

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

«Химия и технология продуктов основного органического и
нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему Моделирование процессов получения поликонденсационных смол
на основе формальдегида

Студент

П.А. Глухов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

Г.И. Остапенко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

программы

« ____ » _____ 2019г.

Допустить к защите

Заведующий

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

кафедрой

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор	8
1.1 Математическое моделирование химико-технологических систем.	8
1.2 Моделирование систем непрерывного действия.....	17
1.3 Моделирование систем периодического действия.....	19
1.3.1 Сети Петри.....	19
1.3.2 Логико-динамическая модель.....	29
1.3.3 Система имитационно-аналитического моделирования	31
1.4 Механизм реакции поликонденсации.....	34
1.4.1 Общие особенности реакции поликонденсации.....	34
1.4.2 Механизм и кинетика взаимодействия формальдегида с карбамидом	36
1.4.3 Механизм и кинетика взаимодействия формальдегида с резорцином.....	43
1.4.4 Механизм и кинетика взаимодействия формальдегида с фенолом.....	46
2. Краткий обзор ранее проведенных исследований.....	55
2.1 Получение и исследование карбамидоформальдегидных смол ..	55
2.2 Получение и исследование фенолоформальдегидных смол	56
3. Результаты и их обсуждение.....	58
3.1 Кинетические закономерности синтеза формальдегидных смол	58
3.1.1 Кинетические закономерности синтеза карбамидоформальдегидных смол.	58
3.1.2 Кинетические характеристики синтеза резорцинформальдегидных смол.	61
3.1.3 Кинетические характеристики синтеза фенолоформальдегидных смол.....	64

3.3 Кинетические характеристики синтеза модифицированных фенолоформальдегидных смол.....	66
3.4 Математическое моделирование получения формальдегидных смол.....	66
4. Расчётная часть.....	70
4.1 Глубина превращения и псевдо концентрация.....	70
4.2 Моделирование кинетики химических реакций реакции.....	72
5. Экспериментальная часть.....	76
5.1 Описание лабораторной установки получения смол.....	76
5.2 Синтез карбамидоформальдегидных смол.....	77
5.3 Синтез резорцинформальдегидной смолы.....	78
5.4. Синтез фенолоформальдегидных смол.....	80
5.5 Синтез модифицированных фенолоформальдегидных смол.....	80
5.5.2 Первая серия синтезов смол с модифицирующими добавками.....	82
5.5.3. Вторая серия синтезов смол с модифицирующими добавками.....	84
5.6 Методы испытаний характеристик резорцинформальдегидных смол.....	89
5.6.1 Определение внешнего вида смолы.....	89
5.6.2 Определение концентрации водородных ионов (рН).....	89
5.6.3 Определение условной вязкости смолы.....	89
5.6.4 Определение массовой доли сухого остатка.....	90
5.6.5 Определение плотности.....	90
Заключение.....	91
Список используемых источников.....	92

Перечень условных обозначений

μ_4 – вязкость условная

n_D – показатель преломления

ХТС – химико-технологическая система

ХТП – химико-технологический процесс

м. ч. – массовые части

d_{20} – плотность, г/см³.

pH – водородный показатель

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование является важным практическим инструментом в науке и технике. Формулировка математических моделей в химии как математических задач была неотъемлемой частью развития химической технологии.

В системах периодического действия основным элементом является стадия технологического процесса, под которой подразумевается образование нового продукта или существенное изменение физико-химических свойств основного сырья. Стадию технологического процесса образует упорядоченная последовательность элементарных технологических операций, или по-другому процессов, которые протекают в соответствии с определенным, неизменным в течение операции законом, хотя параметры этого состояния изменяются во времени.

В данной работе рассмотрено получение поликонденсационных полимеров на основе формальдегида – карбамидоформальдегидной, резорцинформальдегидной и фенолоформальдегидной смолы, изучены их основные кинетические закономерности и предложены математические логико-динамические модели их получения.

Цель и задачи исследования.

Цель работы – разработать модели процессов получения поликонденсационных смол на основе формальдегида.

Для выполнения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

1. Провести литературный обзор по выбранной тематике исследования.
2. Синтезировать рассматриваемый ряд смол.
3. Определить зависимости основных характеристик данных смол от продолжительности синтеза.
4. Определить основные кинетические закономерности синтеза смол.

5. Вывести математические модели технологической стадии синтеза смол в виде интегральных кинетических уравнений.

6. Предложить общую математическую модель для каждого исследуемого вида поликонденсационных смол на основе формальдегида.

Объект и предмет исследования.

В соответствии с поставленной целью объектом исследования являются поликонденсационные смолы на основе формальдегида. Предметом исследования является способ моделирование математических моделей их получения.

Новизна исследований.

Впервые проанализированы кинетические закономерности синтеза смол с использованием практических данных о вязкостных характеристиках получаемых продуктов.

Предложены логико-динамические модели получения поликонденсационных смол на основе формальдегида.

Теоретическая, научная, практическая значимость полученных результатов.

Проанализированы кинетические закономерности синтеза смол с использованием практических данных о вязкостных характеристиках получаемых продуктов.

Предложены логико-динамические модели получения поликонденсационных смол на основе формальдегида.

Научная обоснованность и достоверность

Научная обоснованность результатов обеспечены тщательным контролем условий проведения эксперимента, использованием современных общеизвестных физико-химических методов анализа и выбором известных промышленно реализуемых рецептур формальдегидных смол.

Основные положения работы, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие результаты.

- зависимость основных параметров синтеза поликонденсационных смол различных типов на основе формальдегида от условий проведения и продолжительности процесса;

- основные кинетические закономерности синтеза поликонденсационных смол на основе формальдегида;

- логико-динамические модели получения карбамидо-формальдегидной, резорцинформальдегидной, фенолформальдегидной смолы.

Апробация результатов исследования

Основные результаты диссертационной работы представлялись на XLVIII международной конференции "Развитие науки в XXI веке" г. Харьков, 2019 год

Опубликованность результатов исследования

По результатам работы опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах.

Мартынов С.Б., Глухов П.А. Синтез резорцинформальдегидной смолы с применением микроволнового излучения. «Знание», №6 (70), 2019 г.

Гнедков М.В., Глухов П.А. Разработка способов получения модифицированных фенолформальдегидных смол. г. Москва: сборник со статьями (уровень стандарта, академический уровень). – М.: Международная исследовательская организация "Cognitio", 2019. – 60с. ISSN: 5647 - 2412

Объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемых источников.

Работа изложена на 96 страниц, содержит 84 схемы, 23 рисунка, 19 таблиц, библиографию из 50 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В начале данной главы позволю себе отступление с целью преодоления «четвертой стены» и посоветую всем читателям данной работы, кого впоследствии заинтересуют вопросы математического моделирования в химии учебное пособие [1] за авторством Макарова В.В., в которой в доступной форме изложены теоретические основы и практические приемы формирования математических моделей химико-технологических систем.

1.1 Математическое моделирование химико-технологических систем.

Математическое моделирование является важным практическим инструментом в науке и технике. Формулировка вопросов о наблюдаемом явлении как о математических задачах была мотивацией и неотъемлемой частью развития математики с самого начала.

Использование математики как очень эффективного инструмента в решении научных проблем приобрело заметное значение в последние 50 лет, главным образом из-за быстрого развития компьютерных технологий. Вычислительная мощность особенно важна при моделировании систем химической инженерии, поскольку физические и химические законы, регулирующие эти процессы, сложны. Помимо передачи тепла, массы и импульса, эти процессы могут также включать химические реакции, тепло реакции, адсорбцию, десорбцию, фазовые переходы, многофазный поток и т. д. Это делает моделирование сложным, но в тоже время необходимым решением для понимания сложных взаимодействий [2].

Все модели являются абстракциями реальных систем и процессов, т.е. имеют определенное отклонение от истины. Тем не менее, они служат инструментами для инженеров и ученых к пониманию важных систем и процессов, путем использования математических уравнений. В контексте химической инженерии, математическое моделирование является необходимым условием для:

- проектирования и масштабирования;

- контроля над процессом;
- оптимизации;
- оценки / планирования экспериментов;
- устранения неисправностей и диагностики;
- определения величин, которые нельзя измерить напрямую;
- симуляции вместо дорогостоящих экспериментов в исследовательской лаборатории;
- технико-экономического обоснования для определения возможностей технологии или процесса до момента создания прототипа оборудования или устройства [2].

