастической природы событий, особенно в реакциях на катализаторах и в пористых материалах. Он позволяет детально анализировать временные интервалы и вероятности реакций, сохраняя информативность при моделировании сложных систем. Основным ограничением метода является высокая вычислительная затратность для крупных систем, однако КММК остается востребованным при необходимости точного учета временных и стохастических характеристик.

Метод молекулярной динамики (МД) позволяет моделировать изменение атомных и молекулярных систем во времени, обеспечивая детальное представление их взаимодействий и термодинамических свойств, что делает его незаменимым инструментом для изучения молекулярных механизмов и поведения материалов. Основным ограничением метода является высокая

вычислительная трудоемкость, особенно при моделировании больших систем и на длительных временных интервалах, а также необходимость выбора малого временного шага интегрирования, что может снижать реалистичность моделирования при ограниченных вычислительных ресурсах.

Сравнительный анализ: КММК подходит для задач, где важен стохастический характер процессов и временная последовательность событий, таких как кинетика химических реакций, адсорбция и диффузия. Он эффективен в учете случайности и адаптации к сложным системам, но менее точен для моделирования атомных взаимодействий и требует больших вычислительных ресурсов для больших систем.

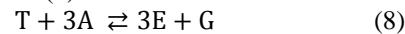
МД лучше для задач, где нужно исследовать молекулярные взаимодействия в реальном времени с высокой детализацией. Он точен, но ограничен временными масштабами и требует много вычислительных мощностей.

Таким образом, выбор между КММК и МД зависит от задачи. КММК лучше для анализа стохастических процессов и временной динамики, тогда как МД – для изучения атомных взаимодействий с высокой точностью. В некоторых случаях возможен комбинированный подход для использования сильных сторон обоих методов и минимизации их ограничений.

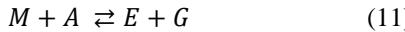
Вычислительный эксперимент

На основе анализа литературных источников и для верификации, разрабатываемой модели была выбрана реакция метанолиза, широко используемая в химической и нефтехимической промышленности [4, 7, 8, 9]. В рамках настоящей работы предполагается проведение моделирования данной реакции с использованием выбранного КММК.

Метанолиз – это реакция, в результате которой масло превращается в метиловые эфиры жирных кислот. В этой реакции метанол реагирует с жирными кислотами, присутствующими в масле, образуя метиловые эфиры жирных кислот и молекулы воды. При этом метиловый эфир образуется путем замены кислородного атома в жирной кислоте на метиловую группу из метанола. Далее приведены общая схема реакции метанолиза (8):



и реакционные шаги (9-11) [13]:



где T – триглицерид; A – метанол; E – метиловый эфир; D – диглицерид; M – моноглицерид; G – глицерол.

Схема реакции показывает, что каждая молекула жирной кислоты в масле реагирует с одной молекулой метанола, образуя одну молекулу метилового эфира жирной кислоты. Эта реакция является эффективным способом превращения жирных кислот в их метиловые эфиры, которые широко используются в различных промышленных и технических приложениях.

Кинетическая модель может быть сформулирована в виде системы дифференциальных уравнений [7, 8, 9]:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= -(k_1)[T][A] + (k_2)[E][D] \\ \frac{dD}{dt} &= (k_1)[T][A] - (k_2)[E][D] - (k_3)[D][A] \\ &\quad + (k_4)[E][M] \\ \frac{dM}{dt} &= (k_3)[D][A] - (k_4)[E][M] - (k_5)[M][A] \\ &\quad + (k_6)[E][G] \\ \frac{dG}{dt} &= (k_5)[M][A] - (k_6)[E][G] \\ \frac{dE}{dt} &= (k_1)[T][A] - (k_2)[E][D] + (k_3)[D][A] \\ &\quad - (k_4)[E][M] + (k_5)[M][A] \\ &\quad - (k_6)[E][G] \\ \frac{dA}{dt} &= -(k_1)[T][A] + (k_2)[E][D] - (k_3)[D][A] \\ &\quad + (k_4)[E][M] - (k_5)[M][A] \\ &\quad + (k_6)[E][G] \end{aligned}$$

где $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ – константы скоростей реакций.

Начальные условия представлены в таблице 1.

