

Визначення pH середовища проводили з допомогою потенціометра рН-150. Електронні спектри знімали на приладі PERKIN-ELMER 813 VIS-SCAN. Для спектрофотометричних досліджень використовували колориметр КФК-2-УХЛ.

РЕЗЮМЕ

З допомогою спектральних і кінетичних методів вивчено вплив гідроксильної групи в анелюваному ядрі на кислотно-основні властивості сульфонафталиндіазоніїв. Встановлено, що діазогрупа в анелюваному ядрі впливає на кислотність гідроксильної групи найбільше, якщо вона знаходиться в пері-положенні. Показано, що гідроксильна група вступає у різні положення залежно від концентрації розчину 1-діазонафталіну.

РЕЗЮМЕ

С помощью спектральных и кинетических методов изучено влияние гидроксильной группы в анелированном ядре на кислотно-основные свойства сульфонафталиндиазониев. Установлено, что диазогруппа в анелированном ядре влияет на кислотность гидроксильной группы наиболее, если она размещена в периположении. Показано, что гидроксильная группа вступает в разные положения зависимо от концентрации раствора 1-диазонафталина.

SUMMARY

It is studied with the help of spectral and kinetic methods the influence of hydroxyl group in another core onto acid-base characteristics of green sulfonicnaphthalenediazonia. It is established that the diazo-group in another core effects on acidity of hydroxyl group mostly if it is positioned in peri-position. It is demonstrated that at different solution concentrations of diazonaphthalene hydroxyl group comes into different positions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Малеваный А.С., Багал И.Л., Бькова Л.М., Ельцов А.В. Механизм превращения 4-сульфонато-1-нафталиндиазония//Журн. общ. химии. - 1981. - Т.17. - Вып.8. - С.1689-1699.
2. Багал И.Л., Снегирева Л.В., Ельцов А.В. Кислотно-основные свойства солей нафталиндиазония//Журн. орг. химии. -1981. - Т.17. - Вып.8. - С. 1689-1699.
3. Багал И.Л., Лучкевич Е.Р., Ельцов А.В. Превращения, кислотно-основные свойства и реакционная способность солей нитронафталиндиазония//Журн. общ. химии. - 1996. - Т.66. - Вып.1. - С.122-136.
4. I.T. van Lemert. The ionization constants of Phenolic Groups in Hydroxynaphthalenesulphonic acids // Australian Journal of Chemistry/ - 1969. - Vol.22. - №9. - p.1883-1890.
5. Фирц-Давид Г.Э., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. -Издательство, 1957 -360 с.
6. Цоллингер Г. Химия азокрасителей. Пер. с нем. - Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. -363 с

Поступило до редакції 28.11.2006 р.

І.Д. Лучейко

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

УДК 66.023

РОЗРАХУНОК СТАТИЧНИХ ПАРАМЕТРИЧНИХ ЧУТЛИВОСТЕЙ СИСТЕМИ «ПРОТОЧНИЙ РЕАКТОР ІДЕАЛЬНОГО ЗМІШУВАННЯ + РЕАКЦІЯ $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ » ЯК ПЕРЕТВОРЮВАЧА СИГНАЛУ КОНЦЕНТРАЦІЇ

Дана робота є продовженням досліджень [1-7], в яких вивчено нестационарні режими роботи ідеальних проточних реакторів витиснення (PIB) та змішування (PIЗ), трактованих як перетворювачів усякого вхідного сигналу концентрації. Зрозуміло, що властивості довільної системи в динамічних умовах визначуватимуться – у більшій чи меншій мірі – її статичними характеристиками. Зокрема, при гармонічному коливанні концентрації реагенту на вході величини статичних чутливостей суттєво впливають на функціонування розглядуваної системи «PIЗ + реакція» лише при низьких частотах («м'яких» збуреннях), що цілком логічно і повністю обґрунтовано в [3-7].

Проте всі теоретично можливі параметричні чутливості такого перетворювача обчислені не були, за винятком [4] однієї [див. формулу (4) нижче].

Мета роботи – аналітичний розрахунок величин параметричних чутливостей PIЗ неперервної дії у стаціонарному режимі при протіканні, як модельної, простої оборотної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ з довільними стехіометрією та формальною кінетикою.