В учебной литературе модели часто представлены в их окончательной, аккуратной и элегантной форме. В действительности существует много шагов, вариантов и итеративных процессов, которые проходит исследователь, чтобы достичь удовлетворительной модели. Каждый шаг в процессе моделирования требует понимания различных концепций и методов, смешанных с сочетанием критического и творческого мышления, интуиции и предвидения и принятия решений. Построение модели включает в себя различные этапы, как показано на рисунке 1.1. Развитие модели - это итерационный процесс формулирования, проверки и уточнения гипотез [2].

Шаг 1: Определение проблемы.

Первый шаг в разработке математической модели - определить проблему. Это включает в себя постановку четких целей моделирования, включая различные элементы, которые относятся к проблеме и ее решению.

Здесь следует рассмотреть следующие вопросы о том, какова цель (то есть, на какие вопросы должна уметь отвечать модель) и какая степень точности требуется.

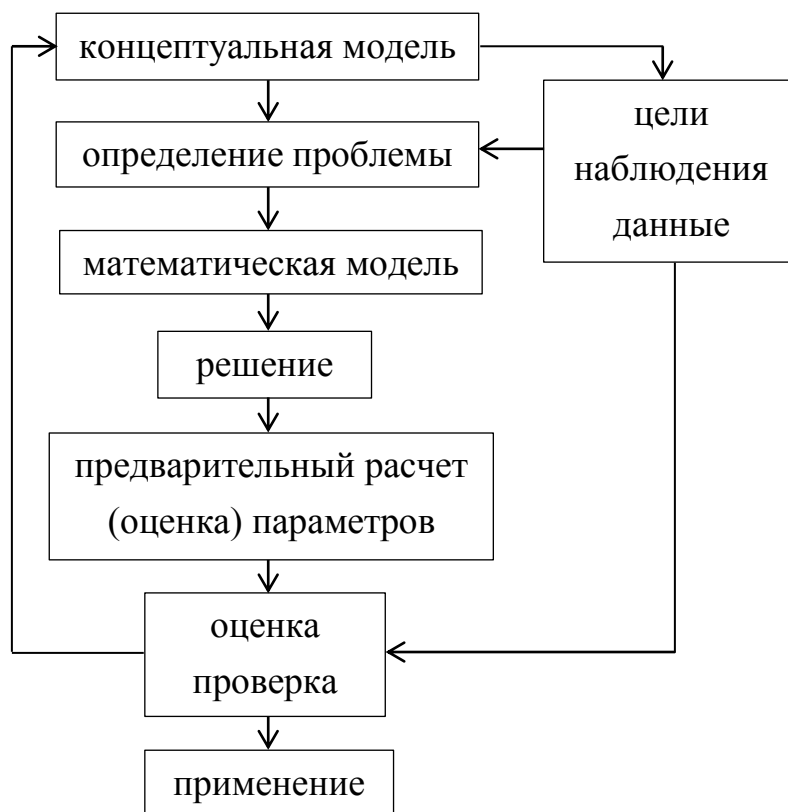


Рисунок 1.1. Различные шаги в разработке модели.

Шаг 2: Формулирование концептуальной модели.

При разработке концептуальной модели необходимо принять решение о том, какую гипотезу и какие предположения использовать. Первая задача - собрать данные и опыт по предмету, который будет моделироваться. Основные проблемы заключаются в определении основных механизмов и руководящих физических / химических принципов проблемы. Разработка концептуальной модели предполагает идеализацию, но всегда необходимо искать компромисс между общностью (охватом) и точностью модели [2].

Шаг 3: Формулирование математической модели

Каждый важный количественный параметр представлен подходящим математическим объектом, например, переменная, функция, график и т. д.

Параметры представляют физические величины, которые характеризуют систему и модель, такие как плотность, теплопроводность, вязкость, константы скорости реакции или энергии активации. Параметры не обязательно являются константами и могут быть описаны как функции

зависимых (или независимых) переменных, например, теплоемкость $c_p(T)$ и плотность $\rho(p, T)$. На данном шаге необходимо осветить такие вопросы, как существуют ли ограничения на возможные значения переменной (например, концентрации всегда положительны) или какие граничные условия, т.е. отношения, действительные на границах системы, подходят для использования или какие начальные условия существуют.

Каждое отношение переменных представлено уравнением, неравенством или другим подходящим математическим отношением.

Шаг 4: Решение математической задачи

Проверяем достоверность отдельных математических отношений и выясняем, являются ли эти отношения взаимно согласованными.

Рассмотрим аналитическое и численное решение. Аналитические решения возможны только для особых ситуаций; по сути, проблема должна быть линейной. Чаще всего численное решение является единственным вариантом. При сложности численного решения применяют параллельные компьютерные кластеры [2].

Далее проверяем правильность математического решения. Этот шаг включает проверку вашего решения по ранее известным результатам (аналитическим / численным), упрощенным ограничивающим случаям и т.д.

Шаг 5: Оценка параметров

Параметры системы должны быть оценены и использованы в модели. Некоторые параметры могут быть получены независимо от математической модели. Они могут иметь базовый характер, такой как гравитационная постоянная, или возможно определить их с помощью независимых измерений, таких как, например, данные о растворимости из отдельных экспериментов по растворимости. Однако, как правило, невозможно оценить все параметры из конкретных экспериментов, и многие из них должны быть оценены путем взятия результатов из целой (или аналогичной системы), а затем с использованием методов определения параметров определить, какой

набор значений параметров делает модель наилучшим образом подходящей для экспериментальных результатов. Например, сложная реакция может включать десять или более кинетических констант. Эти константы могут быть оценены путем подгонки модели к результатам лабораторного реактора. Как только значения параметров определены, они могут быть включены в модель реактора промышленного масштаба [2].

Шаг 6: Оценка / проверка

Ключевым шагом в математическом моделировании является экспериментальная проверка. В идеале валидация должна проводиться с использованием независимых экспериментальных результатов, т.е. не того набора, который используется для моделирования. Во время процедуры проверки может случиться так, что модель все еще имеет некоторые недостатки. В этом случае мы должны «модерировать» модель и в конечном итоге изменить ее. При оценке модели важен анализ чувствительности, то есть изменение выходных данных модели из-за неопределенности в значениях параметров. Существуют определенные характеристики, которые модели имеют в различной степени и которые имеют отношение к вопросу о том, насколько они хороши:

- точность (корректен ли вывод модели?);
- описательный реализм (т.е. основанный на правильных предположениях);
- точность (являются ли предсказания в форме неопределенных чисел?);
- надежность (т.е. относительно невосприимчива к ошибкам во входных данных);
- общность (применимо к широкому кругу ситуаций);
- плодотворность (модель считается плодотворной, если ее выводы полезны или если она вдохновляет на разработку других хороших моделей).

Шаг 7: Интерпретация / применение

Затем проверенная модель готова для использования в одной или нескольких целях, как описано ранее, например, чтобы улучшить наше понимание, делать прогнозы и предоставлять информацию о том, как контролировать процесс [2].

Далее перейдем к вопросам моделирования химико-технологической системы.

Химико-технологическая система (ХТС) – это совокупность взаимодействующего технологического и информационно-управляющего оборудования для производства химической продукции. Химико-технологические системы – это сложные технические объекты, основным методом исследования которых является математическое моделирование [1].

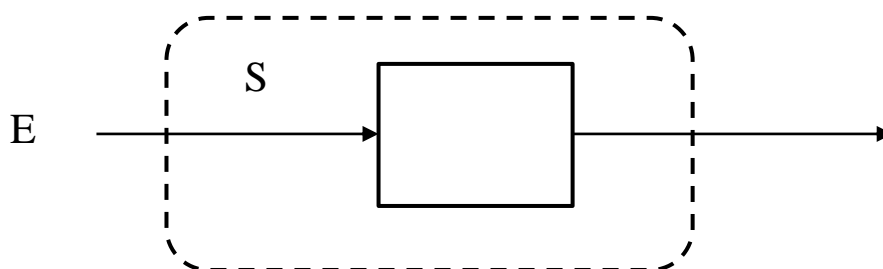


Рисунок 1.2 Графическое представление ХТС

На рисунке 1.2 рассмотрена общая графическая интерпретация химико-технологической системы. Внешняя среда E воздействует на систему S так называемыми входными переменными или внешними входами $X(t)$. Система воздействует на среду выходными переменными $Y(t)$. Систему характеризуют переменные состояния $Z(t)$. ХТС образована множеством составляющих её подсистем и имеет иерархическую структуру. Подсистемы нижнего уровня называются элементами. Подсистемами или элементами в зависимости от целей исследования могут быть отдельные технологические аппараты или их комплексы.

