

ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛОГОВОЙ ТЕХНИКИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕНОЛОСПИРТОВ

П. А. АНДРИЯНОВ, В. Г. МАРТЫНЕНКО

(Представлена научно-методическим семинаром
химико-технологического факультета)

Достоверность гипотезы [1] о механизме реакции щелочного оксиметилирования фенола с помощью формальдегида может быть проверена путем сравнения экспериментальных данных [2] с результатами исследования кинетики реакции на аналоговой вычислительной машине.

Предполагая, что реакция подчиняется закону действия масс, составим систему кинетических уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= -x_8 \cdot x_1 (k_1 + k_2); \\ \frac{dx_2}{dt} &= x_8 (k_1 x_1 - k_3 x_2); \\ \frac{dx_3}{dt} &= x_8 [k_2 x_1 - x_3 (k_4 + k_5)]; \\ \frac{dx_4}{dt} &= x_8 (k_3 \cdot x_2 + k_4 \cdot x_3 - k_6 \cdot x_4); \\ \frac{dx_5}{dt} &= x_8 (k_5 \cdot x_3 - k_7 \cdot x_5); \\ \frac{dx_6}{dt} &= x_8 (k_6 \cdot x_4 + k_7 \cdot x_5) - 2k_8 \cdot x_6; \\ \frac{dx_7}{dt} &= k_8 \cdot x_6; \\ \frac{dx_8}{dt} &= -x_8 \cdot x_1 (k_1 + k_2) - x_8 (k_3 \cdot x_2 + k_4 \cdot x_3 + \\ &\quad + k_5 \cdot x_3 + k_6 \cdot x_4 + k_7 \cdot x_5) + k_8 \cdot x_6;\end{aligned}\tag{1}$$

при $t=0$; $x_1=x_{10}$; $x_8=x_{80}$; $x_2=x_3=x_4=x_5=x_6=x_7=0$.

Здесь $x_1 \dots x_8$ — соответственно концентрации фенола, пара-оксибензилового спирта, салигенина, 2,4-диметиллолфенола, 2,6-диметиллолфенола; 2, 4, 6-триметиллолфенола; 3, 3', 5, 5'-тетраметиллол, 4, 4'-дигидроксидифенилметана; формальдегида.

$k_1 \dots k_8$ — константы скоростей элементарных стадий реакции, найденные экспериментально [2].

Для решения системы (1) с помощью аналогового устройства необходимо провести несколько подготовительных операций [3]:

1. Составить структурную схему соединения решающих элементов, соответствующую заданным условиям.

2. Выбрать масштабы представления переменных и времени.

3. Рассчитать параметры модели по коэффициентам исходных уравнений и по выбранным значениям масштабов.

4. Определить начальные условия модели в тех физических величинах, которые в АВМ представляют исходные переменные задачи. Блок-схема решения системы (1) на машине МН-7М приведена на рис. 1.

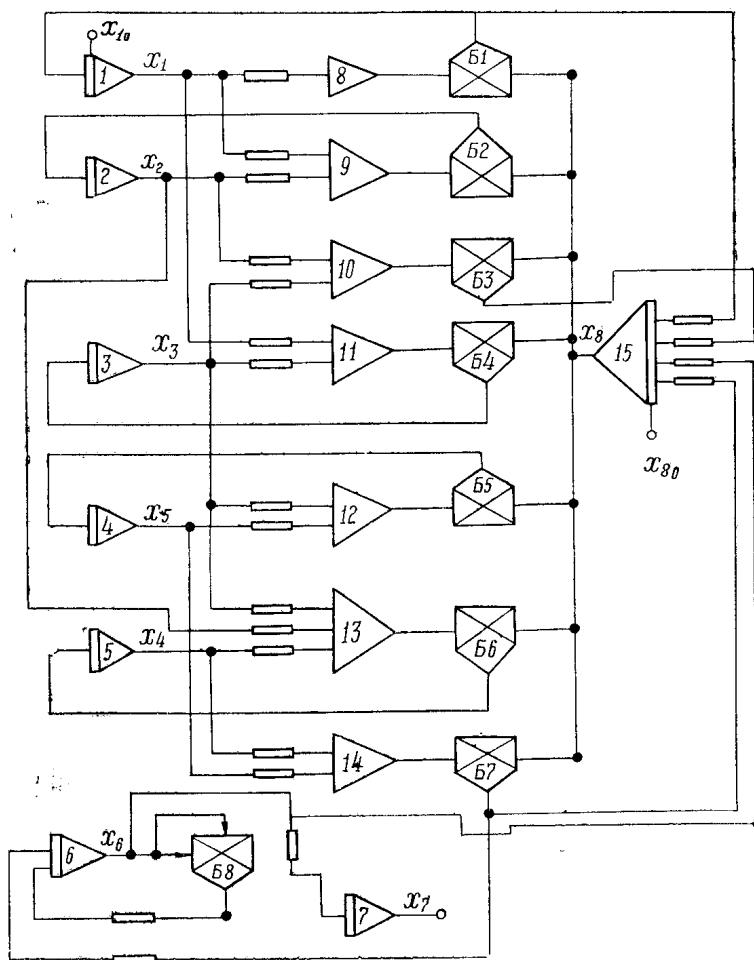


Рис. 1. Схема набора системы уравнения (1) на машине.