1. Постановка задачі. Математична модель нестационарного режиму роботи цієї хіміко-технологічної системи – задача Коші для системи диференціальних рівнянь матеріального балансу (при постійній густині реакційної суміші) [4]

$$\begin{cases} d(C_1V)/dt = C_1^{ex}v^{ex} - C_1v - V\Delta w \\ d(C_2V)/dt = -C_2v + V\alpha\Delta w \\ \tau = 0, C_1 = C_1(0), C_2 = C_2(0), \end{cases} \quad (1)$$

де C_1^{ex}, C_1 – концентрації реагенту A_1 на вході та виході, моль/м³; C_2 – концентрація продукту A_2 на виході; v^{ex}, v – відповідні об'ємні швидкості потоку складників, м³/с; V – реакційний об'єм, м³; $\Delta w = k_1C_1^{n_1} - k_2C_2^{n_2}$ – різниця швидкостей реакцій, моль/(м³ · с); τ – час, с.

Тільки за умови незалежності від часу всієї множини параметрів $\{C_1^{ex}, v^{ex} = v, V, k_i, n_i, \alpha\} \notin f(\tau)$ система рівнянь (1) стане алгебричною, а режим – стаціонарним (індекс «0»), тобто цільові концентраційні функції на виході $C_{0i} = C_{0i}(C_{01}^{ex}, \tau_0, k_1, k_2, n_1, n_2, \alpha) = \text{const}$

$$\begin{aligned} k_1\tau_0C_{01}^{n_1} - k_2\tau_0\alpha^{n_2}(C_{01}^{ex} - C_{01})^{n_2} + C_{01} - C_{01}^{ex} &= 0, \\ C_{02} &= \alpha(C_{01}^{ex} - C_{01}), \end{aligned} \quad (2)$$

де $\tau_0 = V_0/v_0$ – номінальний середній час перебування інгредієнтів у реакторі, с.

Таким чином, теоретично мислимі статичні чутливості даного перетворювача відносно одиничних змін вхідного параметра C_{01}^{ex} , єдиного параметра РІЗ τ_0 і параметрів реакції k_i, n_i, α

$$\Pi_{(C_{01}^{ex})i} = \frac{\partial c_{0i}}{\partial C_{01}^{ex}}; \Pi_{(\tau_0)i} = \frac{\partial c_{0i}}{\partial \tau_0}; \Pi_{(k_j)i} = \frac{\partial c_{0i}}{\partial k_j}; \Pi_{(n_j)i} = \frac{\partial c_{0i}}{\partial n_j}; \Pi_{(\alpha)i} = \frac{\partial c_{0i}}{\partial \alpha}, \quad (3)$$

де $c_{0i} = C_{0i}/C_{01}^{ex}$ – безрозмірні концентрації компонентів; $i = 1, 2, j = 1, 2$.

2. Обчислення величин чутливостей. Після диференціювань неявної статичної характеристики (2) та перетворень

$$\Pi_{(C_{01}^{ex})2} = \alpha(1 - \Pi_{(C_{01}^{ex})1}) = \frac{\alpha(a_1 - 1)}{a}. \quad (4)$$

$$\Pi_{(\tau_0)2} = -\alpha\Pi_{(\tau_0)1} = \frac{\alpha x_0}{a\tau_0}, \quad c^{-1}. \quad (5)$$

$$\Pi_{(k_1)2} = -\alpha\Pi_{(k_1)1} = \frac{\alpha c_0(a_1 - 1)}{n_1 k_1 a}, \quad (\text{моль/м}^3)^{n_1-1} \cdot \text{с}. \quad (6)$$

$$\Pi_{(k_2)2} = -\alpha\Pi_{(k_2)1} = -\frac{\alpha x_0(a_2 - 1)}{n_2 k_2 a}, \quad (\text{моль/м}^3)^{n_2-1} \cdot \text{с}. \quad (7)$$

$$\Pi_{(n_1)2} = -\alpha\Pi_{(n_1)1} = \frac{\alpha c_0(a_1 - 1)\ln C_{01}}{n_1 a}. \quad (8)$$

$$\Pi_{(n_2)2} = -\alpha\Pi_{(n_2)1} = -\frac{\alpha x_0(a_2 - 1)\ln C_{02}}{n_2 a}. \quad (9)$$

$$\Pi_{(\alpha)2} = x_0 - \alpha\Pi_{(\alpha)1} = \frac{x_0 a_1}{a}, \quad (10)$$