Моделирование – это метод научного исследования, состоящий в получении и обработке информации об изучаемых объектах на основе изучения других объектов, замещающих интересующие нас объекты на

некоторых этапах познания. Эти объекты называются моделями, а исходные объекты называются оригиналами.

Между элементами и подсистемами происходят материальные, энергетические и информационные взаимодействия, состоящие соответственно в обмене веществом, энергией и информацией. Таким образом, система – это всегда сложный объект, состоящий из отдельных частей, связанных между собой. Любая ХТС обладает практически бесконечным числом свойств. Для её изучения следует выбирать только те свойства, которые необходимы для поставленной цели исследования, каждому из которых сопоставлена определенная переменная [1].

Математическое моделирование химико-технологических систем помимо общего принципиального подхода имеет принципиальную классификацию по типу временной шкалы, а именно моделирование непрерывных процессов, реализующихся в крупнотоннажных производствах [3, 4], и моделирование дискретных или периодических процессов, реализуемых при производстве продукции не столь больших объемов [5].

В системах непрерывного действия состояния ХТС могут изменяться только в непрерывном времени. Для систем периодического действия одни переменные изменяются непрерывно, другие дискретно.

Каждая из категорий систем имеет разный практический подход к моделированию и заслуживает отдельного внимания. Однако, ввиду того, что объекты данного исследования относятся к дискретным процессам, то последним будет уделено больше внимания в диссертационном исследовании.

Стратегии для упрощения математические модели

Математическая модель никогда не может дать точного описания реального мира, и основная концепция во всем инженерном моделировании такова: «Все модели ошибочны - некоторые модели полезны». Изменение или упрощение моделей не вмешивается в истину. Вам всегда разрешено менять модели, если результаты находятся в допустимых пределах. Задача

моделирования определяет необходимую точность. Точность зависит от поставленной цели моделирования, например, ограничено ли концептуальное исследование оценками порядка величин, либо это проектное моделирование, при котором добавляется 10–25% к требуемому параметру, чтобы учесть неточности в моделях и будущий рост производства, либо это научная исследовательская работа, которая публикуется с максимально точным моделированием.

Моделирование может содержать как ошибки, так и неопределенности. Ошибка определяется как распознаваемый недостаток, который не связан с недостатком знаний, а неопределенность является потенциальным недостатком, связанным с недостатком знаний. Все моделирования должны быть проверены и проверены, чтобы избежать ошибок и неопределенностей. Валидация и проверка являются двумя важными понятиями при работе с ошибками и неопределенностями. Валидация означает, что модель правильно описывает реальный мир, а верификация - это процедура, гарантирующая правильное решение модели.

Причин неудовлетворительных результатов моделирования много:

- ошибки в постановке проблемы;
- неточные модели;
- неточные данные о физических свойствах;
- численные ошибки из-за выбора численных методов;
- отсутствие конвергенции (приближения) при моделировании.

Многие модели в химической технологии получены из четырех основных уравнений баланса:

1) Материальный баланс

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla C_A = \nabla \cdot D_A \nabla C_A - R_A \quad (1)$$

2) Тепловой баланс

$$\rho c_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right] = \nabla \cdot k \nabla T + Q \quad (2)$$

3) Баланс импульса

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right] = \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{G} - \nabla p \quad (3)$$

4) Уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\nabla(\rho \mathbf{v})] \quad (4)$$

Существуют общие программы, которые могут решить эти уравнения для простых систем, например, вычислительная динамика потока жидкости. Однако уравнения могут легко стать очень сложными, если они включают жесткие нелинейные уравнения и сложную геометрию, которые требуют структурированного подхода.

Уравнения (1) – (4) описывают многие системы в химическом машиностроении. Но уравнения не содержат истинной природы реального мира; это просто удобные математические приближения наших моделей реального мира. Эти сложные математические модели во многих случаях трудно решить. Очень хорошая рабочая станция необходима для решения трехмерных потоков в реакторе с экзотермическим эффектом.

химическая реакция. Если мы хотим решить уравнения для гетерогенной системы, необходим компьютерный кластер, который может дать решение в течение разумного времени. Все же во многих случаях уравнения могут быть уменьшены, не теряя слишком много точности. В некоторых случаях может быть достигнута даже лучшая числовая точность. Следующий список охватывает некоторые из наиболее часто используемых методов для сокращения вычислительных усилий для решения математических уравнений [2].

1.2 Моделирование систем непрерывного действия

Системы непрерывного действия имеют самое большое распространение в химической промышленности, потому что любая химико-технологическая система непрерывного действия чаще будет находиться в стационарном режиме и, соответственно, будет более управляемая, и, чем система периодического действия. Однако, в последнее десятилетие системы непрерывного потока для химического синтеза приобретают все большее значение в фармацевтической и тонкой химической промышленности [6].

Непрерывные процессы осуществляются одновременно в разных аппаратах. Степень непрерывности процесса определяется отношением $\tau / \Delta\tau$, где τ – время, необходимое для завершения всех стадий от момента начала загрузки сырья до момента окончания выгрузки продуктов; $\Delta\tau$ – время от начала загрузки сырья для получения некоторой партии k продукта до момента начала загрузки сырья для получения его следующей партии, называемой периодом процесса. Для непрерывных процессов $\Delta\tau \rightarrow 0$ и $\tau / \Delta\tau \rightarrow \infty$, а для периодических процессов $\Delta\tau > 0$ и $\tau / \Delta\tau < 1$. Теоретически возможны следующие режимы работы химико-технологических систем:

- статистический, в котором значения переменных состояний и входных переменных не изменяются во времени;
- динамический стационарный, характеризующийся постоянством переменных состояний и изменяющимися во времени входными воздействиями;
- динамический нестационарный, вызванный изменениями как входных переменных, так и переменных состояний.

Для непрерывных ХТС нормальным режимом работы является статический режим. Отклонения от статистического режима имеют место только при пуске и остановке системы или в аварийных ситуациях [1].

Структура химико-технологических систем непрерывного действия, принимаемая как совокупность материальных связей технологических

аппаратов, статична и не подвержена каким-либо изменениям в течение времени работы.

Математические модели технологических аппаратов представлены системами уравнений баланса субстанции (обычно массы и энергии) и уравнений связи между переменными состояния, выражающих фундаментальные физико-химические законы. Таким образом математическая модель образована двумя подсистемами уравнений – балансов субстанций и физико-химических законов [1]. Структуру модели M_S химико-технологических систем непрерывного действия можно представить в виде множества моделей $M_{A1}, M_{A2}, \dots, M_{Ai}, \dots, M_{An}$ образующих её аппаратов и координирующей модели M_k , моделирующей аппаратную структуру ХТС и объединяющей модели аппаратов в модели системы, как показано на рисунке 1.3.

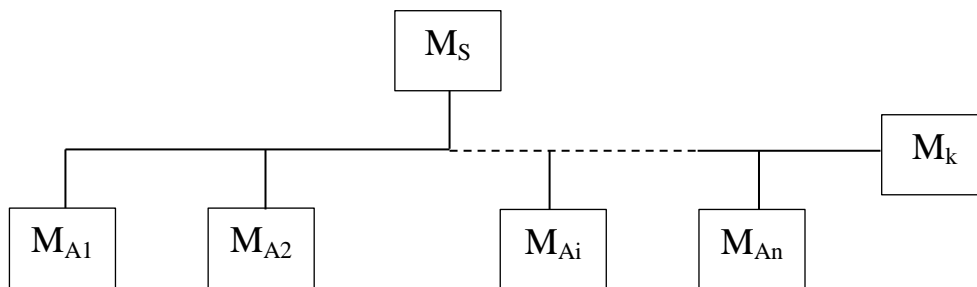


Рисунок 1.3. Структура математической модели ХТС непрерывного действия.

