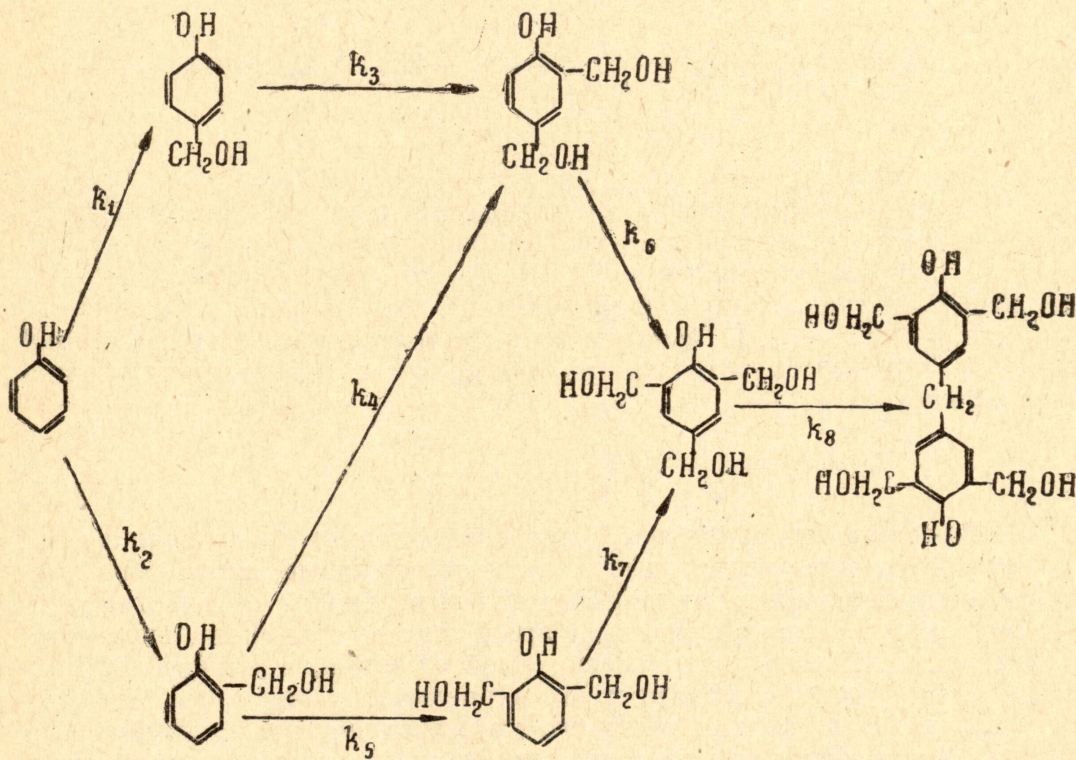


ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ
РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

В. Г. МАРТЫНЕНКО, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В качестве кинетической модели при составлении математического описания процесса получения фенолоспиртов принята схема механизма реакции, предложенная Манассе [1].



Для вывода кинетических уравнений приняты следующие допущения:

1. Все реакций необратимы.

2. Порядок элементарных стадий соответствует стехиометрии, за исключением образования диоксидифенилметана, которое протекает по реакции первого порядка [2].

3. В диапазоне исследуемых концентраций исходных компонентов и температур расходования формальдегида, в результате реакции Канницаро, не происходит.

4. Скорости отдельных стадий пропорциональны концентрации катализатора. С учетом принятых допущений уравнения расходования исходных реагентов и накопления продуктов реакции запишутся:

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

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; параоксибензилового спирта; салигенина; 2,4-диметилфенола; 2,6-диметилфенола; 2, 4, 6-триметилфенола; 3, 3', 5, 5'-тетраметилфенола; 4,4'-диоксидифенилметана; формальдегида. C — концентрация катализатора — едкого натра. $k_1 \dots k_8$ — константы скоростей элементарных стадий реакции, зависимость которых от температуры выражается уравнением Аррениуса;

$$k_i = a_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T}\right); \quad i = 1 \dots 8; \tag{2}$$