де $x_0 = 1 - c_0 = 1 - C_{01}/C_{01}^{ex}$ – номінальний ступінь перетворення A_1 ; $a = a_1 + a_2 - 1 = 1 + \partial\Delta w_0/\partial c_0$ – розрахована в роботі [5] сумарна статична чутливість (безрозмірна) системи стосовно зміни вихідної концентрації c_0 реагенту, a_1, a_2 – чутливості підсистем «РІЗ + пряма реакція» та «РІЗ + зворотна» відповідно

$$a_1 = 1 + \frac{n_1 x_0 (1 + \delta_0)}{c_0 \delta_0}; \quad a_2 = 1 + \frac{n_2}{\delta_0}, \quad (11)$$

де $\delta_0 = \gamma C_0^{\alpha_1} (\alpha x_0)^{-\alpha_2} - 1$ – номінальне відносне відхилення швидкості прямої реакції від зворотної,
 $\gamma = \bar{k}_1 / \bar{k}_2 = (k_1 / k_2) (C_{01}^{ex})^{\alpha_1 - \alpha_2}$ – симплекс безрозмірних констант швидкостей.

Як випливає з формул (4)-(11), параметричні чутливості системно взаємозв'язані, що більш ніж очевидно.

У кінці відзначимо завуальованість у спрощеній формі (4)-(11) істинних залежностей величин чутливостей від конкретних параметрів реакції та реактора, що потребує – подібно до [7] – подальших досліджень.

Висновок

Аналітично розраховано статичні параметричні чутливості системи «проточний реактор ідеального змішування + реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ » щодо всіх теоретично допустимих змін параметрів реакції й апарата. Доведено системну взаємозалежність між величинами чутливостей.

РЕЗЮМЕ

Аналітично розраховані теоретично можливі статичні параметричні чутливості системи «проточний реактор ідеального змішування + реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ » щодо змін концентрації реагенту на вході, середнього часу перебування інгредієнтів в апараті, констант швидкостей, порядків і стехіометричного коефіцієнта реакції.

РЕЗЮМЕ

Аналитически рассчитаны теоретически возможные статические параметрические чувствительности системы «проточный реактор идеального смешения + реакция $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ » относительно изменений концентрации реагента на входе, среднего времени пребывания ингредиентов в аппарате, констант скоростей, порядков и стехиометрического коэффициента реакции.

SUMMARY

Static parametric sensitivities of system “perfect-mixing continuous reactor + reaction $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ ” relatively of variations of inlet concentration, of average dwell time ingredients in apparatus, of constants of reaction velocities, of its reaction orders and stoichiometric coefficient is analytically proved.

ЛІТЕРАТУРА

1. І. Лучейко, М. Ямко. Стійкість стаціонарного режиму реактора ідеального витиснення при збуренні концентрації реагенту на вході // Матер. 8-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя. Тези доп. - Тернопіль, 2004. - С. 123.
2. Лучейко І.Д., Ямко М.П. Малі збурення концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (реакція $\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2$). // Наук. записки Тернопільського національного педагогічного у-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. - 2005. - N 9. - С. 57-65.
3. І. Лучейко, М. Ямко. «Резонанс фаз» у проточному реакторі ідеального змішування при гармонічному коливанні початкової концентрації реагенту. // Матер. 10-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя. Тези доп. - Тернопіль, 2006. - С. 179.
4. І. Лучейко. Хімічний реактор як перетворювач сигналу концентрації. // Матер. 10-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя. Тези доп. - Тернопіль, 2006. - С. 180.
5. Лучейко І.Д. Перехідний процес в системі проточний реактор ідеального змішування - реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ при гармонічному збуренні концентрації A_1 на вході. // Наук. записки Тернопільського національного педагогічного у-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. - 2006. - N 10. - С. 53-58.
6. І. Лучейко, М. Ямко, Я. Гумницький. Частотні характеристики проточного реактора ідеального змішування при малих збуреннях концентрації реагенту (реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$). // Вісник Тернопільського державного технічного у-ту. - 2006. - N 3. - С. 195-204.
7. І. Лучейко, М. Ямко, В. Гетманюк. Особливості перехідного режиму роботи проточного реактора ідеального змішування при гармонічному збуренні концентрації реагенту у випадку оборотної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$. // Вісник Тернопільського державного технічного у-ту. - 2007. - N 1.

Поступило до редакції 18.03.2007 р.