В символической форме можно изобразить эту модель следующим образом:

$$\begin{aligned} M_{Ai}: \varphi_{Ai}(\bar{X}_i, \bar{Y}_i, \bar{Z}_i) \\ M_k: \bar{X}_i - \bar{Y}_i = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Например:

$$M_{A1}: \begin{aligned} v_{11}^{BX} c_{A11}^{BX} - v_{11} c_{A11} - r_1 V_1 = 0 \\ r_1 - k_1 c_{A11} = 0 \end{aligned}, \quad (6)$$

Где V_1 – объем реактора, r_1 – скорость реакции, k_1 – константа скорости реакции.

Первое уравнение системы (6) выражает материальный баланс реактора идеального смешения, второе – закон действующих масс, связывающий скорость химической реакции с концентрацией реагента А [1].

1.3 Моделирование систем периодического действия

В системах периодического действия основным элементом является стадия технологического процесса, под которой подразумевается образование нового продукта или существенное изменение физико-химических свойств основного сырья [1]. Стадию технологического процесса образует упорядоченная последовательность элементарных технологических операций, или по-другому процессов, которые протекают в соответствии с определенным, неизменным в течение операции законом, хотя параметры этого состояния изменяются во времени. Приведем два примера. Первый – загрузка реагентов, при котором изменяется высота загрузки реактора до определенного уровня. Второй пример – собственно химическая реакция, протекающая с изменением концентрации веществ также до определенного значения.

1.3.1 Сети Петри

Общепризнанным математическим аппаратом для моделирования динамических дискретных систем, к которым относится химико-технологическая система периодического действия, является Сети Петри.

Сети Петри математический аппарат для моделирования динамических дискретных систем.

Сети Петри были введены в 1962 году доктором Карлом Адамом Петри (Petri 1962). Сети Петри являются мощным формализмом моделирования в компьютерных науках, системной инженерии и многих других дисциплинах. Сети Петри объединяют четко определенную математическую теорию с графическим представлением о динамическом поведении систем. Теоретический аспект сетей Петри позволяет точно моделировать и

анализировать поведение системы, а графическое представление сетей Петри позволяет визуализировать смоделированные изменения состояния системы. Эта комбинация является основной причиной большого успеха сетей Петри. Следовательно, сети Петри использовались для моделирования различных типов динамических систем, управляемых событиями, таких как компьютерные сети [8], системы связи [9], производственные предприятия [10], системы управления и контроля [11], вычисления в реальном времени системы [12, 13], логистические сети [14] и рабочие процессы [12, 13]. Этот широкий спектр применений сопровождается широким спектром различных аспектов, которые рассматриваются при исследовании сетей Петри.

Сеть Петри - это особый вид двудольных ориентированных графов, заполненных тремя типами объектов. Эти объекты являются местами, переходами и направленными дугами. Направленные дуги соединяют места с переходами или переходами к местам. В своей простейшей форме сеть Петри может быть представлена переходом вместе с местом ввода и местом вывода. Эта элементарная сеть может использоваться для представления различных аспектов моделируемых систем. Например, переход и его место ввода и место вывода могут использоваться для представления события обработки данных, его входных данных и выходных данных, соответственно, в системе обработки данных. Чтобы исследовать динамическое поведение моделируемой системы сети Петри с точки зрения ее состояний и изменений состояний, каждое место может потенциально содержать ни одного, или положительное число токенов (правил перехода). Токены являются примитивной концепцией для сетей Петри в дополнение к местам и переходам. Наличие или отсутствие токена в каком-либо месте может указывать, например, является ли условие, связанное с этим местом, истинным или ложным [17].

Сеть Петри формально определяется как пятизначный граф [17]

$$N = (P, T, I, O, M_0) \quad (7),$$

где

$$1) P = \{p_1, p_2, \dots, p_m\} \quad (8)$$

P – это конечный набор позиций

$$2) T = \{t_1, t_2, \dots, t_n\} \quad (9)$$

T – является конечным набором переходов, при этом

$$P \cup T \neq \emptyset, \text{ and } P \cap T = \emptyset; \quad (10)$$

$$3) I: P \times T \rightarrow N \quad (11)$$

I – является входной функцией, которая определяет направленные дуги от мест к переходам, где N - множество неотрицательных целых чисел;

$$4) O: T \times P \rightarrow N \quad (12)$$

O – является функцией вывода, которая определяет направленные дуги от переходов к местам

$$5) M_0: P \rightarrow N \quad (13)$$

M_0 – это начальная маркировка

Процесс маркировки в сетях Петри – это присвоение токенов (правил переходов) местам сети Петри. Токены находятся в местах сети Петри.

Количество и расположение токенов может измениться во время исполнения сети Петри. Токены используются для определения выполнения сети Петри.

Большая часть теоретических работ по сетям Петри основана на формальном определении структур сетей Петри. Однако графическое представление структуры сети Петри гораздо более полезно для иллюстрации концепций теории сетей Петри. Граф сети Петри - это структура сети Петри в виде двудольного ориентированного мультиграфа. В соответствии с определением сетей Петри граф сети Петри имеет два типа узлов. Круг представляет собой место (позицию); полоса или поле представляет переход. Направленные дуги (стрелки) соединяют места и переходы, причем некоторые дуги направлены от мест к переходам, а другие дуги направлены от переходов к местам. Дуга, направленная от места p_j к переходу t_i , определяет p_j как входное место t_i , обозначенное $I(t_i, p_j) = 1$. Дуга, направленная от перехода t_i к месту p_j , определяет p_j как выходное место для t_i , обозначаемый $O(t_i, p_j) = 1$. Если $I(t_i, p_j) = k$ (или $O(t_i, p_j) = k$), то

существуют k направленных (параллельных) дуг, соединяющих место p_j с переходом t_i (или соединяющий переход t_i для размещения p_j). Обычно в графическом представлении параллельные дуги, соединяющие место (переход) с переходом (место), представлены одной направленной дугой, обозначенной ее кратностью или весом k . Круг, содержащий точку, представляет собой место, содержащее токен (переход) [18].

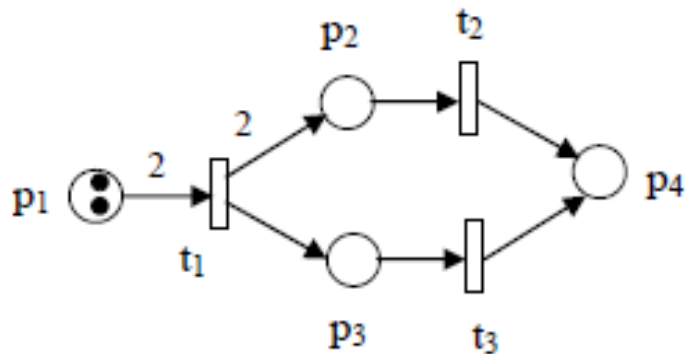


Рисунок 1.4 Простая сеть Петри

На рисунке 1 показана простая сеть Петри. В этой сети Петри мы имеем

$$\begin{aligned}
 P &= \{p_1, p_2, p_3, p_4\}; \\
 T &= \{t_1, t_2, t_3\}; \\
 I(t_1, p_1) &= 2, I(t_1, p_i) = 0 \text{ for } i = 2, 3, 4; \\
 I(t_2, p_2) &= 1, I(t_2, p_i) = 0 \text{ for } i = 1, 3, 4; \\
 I(t_3, p_3) &= 1, I(t_3, p_i) = 0 \text{ for } i = 1, 2, 4; \\
 O(t_1, p_2) &= 2, O(t_1, p_3) = 1, O(t_1, p_i) = 0 \text{ for } i = 1, 4; \\
 O(t_2, p_4) &= 1, O(t_2, p_i) = 0 \text{ for } i = 1, 2, 3; \\
 O(t_3, p_4) &= 1, O(t_3, p_i) = 0 \text{ for } i = 1, 2, 3; \\
 M_0 &= (2 \ 0 \ 0 \ 0)^T.
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

Далее рассмотрим возможности систем Петри для дискретных процессов.

Типичные характеристики, демонстрируемые действиями в динамической системе, управляемой событиями, такой как параллелизм,

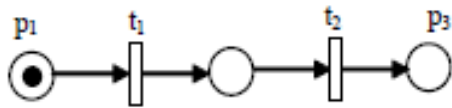
принятие решений, синхронизация и приоритеты, могут эффективно моделироваться сетями Петри.

1. Последовательная схема. На рисунке 1.5(а) переход t_2 может срабатывать только после срабатывания t_1 . Это налагает ограничение приоритета « t_2 после t_1 ». Такие ограничения приоритета типичны для выполнения частей в динамической системе. Кроме того, эта сетчатая конструкция Петри моделирует причинно-следственную связь между действиями.