На основе уравнений кинетической модели, было проведено моделирование реакции метанолиза в программе *Kinetiscope* с использованием КММК. В таблице 1 представлены данные, использованные для моделирования.

Таблица 1 – Данные для моделирования [14]

Table 1 – Data for modeling [14]

Температура, °C	25	
Время моделирования, сек	7200	
Начальные концентрации, моль/л	Триглицерид	0.822
	Метанол	4.934
	Диглицерид	0.0
	Моноглицерид	0.0
	Глицерол	0.0
	Метиловый эфир	0.0
Константы скоростей реакции, л/(моль·с)	k_1	0.0018
	k_2	0.0082
	k_3	0.0058
	k_4	0.0050
	k_5	0.0055
	k_6	0.000167

Результаты кинетического моделирования приведены на рис. 1. Моделирование проводили для схемы из одного реактора, при температуре 25 °C, концентрации катализатора в масле 1 мас.%, времени моделирования 7200 с (120 мин). Значения констант скорости реакции и начальные концентрации веществ представлены в таблице 1.

Кинетическое моделирование реакции метанолиза в *Kinetiscope* подтвердило высокую точность алгоритма и воспроизводимость результатов. Полученные значения концентраций совпадают с данными, представленными в литературе [13, 14].

Данное моделирование использовали для верификации собственного алгоритма КММК,

реализованного на языке *python*. Результаты приведены на рис. 2.

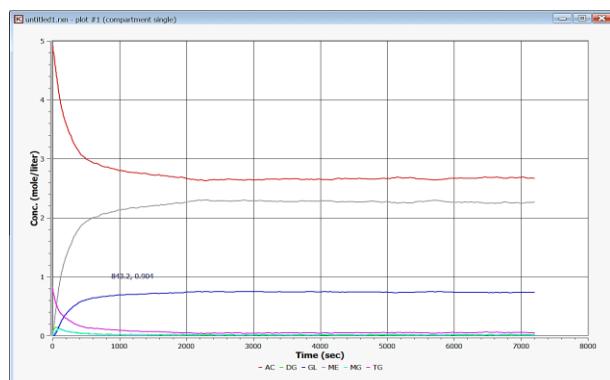


Рис. 1 – Результат моделирования в Kinetiscope

Fig. 1 – Simulation result in Kinetiscope

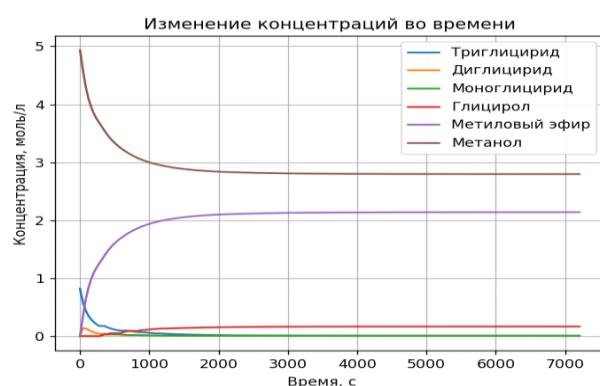


Рис. 2 – Результаты моделирования в разрабатываемом программном комплексе

Fig. 2 – Simulation results in the software package under development

Для оценки расхождений результатов моделирования, выполненного в разрабатываемом программном комплексе, с данными, полученными в программе *Kinetiscope*, был проведен расчет ряда метрик: средней абсолютной ошибки, средней квадратичной ошибки, косинусного сходства и коэффициента корреляции Пирсона. Так как размеры массивов полученных концентраций для оценки расхождений результатов моделирования отличаются, было принято решение аппроксимировать результаты, полученные в разрабатываемом ПК полиномом 5 степени для получения массивов одинаковой длины, посчитанных в одинаковых точках массива времени моделирования.

Данные, приведенные в таблице 2, отражают значения средней абсолютной ошибки, рассчитанной для концентраций каждого вещества, полученных с использованием разрабатываемой программы и *Kinetiscope*.