Выходными величинами интегрирующих усилителей 1—7, 15 являются концентрации компонентов реакции в любой заданный момент времени. Б1—Б8 блоки перемножения, в которых реализуются нелинейности, имеющиеся в правых частях уравнения системы (1). Усилители 8—14 предназначены для выполнения операции сложения и вычитания переменных. Изменяя начальные условия на 1и 15 усилителях, можно количественно проследить влияние различных соотношений исходных компонентов (формальдегид: фенол) на скорость образования и исчезновения индивидуальных замещенных фенола. В данной работе изучалась кинетика щелочного оксиметилирования фенола при соотношении фенол: формальдегид — едкий натр = 1:3:1; 1:2:1; 1:1:1 и 1:3:0,625 (в молях) и температуре $T = 30^\circ \text{C}$.

На рис. 2 приведены кинетические кривые, позволяющие судить о появлении и исчезновении различных фенолоспиртов во времени. При воспроизведении на модели (рис. 2, а) эксперимента [2] достигнуто удовлетворительное совпадение данных по скоростям элементарных стадий

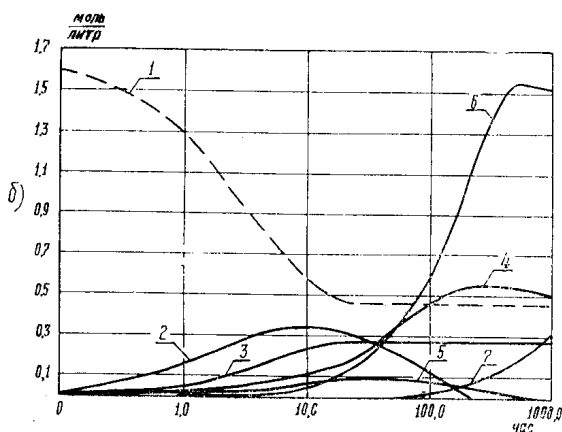
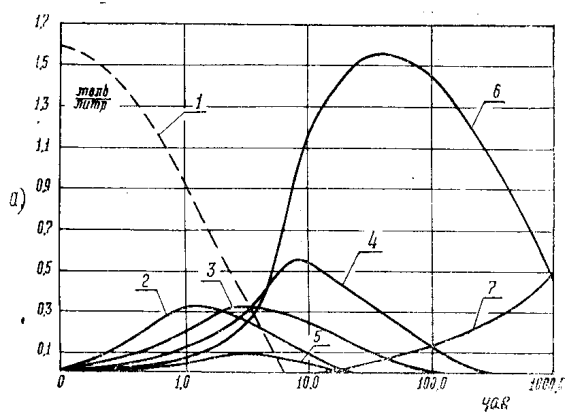


Рис. 2. Зависимость скорости образования фенолоспиртов от длительности реакции при соотношениях исходных компонентов:

а) 1:3:1; б) 1:1:1.

Обозначения соответствуют: 1 — фенолу, 2 — пара-оксибензиловому спирту, 3 — салигенину, 4—2,4-диметилфенолу, 5—2, 6—диметилфенолу, 6—2, 4, 6—триметилфенолу, 7—3, 3', 5, 5'—тетраметилфенолу, 4, 4'—дигидроксибензилметану.

процесса. Погрешность в вычислениях не превышает допустимой для АВМ типа МН-7М, принятой в пределах 7—10% [4].

Изучение кинетики реакции с недостатком формальдегида (рис. 2, б) согласуется с выводами [5] о том, что в таких системах при $T=30^{\circ}\text{C}$ преобладающими компонентами смеси являются одноядерные моно- и дизамещенные фенола.

Выводы

1. При определенном количестве экспериментальных данных по реакции дальнейшее изучение кинетики целесообразно проводить с использованием вычислительной техники.

2. Система кинетических уравнений (1) может служить основой для работы по составлению математического описания процесса получения фенолоспиртов.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Manasse, Ber., 35, 3846, (1902).
2. J. H. Freeman, C. W. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2080—2087, (1954).
3. В. В. Кафаров, В. Бирюков. Ж. физ. химии, 38, № 8, (1964).
4. М. Г. Слинко. Сб. «Моделирование и оптимизация каталитических процессов», Изд-во «Наука», 14, (1965).
5. R. Dijkstra, J. De Jong, M. F. Lammers, Recueil Trav. Chim. 81, 3, 285—296, (1962).