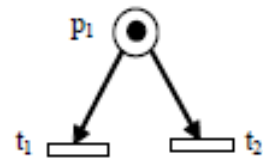
2. Конфликтная схема. Переходы t_1 и t_2 находятся в конфликте на рисунке 1.5(б). Оба включены, но запуск любого перехода приводит к отключению другого перехода. Такая ситуация возникает, например, когда машина должна выбирать из типов деталей, или деталь должна выбирать из нескольких машин. Получающийся в результате конфликт может быть разрешен чисто недетерминированным способом или вероятностным способом, назначая соответствующие вероятности конфликтующим переходам.

3. Параллельная схема. На рисунке 1.5(в) переходы t_1 и t_2 являются одновременными. Параллелизм является важным атрибутом системных взаимодействий. Обратите внимание, что необходимым условием для одновременных переходов является наличие разветвляющегося перехода, который размещает токен в двух или более выходных местах.

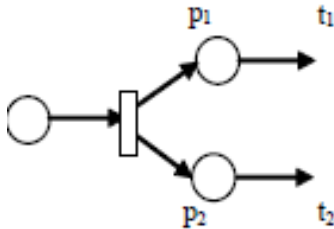
4. Схема с синхронизацией. В динамической системе вполне нормально, что событие требует нескольких ресурсов. Получающаяся синхронизация ресурсов может быть захвачена переходами типа, показанного на рисунке 1.5(г). Здесь t_1 включается только тогда, когда каждый из p_1 и p_2 получает токен. Поступление токена в каждое из двух мест может быть результатом возможно сложной последовательности операций в других частях остальной модели сети Петри. По существу, переход t_1 моделирует операцию соединения.



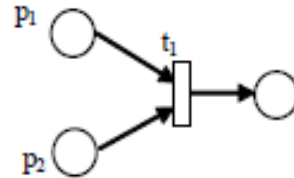
а) Последовательная схема



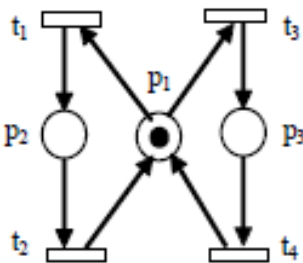
б) Конфликтная схема



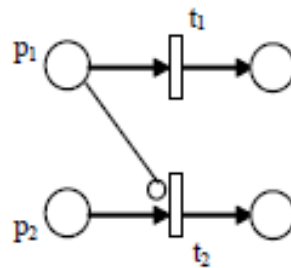
в) Параллельная схема



г) Схема синхронизации



д) Схема взаимного исключения



е) Приоритетная схема

Рисунок 1.5. Варианты представления сетей Петри

5. Схема с взаимным исключением. Два процесса являются взаимноисключающими, если они не могут выполняться одновременно из-за ограничений на использование общих ресурсов. Рисунок 1.5(д) показывает эту структуру. Например, робот может совместно использоваться двумя машинами для загрузки и выгрузки. Двумя такими структурами являются параллельное взаимное исключение и последовательное взаимное исключение.

6. Приоритетная схема. Классические сети Петри, которые обсуждались до сих пор, не имеют механизма для представления приоритетов. Такая мощность моделирования может быть достигнута путем введения ингибиторной дуги. Дуга-ингибитор соединяет входное место с переходом и наглядно представлена дугой, оканчивающейся небольшим кружком. Наличие дуги-ингибитора, соединяющей входное место с

переходом, изменяет условия разрешения перехода. При наличии дуги-ингибитора переход считается включенным, если каждое входное место, соединенное с переходом нормальной дугой (дуга заканчивается стрелкой), содержит хотя бы количество токенов, равное весу дуги и на каждом входном месте, связанном с переходом дугой-ингибитором, отсутствуют токены. Правило срабатывания перехода одинаково для нормально соединенных мест. Однако стрельба не меняет маркировку в местах соединения дуги-ингибитора. Сеть Петри с дугой-ингибитором показана на рисунке 1.5(e). t_1 включается, если p_1 содержит токен, а t_2 включается, если p_2 содержит токен, а p_1 не имеет токена. Это дает приоритет t_1 над t_2 .

Было доказано, что сети Петри являются мощным инструментом моделирования для различных типов динамических систем, управляемых событиями. С тех пор, как сети Петри были введены в 1962 году, было опубликовано множество научных работ. Исследование проводилось во многих отраслях, причем каждая ветвь исследует многообещающий аспект применения этого формализма [17]. Учитывая богатые результаты исследований сетей Петри научным сообществом, в рамках данной главы диссертации трудно охватить все аспекты данного вида моделирования.

Поэтому для практического понимания сетей Петри применительно к химико-технологическим системам рассмотрим процесс моделирования цикла работы реактора периодического действия, в котором протекает реакция $A \xrightarrow{k} P$ в изотермических условиях (рисунок 1.6).

Цикл работы реактора образует упорядоченная последовательность операций: O_1 – готовность реактора к реализации технического процесса; O_2 – загрузка сырья дозировочным насосом; O_3 – химический синтез продукта P ; O_4 – выгрузка содержимого реактора. Пусть перечисленные операции завершаются событиями S_1 – начало загрузки сырья; S_2 – конец загрузки сырья, совмещенное с началом химического синтеза; S_3 – окончание

химического синтеза, совмещенное с началом выгрузки продукта; S_4 – окончание выгрузки продукта и освобождение реактора.

Каждая операция – это непрерывный существенно нестационарный процесс, моделируемый обыкновенными дифференциальными уравнениями, интегрирование которых в заданных пределах изменения переменной состояния позволяет определить длительность операции, и в дальнейшем сформировать матрицу задержек маркеров (токенов) в позициях временной сети.

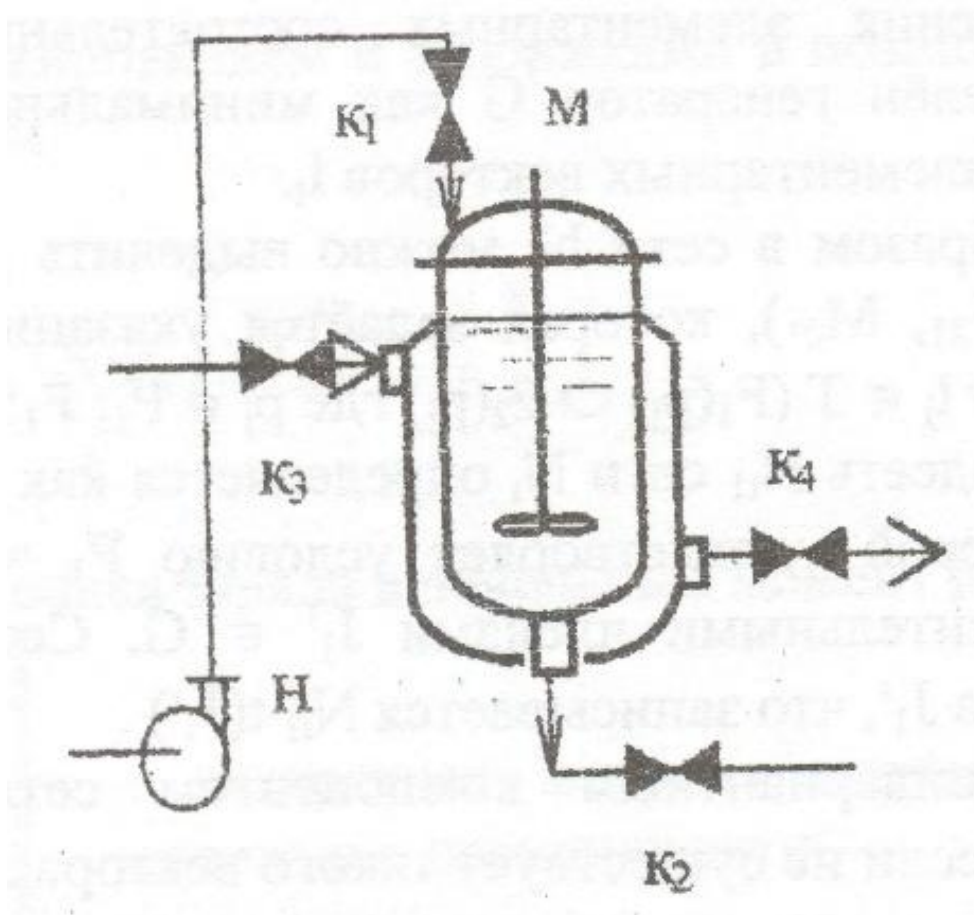


Рисунок 1.6 Схема реактора периодического действия

Процесс смены состояний аппарата – это последовательный дискретный процесс, моделируемый автоматной временной сетью, позиции которой в комбинации с дифференциальными уравнениями моделируют операции, а переходы – наступившие события.