Результаты моделирования кинетических кривых показали высокую степень совпадения большинства графиков, что свидетельствует о корректности выбранного метода моделирования и его применимости для рассматриваемых процессов. На основании представленных данных можно отметить,

что для таких веществ, как триглицерид, диглицерид и моноглицерид, значения средней абсолютной ошибки составляют менее 0.05, что свидетельствует о высокой точности моделирования. Значения ошибок для метилового эфира и метанола также находятся в пределах приемлемого уровня, составляя около 0.19. Однако для глицерола величина ошибки значительно превышает значения для остальных веществ и составляет 0.510, что указывает на существенные расхождения между результатами, полученными с помощью разрабатываемого комплекса, и данными программы Kinetiscope.

Таблица 2 – Средняя абсолютная ошибка**Table 2 – Average absolute error**

Вещество	Значение
Триглицерид	0.044
Диглицерид	0.013
Моноглицерид	0.025
Глицерол	0.510
Метиловый эфир	0.193
Метанол	0.193

Расхождения в расчетах глицерола связаны с факторами, влияющими на точность моделирования: настройкой параметров, вариативностью исходных данных и необходимостью калибровки процессов. Для их минимизации требуется оптимизация алгоритма, уточнение математических зависимостей и согласованность входных параметров, что повысит достоверность модели и ее соответствие экспериментальным результатам.

В таблице 3 представлены результаты оценки косинусного сходства изменений концентраций для каждого из рассматриваемых веществ.

Таблица 3 – Косинусное сходство**Table 3 – Cosine similarity**

Вещество	Значение
Триглицерид	0.963
Диглицерид	0.960
Моноглицерид	0.811
Глицерол	0.970
Метиловый эфир	0.997
Метанол	0.999

Анализ данных косинусного сходства (Таблица 3) демонстрирует, что для большинства веществ значения находятся в диапазоне от 0.95 до 0.998, указывая на высокую степень совпадения направлений векторов концентраций, рассчитанных в разрабатываемом программном комплексе и программе Kinetiscope. Особенно высокие показатели для метилового эфира (0.99717) и метанола (0.99858) подтверждают практически полное соответствие результатов моделирования.

Исключение составляет моноглицерид, значение косинусного сходства которого составляет 0.8114. Хотя это значение сохраняет общую тенденцию изменения концентраций, оно указывает на заметные отклонения от данных программы Kinetiscope. Такие

расхождения могут быть обусловлены недостатками алгоритма аппроксимации или некорректной параметризацией модели для данного вещества.

В целом, высокие значения косинусного сходства для остальных веществ подтверждают корректность разработанного программного комплекса и его способность воспроизводить динамику концентраций с высокой точностью, сопоставимой с результатами программы Kinetiscope.

Таблица 4 – Коэффициент Пирсона**Table 4 – Pearson's coefficient**

Вещество	Значение
Триглицерид	0.950
Диглицерид	0.943
Моноглицерид	0.459
Глицерол	0.900
Метиловый эфир	0.957
Метанол	0.957

Анализ данных из таблицы 4 показывает, что значения коэффициента корреляции Пирсона для большинства веществ превышают 0.9, что свидетельствует о высокой степени линейной зависимости между концентрациями, рассчитанными в разрабатываемом программном комплексе и программе Kinetiscope. Наивысшие значения (0.95742) наблюдаются для метилового эфира и метанола, подтверждая практически полное совпадение тенденций изменения концентраций в обеих программах.

Для таких веществ, как триглицерид и диглицерид, коэффициенты составляют 0.94989 и 0.94317 соответственно, что также указывает на сильную линейную связь. Глицерол демонстрирует чуть менее выраженную корреляцию (0.89974), но показатель все еще находится в пределах, характеризующих высокую степень линейной зависимости.

Моноглицерид выделяется минимальным значением коэффициента Пирсона (0.45884), что указывает на слабую линейную зависимость между результатами двух программ. Это отклонение связано с особенностями аппроксимации данных, что может приводить к искажению динамики изменения концентрации данного вещества.

Анализ метрик, таких как коэффициент корреляции Пирсона и косинусное сходство, подтверждает высокую точность разрабатываемого программного комплекса в воспроизведении динамики изменения концентраций для большинства исследуемых веществ. Значения метрик демонстрируют сильную линейную зависимость и высокую степень совпадения направлений изменения концентраций, что свидетельствует о корректности используемой модели и её сопоставимости с результатами программы Kinetiscope.