где a_i , E_i — предэкспоненциальный множитель и энергии активации i -ой реакции. Предэкспоненциальные и экспоненциальные множители подбирались одновременно при помощи видоизмененного метода градиентов. Этот метод удовлетворительно преодолевает трудности, связанные с наличием «оврагов» у минимизируемой функции, и характеризуется сравнительно быстрой сходимостью в предположении, что функция унимодальна. В отличие от обычного метода градиента, величина шага изменяется в зависимости от соотношения числа успешных и неуспешных шагов в последних трех точках «спуска» [3]. Когда было найдено значение минимума, в области которого сходимость метода значительно уменьшилась, дальнейший поиск констант производился с помощью

«овражного» метода [4], претерпевшего некоторые видоизменения. Модификация включает в себя масштабирование приращений различных параметров в процессе градиентного спуска с тем, чтобы влияние единичного приращения любой из переменных было одинаковым. Таким образом была предпринята попытка придать поверхностям уровней функции сферическую форму — симметричную в направлении любой независимой переменной. Для определения указанных 16-и параметров были отобраны 15 экспериментов по 5 для трех температур: 30, 70 и 80°C [2], [5]. Эксперименты несут значительные погрешности, связанные с тем, что количественный анализ образующихся при реакции фенолоспиртов еще не в достаточной степени отработан. Указанные параметры подбирались из условия минимума суммы квадратов отклонений:

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i^j - x_i^j)^2; \quad N = 15; \quad n = 8; \quad (3)$$

где x_i^j — концентрация i -го компонента в j -ом эксперименте. Черта сверху указывает на принадлежность к экспериментальным данным. Программа минимизации функции σ^2 с помощью «овражного» метода разработана для вычислительной машины «М-20». Значения параметров и минимизируемой функции, найденные с помощью видоизмененного градиентного и «овражного» методов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры	Начальное приближение	Градиентный метод Точка, близкая к оптимуму	«Овражный» метод Точка, близкая к оптимуму
a_1	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$4,56 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$
E_1	20,5	21,35	17,3
a_2	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$5,02 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$
E_2	21,0	20,9	14,3
a_3	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$2,98 \cdot 10^{-4}$
E_3	20,7	21,6	7,2
a_4	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$5,28 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$
E_4	21,0	21,3	6,02
a_5	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
E_5	20,6	21,35	20,9
a_6	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	$7,94 \cdot 10^{-5}$
E_6	20,5	21,0	19,4
a_7	$4,17 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-9}$	$4,17 \cdot 10^{-6}$
E_7	21,0	20,6	23,3
a_8	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$4,11 \cdot 10^{-8}$
E_8	20,5	21,05	21,0
Значения σ^2	2,7871	0,342	0,0238

В результате работы получены ориентировочные значения параметров кинетических уравнений. Выяснилось, что на минимизируемую функцию величина изменения предэкспоненциальных множителей оказывает большее влияние, чем показатель экспоненты. О справедливости кинетической модели можно практически судить проверяя достоверность и постоянство полученных значений E_i . Использовать для такой проверки a_i - довольно затруднительно, так как нет полной уверенности в совершенстве кинетической модели и в необходимой точности экспериментов. Имеются основания считать, что значения предэкспоненциальных множителей несут в себе погрешности, связанные с принятыми допущениями, а именно: скорости реакций имеют более сложную зависимость от концентрации катализатора и реакция имеет дробный порядок по формальдегиду. Значения энергий активации находятся в частичном согласии с литературными данными [5]. Необходимо отметить, что в связи с выявившимся многоэкстремальным характером функции σ^2 , «овражный» метод становится более эффективным с учетом сделанных добавлений. Анализ полученных данных приводит к выводу о необходимости более точной оценки параметров и дальнейшего уточнения принятой модели.

Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории математического моделирования Физико-химического института имени Л. Я. Карпова за любезно представленное описание и инструкцию к градиентному методу с изменениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Manasse, Ber., 35, 3846, 1902.
2. J. H. Freeman, C. W. Lewis. J. Amer. Chem. Soc. 76, 2080—2087, 1954.
3. Г. М. Островский, Ю. М. Волин. Методы оптимизации химических реакторов. Издательство «Химия», М., 1967.
4. И. М. Гельфанд, М. Л. Цетлин. Усп. мат. наук, 17, выпуск 1, 1962.
5. Т. В. Ветошкина. Диссертация, НИИХП, К., 1966.