Таким образом, комбинированная модель реактора периодического действия имеет вид временной сети в сочетании с дифференциальными уравнениями, т.е. модель имеет структуру, изображенную на рисунке 1.7.

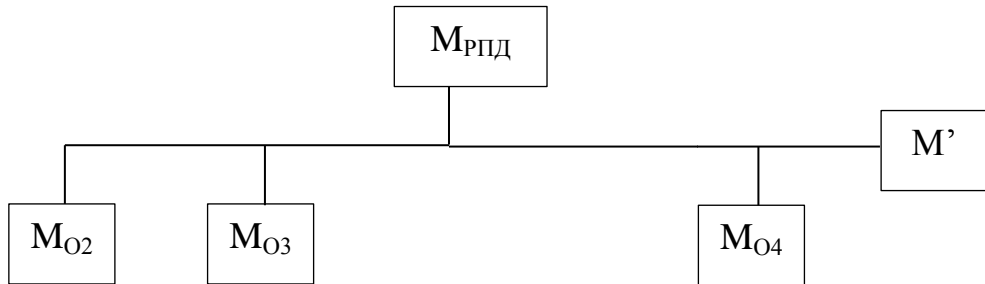


Рисунок 1.7. Модель реактора периодического действия ($M_{РПД}$).

M_{O2} , M_{O3} , M_{O4} – модели технологических операций; M' – модель смены технологических операций.

Не вдаваясь в отдельные дифференциальные уравнения и их интегральную форму представим графическую интерпретацию сети Петри данного реактора (рисунок 1.8).

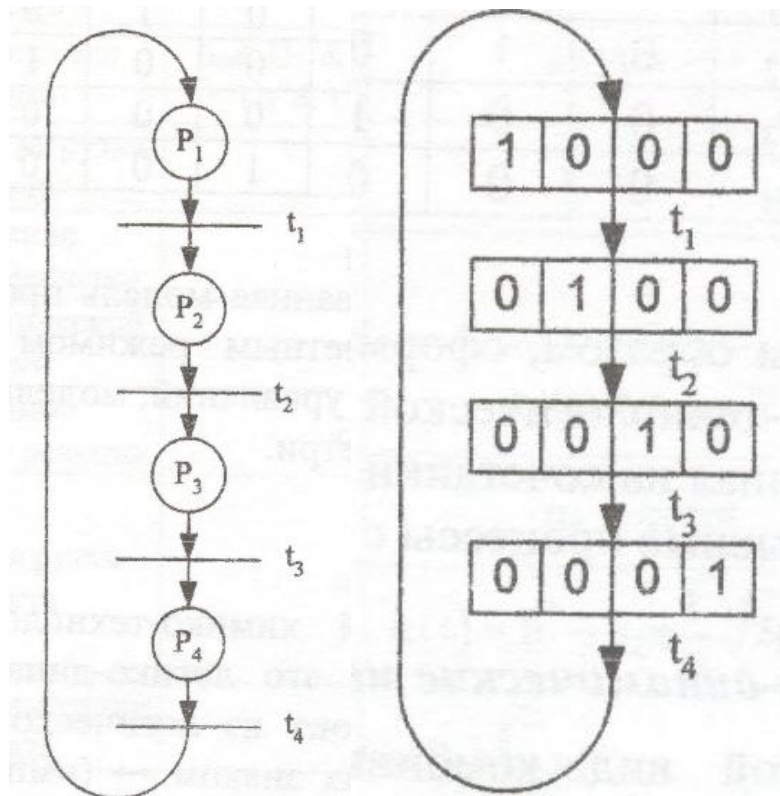


Рисунок 1.8 Графический образ сети Петри (слева) и соответствующий ей граф достижимости (справа).

Граф достижимости позволит установить все маркирования сети, достижимые из её начального маркирования. Вершины графа достижимости – это текущие маркирования, а дуги – срабатываемые переходы.

При этом матрица длительности задержки маркеров в позициях сети имеет вид, показанный на рисунке 1.9.

τ_1			
	$\tau_1 + \tau_2$		
		$\sum_{i=1}^3 \tau_i$	
			$\sum_{i=1}^4 \tau_i$

Рисунок 1.9. Матрица длительности задержки маркеров

На рисунках 1.10 и 1.11 показаны одни из результатов моделирования – график изменения объема реакционной массы в реакторе и график изменения концентрации реагента А и продукта Р.

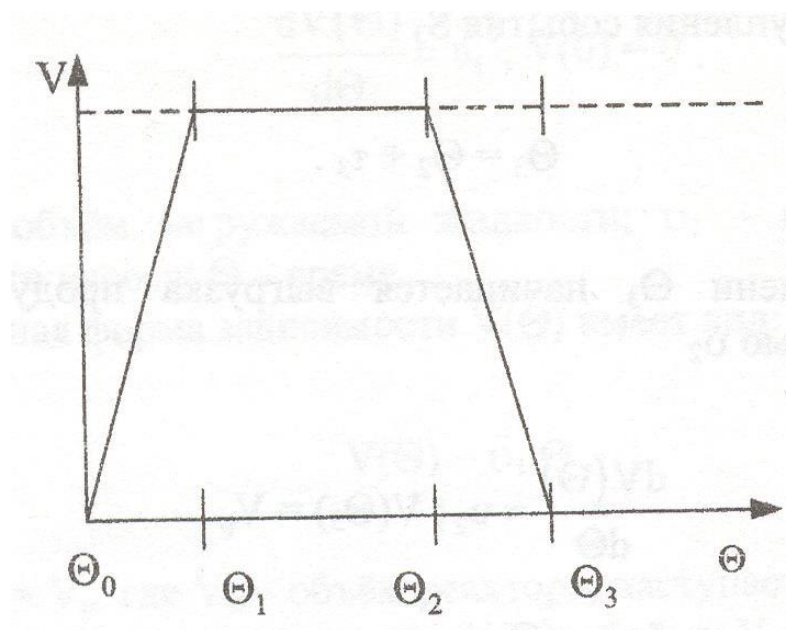


Рисунок 1.10 График изменения объема реакционной массы в реакторе

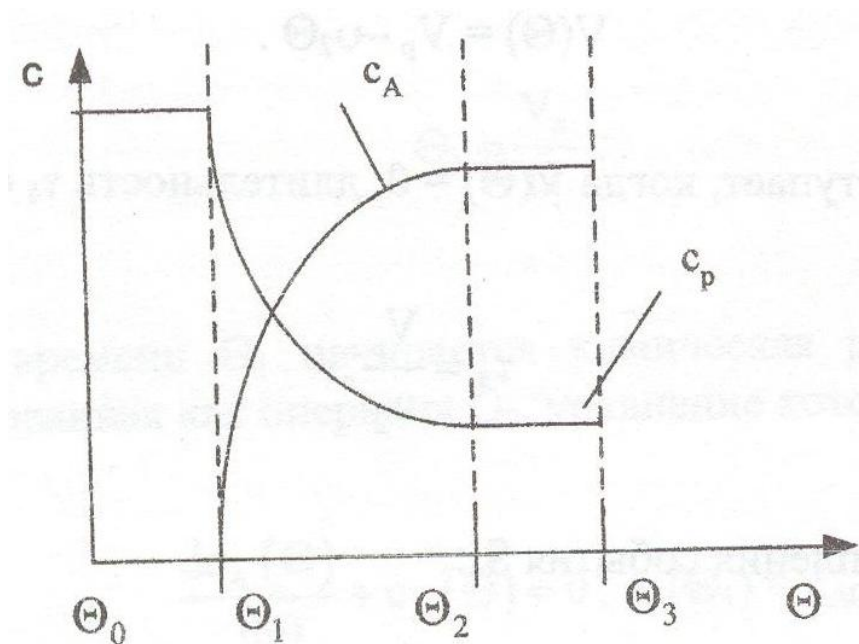


Рисунок 1.11 График изменения концентрации реагента А и продукта Р

Отдельные позиции, такие как собственно модели изменения концентрации исходных веществ или продуктов, или модель изменения объема реакционной массы представляют собой математические дифференциальные или интегральные уравнения [1].