Наблюдаемые отклонения в значениях метрик для некоторых веществ указывают на необходимость дальнейшего совершенствования программного комплекса. Это включает доработку алгоритмов,

уточнение параметров модели и внедрение дополнительных расчетных методов, чтобы обеспечить еще более высокую точность и стабильность расчетов для всех исследуемых веществ.

Развитие программного комплекса направлено на улучшение его универсальности и адаптивности, что позволит эффективно использовать его для решения широкого спектра задач, связанных с моделированием сложных химических процессов. Устранение выявленных отклонений станет важным шагом в повышении надежности и функциональности модели, что в перспективе расширит её область применения и подтвердит ее конкурентоспособность.

Заключение

В данной статье были рассмотрены ключевые аспекты КММК, включая его теоретическое описание и алгоритмическую реализацию. Также проведен сравнительный анализ КММК и МД, что позволило выявить их основные преимущества, ограничения и области применения. Сравнение с МД показало, что КММК превосходит МД в описании длительных процессов, происходящих на масштабах времени, недостижимых для традиционного моделирования, однако уступает в точности моделирования атомарных взаимодействий и динамики в реальном времени. Проведенные исследования подтвердили, что КММК является мощным инструментом для моделирования процессов, где важны временная последовательность событий и стохастический характер реакций. Этот метод особенно эффективен для систем с большим числом молекул и сложными реакционными схемами.

Результаты моделирования, проведенные с использованием различных программных средств, демонстрируют общее соответствие кинетических кривых. Наблюдаемые отклонения в поведении глицерола связаны с текущим этапом разработки и валидации алгоритмов, а также спецификой настройки параметров модели. Полученные данные подтверждают важность этапа отладки и калибровки моделирующих систем, что является естественной частью процесса их совершенствования. Дальнейшая работа будет направлена на оптимизацию алгоритмов и уточнение параметров для повышения согласованности результатов с экспериментальными данными.

Обобщая, можно заключить, что КММК является перспективным подходом для изучения сложных реакционных систем, особенно в контексте задач материаловедения, катализа и химической кинетики. Его гибкость и способность учитывать стохастические флуктуации делают его ценным инструментом для фундаментальных и прикладных исследований. В то же время успешное применение метода требует не только корректного выбора параметров моделирования, но и постоянного совершенствования алгоритмических подходов и программных средств.

Литература

- 1.E.S. Borovinskaya, V.P. Reshetilovskii, Russian Journal of Applied Chemistry, **84**, 6, 1094-1104 (2011). DOI: 10.1134/S107042721106036X
- 2.E.S. Боровинская, В.П. Решетиловский, Химическая промышленность, **85**, 5, 217-248 (2008). DOI: 10.1134/S1070427208120367
- 3.E.S. Боровинская, В.П. Решетиловский, Химическая промышленность, **55**, 2, 78-84 (2011).
- 4.Ehrfeld W., Hessel V., Löwe H.: Microreactors, New Technology for Modern Chemistry, Weinheim, Germany: Wiley-vch, 2000, 288 pp.
- 5.Hessel V., Hardt S., Löwe H., Chemical Micro Process Engineering, Fundamentals, Modelling and Reactions, Weinheim, Germany: Wiley-vch, 2004, 674 pp.
- 6.Richard R., Thiebaud-Roux S., Laurent P., Chemical Engineering Science, **87**, 258-269 (2013). DOI: 10.1016/j.ces.2012.10.014
- 7.А. Гербст, В.Е. Шудегов, Р.С. Ярулин, Л.В. Наземцев, Нанотехнологии. Экология. Производство, **3**, 16, 78-82 (2012).
- 8.С.В. Колесников, А.М. Салецкий, С.А. Докукин, А.Л. Клавсюк, Математическое Моделирование, **30**, 2, 48-80 (2018).
- 9.Voter A., Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method, Springer, Dordrecht, 2007, **235**, 24 pp. DOI: 10.1007/978-1-4020-5295-8_1
- 10.Hollingsworth S., Dror R., Neuron, **99**, 1129-1143 (2018). DOI: 10.1016/j.neuron.2018.08.011
- 11.Tuckerman M., Martyna G., J. Phys. Chem. B., **104**, 2, 159-178 (2000). DOI: 10.1021/JP992433Y
- 12.А.Л. Колобова, О.С. Кунина, Э.М. Кольцова, Успехи в химии и химической технологии, **21**, 1(69), 40-45 (2007).
- 13.Bashiri H, Pourbeiram N., Physical Chemistry Research, **5**, 2, 329-338 (2017). DOI: 10.22036/pcr.2016.57445.1279
- 14.Gemma V., Martínez M., Aracil J., Alfredo E., Industrial & Engineering Chemistry Research, **44**, 5447-5454 (2005). DOI: 10.1021/IE040208J
- 15.Ajeni M., Heath W., Poupart E., IFAC-PapersOnLine, **54**, 312-317 (2021). DOI: 10.1016/j.ifacol.2021.08.260