1.3.2 Логико-динамическая модель

Другой вид комбинированных моделей химико-технологических систем с дискретным режимом работы – это логико-динамические модели. Такая модель состоит из логической (левой) и динамической (правой) частей, соединенных знаком « \rightarrow » (импликация), который читается «если, то».

Логическая часть есть конъюнкция функциональных состояний и внешних воздействия, при которых осуществляется переход от одного функционального состояния к другому. Логическая часть может содержать функции алгебры логики, суммирование, сравнение, предикаты и т.п. [1-3].

Динамическая часть описывает реакцию системы на команды, поступающие в начале операции и в ответ на возмущающие воздействия.

На рисунке 1.12 в табличной форме приведен фрагмент логико-динамической модели для описанного выше цикла работы реактора периодического действия.

Структура логико-динамической модели			
Наименование операции	Логическое условие	Команды	Реакция объекта
Начало загрузки реагента	$h_0 \& U_1^0 \& U_2^0 \& U_3^0 \& U_4^0 \& U_H^0 \& U_M^0$	$[U_1^1, U_H^1]$	$h(t) = \frac{v_1}{F} t$
Окончание загрузки реагента	h^*	$[U_H^0, U_1^0]$	$h = \text{const}$
Включение двигателя мешалки	h^*	$[U_M^1]$	--
Начало химической реакции	--	--	$c_A(t) = c_{A0} e^{-kt}$
Окончание химической реакции	c_A^*	--	$c_A = \text{const}$
Начало выгрузки продукта	c_A^*	$[U_2^1]$	$h(t) = h^* - v_2 \mu \frac{f}{F} \sqrt{2gh^* t} + 2\mu^2 \frac{f^2}{F^2} gt^2$
Окончание выгрузки продукта	$h = 0$	$[U_2^0]$	$h = 0$

Рисунок 1.12 Структура логико-динамической модели.

Управляющее воздействие обозначается символом U_j^i , где j – номер управляющего устройства; i – принимает значения 0 или 1, причем U_j^1 – означает «включить», а U_j^0 – «выключить».

Данная модель близка к так называемой «карте варки», широко применяемой на производстве многостадийных смол и полимеров с тем отличием, что логическое условие описывается не математической моделью, а некоторым логическим или конечным условием, например, «окончание загрузки исходных реагентов» или «при достижении значения $pH = 7$ » или «достижения значения показателя преломления 1,492» и другими выражениями в зависимости от конкретной рецептуры.

1.3.3 Система имитационно-аналитического моделирования

Химико-технологическая система состоит из множества технологических аппаратов, а её модель – из модулей, моделирующих аппараты и их взаимодействия. Каждый аппарат характеризуется множеством состояний, в которых он может находиться, и которое отображается множеством состояний соответствующего модуля моделирующей системы. Состояния модуля изменяются в дискретные моменты времени, соответствующие моментам наступления событий времени или состояния в моделируемой системе.

При имитационном моделировании моделирующая система должна фиксировать момент перехода модуля в новое состояние, формируя массив состояний. Такой процесс отображает динамику моделируемой системы, так как фиксирует все происходящие в ней изменения. Изменения состояния приводят к изменению структуры модели, т.е. счела и (или) вида составляющих её уравнений, выполняет логическую обработку наступившего события и начинает интегрирование новой системы уравнений с момента времени, когда оно было прервано [1].

Указанный на рисунке 1.13 обобщенный алгоритм имитационно-аналитического моделирования состоит из следующих стадий:

- 1) инициализация и задание начальных условий;
- 2) формирование векторов условий;
- 3) интегрирование системы дифференциальных уравнений;
- 4) проверка факта наступления события;
- 5) проверка наличия других событий
- 6) обработка события;
- 7) просмотр аппаратов и формирование вектора состояния;
- 8) запоминание событий;
- 9) проверка, собраны ли события;
- 10) сбор данных;

- 11) проверка окончания моделирования;
- 12) выдача сообщения.

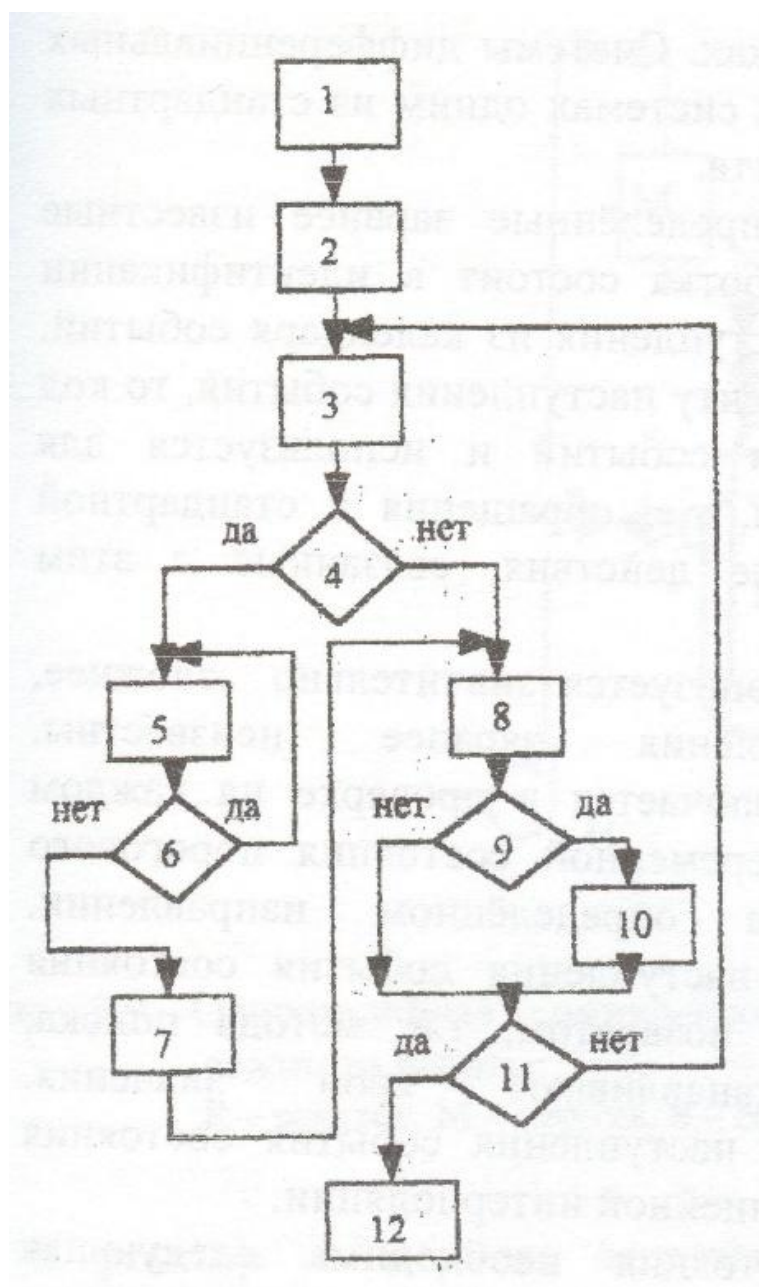


Рисунок 1.13 Обобщенный алгоритм имитационно-аналитического моделирования ХТС с дискретным режимом работы.

Алгоритм работает следующим образом. Выполняется процедура инициализации программы, состоящая в установлении и упорядочении файла событий времени (календаря событий) и формировании списка событий состояния, связанных со всеми активными аппаратами.

Выполняется интегрирование системы дифференциальных уравнений, моделирующих работу системы в определенном временном интервале – до наступления следующего события (времени или состояния) [1].

При обнаружении события головная программа передает управление блоку обработки событий. После обработки всех текущих событий управление передается блоку восстановления, который подготавливает модель системы для дальнейшего интегрирования.

Для исключения обработки переменных и уравнений состояния, связанных с неактивными аппаратами, необходимо после наступления каждого события скорректировать уравнения, описывающие активные аппараты системы, и список связанных с ними событий состояния. Для этого применяется специальная организация структуры данных и соответствующая стратегия продвижения модельного времени.