References

- 1.E.S. Borovinskaya, V.P. Reshetilovskii, Russian Journal of Applied Chemistry, **84**, 6, 1094-1104 (2011). DOI: 10.1134/S107042721106036X
- 2.E.S. Borovinskaya, V.P. Reshetilovsky, Chemical Industry, **85**, 5, 217-248 (2008). DOI: 10.1134/S10704272081203672.
- 3.E.S. Borovinskaya, V.P. Reshetilovsky, Chemical Industry, **55**, 2, 78-84 (2011).
- 4.Ehrfeld W., Hessel V., Löwe H.: Microreactors, New Technology for Modern Chemistry, Weinheim, Germany: Wiley-vch, 2000, 288 pp.
- 5.Hessel V., Hardt S., Löwe H., Chemical Micro Process Engineering, Fundamentals, Modelling and Reactions, Weinheim, Germany: Wiley-vch, 2004, 674 pp.
- 6.Richard R., Thiebaud-Roux S., Laurent P., Chemical Engineering Science, **87**, 258-269 (2013). DOI: 10.1016/j.ces.2012.10.014
- 7.А. Гербст, В.Е. Шудегов, Р.С. Ярулин, Л.В. Наземцев, Нанотехнологии. Экология. Производство, **3**, 16, 78-82 (2012).
- 8.С.В. Колесников, А.М. Салецкий, С.А. Докукин, А.Л. Клавсюк, Математическое Моделирование, **30**, 2, 48-80 (2018).
- 9.Voter A., Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method, Springer, Dordrecht, 2007, **235**, 24 pp. DOI: 10.1007/978-1-4020-5295-8_1
- 10.Hollingsworth S., Dror R., Neuron, **99**, 1129-1143 (2018). DOI: 10.1016/j.neuron.2018.08.011
- 11.Tuckerman M., Martyna G., J. Phys. Chem. B., **104**, 2, 159-178 (2000). DOI: 10.1021/JP992433Y
- 12.А.Л. Колобова, О.С. Кунина, Э.М. Кольцова, Advances in Chemistry and Chemical Technology, **21**, 1(69), 40-45 (2007).
- 13.Bashiri H, Pourbeiram N., Physical Chemistry Research, **5**, 2, 329-338 (2017). DOI: 10.22036/pcr.2016.57445.1279

14. Gemma V., Martínez M., Aracil J., Alfredo E., Industrial & Engineering Chemistry Research, **44**, 5447-5454 (2005). DOI: 10.1021/IE040208J
15. Ajeni M., Heath W., Poupart E., IFAC-PapersOnLine, **54**, 312-317 (2021). DOI: 10.1016/j.ifacol.2021.08.260

© **Н. А. Жулин** – аспирант кафедры Системного анализа и управления (САУ), Санкт-Петербургский государственный технологический институт (СПбГТИ), Санкт-Петербург, Россия, sertur146@gmail.com; **Е. К. Боровинская** – д-р техн. наук, проф., доцент кафедры САУ, СПбГТИ, Ekaterina.Borovinskaya@daad-alumni.de.

© **N. A. Zhulin** – PhD-student of the Department of System Analysis and Management (SAM), St. Petersburg State Technological Institute (SPbSTI), St. Petersburg, Russia, sertur146@gmail.com; **E. K. Borovinskaya** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Associate Professor of the SAM department, SPbSTI, Ekaterina.Borovinskaya@daad-alumni.de.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.12.25.

Дата принятия рукописи в печать – 20.01.26.