Переменные состояния, связанные с активными аппаратами, непрерывно записываются в соответствующих блоках. Системы дифференциальных уравнений решаются в соответствующих системах одним из стандартных методов, например, методом Рунге-Кутты.

События времени наступают в определенные заранее известные моменты времени, поэтому их обработка состоит в идентификации и извлечения момента времени их наступления из календарных событий. Если модельное время подошло к моменту наступления события, то код события извлекается из календаря событий и используется для ветвления моделирующей программы, т.е. обращения к стандартной процедуре, содержащей необходимые действия, связанные с этим событием [1].

Актуальной задачей для химических производств с дискретным режимом работы, технологические подсистемы которых относятся к классу детерминированных систем, является их календарное планирование и оперативное управление, теоретическая основа которых – теория расписаний.

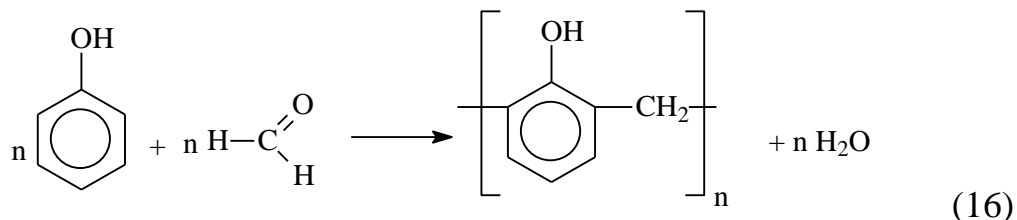
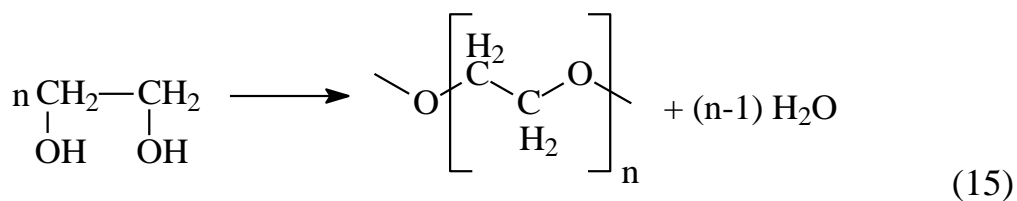
1.4 Механизм реакции поликонденсации

1.4.1 Общие особенности реакции поликонденсации

При моделировании дискретных ХТС модели отдельных технологических операций представлены дифференциальными уравнениями и результатами их интегрирования. При осуществлении непосредственно химической реакции на этапе технологической операции математическая модель представляет собой кинетические уравнения. Форма уравнений зависит от принятого из теоретических умозаключений или практических исследований механизма реакции. Поэтому далее рассмотрим информацию о механизме получения исследуемых поликонденсационных смол на основе формальдегида.

Поликонденсационные или ступенчатые полимеризационные системы отличаются от полимеризационных систем тем, что рост полимера происходит не только от добавления мономера, но и от полимерно-полимерных реакций. Кроме того, реакции, возникающие во время поликонденсации, часто вызывают образование побочного продукта небольшой молекулы (или, по-другому, низкомолекулярного продукта), называемого конденсатом. Образование этого конденсата вызывает ряд проблем при промышленном производстве поликонденсационных полимеров. В некоторых полимерных системах присутствие конденсата может прекратить рост полимера до достижения желаемой степени конверсии или молекулярной массы. Это явление обусловлено наличием обратимой реакции в кинетической модели. Как правило, конденсат необходимо удалить из реакционной смеси, чтобы сдвинуть равновесие реакции вперед, т.е. в сторону прямой реакции.

Главным условием поликонденсации является наличие в мономере как минимум двух реакционноспособных функциональных групп. Такие группы могут присутствовать лишь у одной молекулы, либо в двух или более различных молекул, например:



Удаление конденсата и, соответственно, сдвиг равновесия в сторону образования продуктов реакции затруднено из-за ограниченной скорости диффузии конденсата через полимер. Эти проблемы и обуславливают сложность процесса поликонденсации [19].

Список общих реакционных механизмов, которые происходят в поликонденсационных системах, согласно авторам исследования [19] представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Механизм реакции поликонденсации

Построение цепи	
Поликонденсация 1	$P_{m,a,b} + P_{n,e,f} \leftrightarrow P_{m+n,a+e-\delta(i),b+f-\delta(i)} + C_{ij}$
Поликонденсация 2	$P_{m,a,b} + P_{n,e,f} \leftrightarrow P_{m+n,a+e-\delta(i)-\delta(i),b+f} + P_{\delta k,2\delta(i),0}$
Преобразование концевых групп	$P_{m,a,b} + P_{n,e,f} \leftrightarrow P_{m+n,a'+e-\delta(i),d+f-\delta(i)} + C_{ij}$
Увеличение полимера	$P_{m,a,b} + P_{n,e,f} \leftrightarrow P_{m+n,a+e-\delta(i),b+f-\delta(i)}$
Добавление цикла	$P_{m,a,b} + R_n \leftrightarrow P_{m+n,a,b-\delta(i)+\delta(i)}$
Побочные реакции	
Перераспределение	$P_{m,a,b} + P_{n,e,f} \rightarrow P_{m+n-r,a+e-a,b+f-t} + P_{r,a,t}$
Дезактивация	$P_{n,a,b} + Z \rightarrow P_{n,a-\delta(i),b}$
Двух цепное преобразование	$P_{m,a,b} + P_{n,e,f} \rightarrow P_{m-1,a-\delta,b+\delta} + P_{n',e',f'}$
Конечная деградация мономера	$P_{n,a,b} \rightarrow P_{n-1,a-\delta,b+\delta} + C$
Разрывная деградация	$P_{n,a,b} \rightarrow P_{n-r,a-s+\delta,b-t} + P_{r',s,t}$

(деградация с разрывом цепи)	
Реакции предконденсации	
Раскрытие цикла	$R_m + C \leftrightarrow P_{m,\delta,\delta}$
Высаливание	$S_e + S_f \rightarrow P_{\delta(e)+\delta(f),\delta(i),\delta(j)} + C_{ij}$

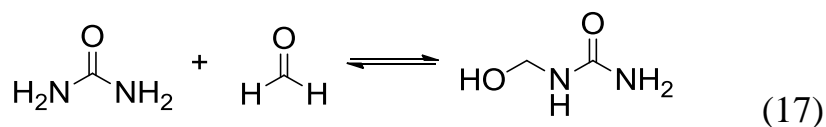
Эти механизмы представляют собой стандартные реакции, применимые к многим системам поликонденсации. Полимерные частицы ($P_{n,a,b}$) показаны с тремя индексами, чтобы представить количество мономерных единиц (n) и количества активных концевых групп a и b .

1.4.2 Механизм и кинетика взаимодействия формальдегида с карбамидом

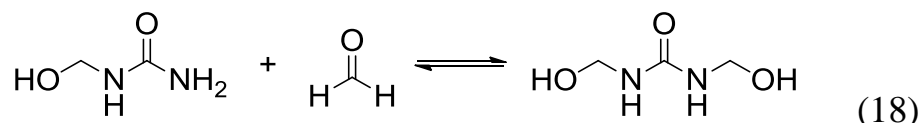
На начальной стадии получения карбамидной смолы происходит образование метилолмочевины при взаимодействии карбамида с раствором формальдегида в соотношении 1 : 2 в щелочной среде. Кинетика и механизмы ранних стадий процесса конденсации были тщательно изучены еще в 1950-х годах де Йонгом и де Йонге [20]. Ими было обнаружено, что реакции присоединения формальдегида к мочеvine катализируются основанием и кислотой с константами скорости в зависимости от степени замещения мочевины, тогда как реакции конденсации между двумя метилольными группами или между метилольной группой и мочевиной катализируются кислотой.

При растворении карбамида в формалине в первой стадии протекания реакции происходит образование оксиметиленовых групп. Так как мочевина обладает четырьмя реакционноспособными атомами водорода, она теоретически может заместить все атомы водорода на метилольные группы, образуя тетраметилолмочевину. Но при введении каждой последующей молекулы формальдегида реакционная способность оставшихся атомов водорода аминогрупп значительно уменьшается, поэтому в растворе образуются моно-, ди- и триметилолмочевины в разных мольных соотношениях, так как константы скоростей реакции их получения

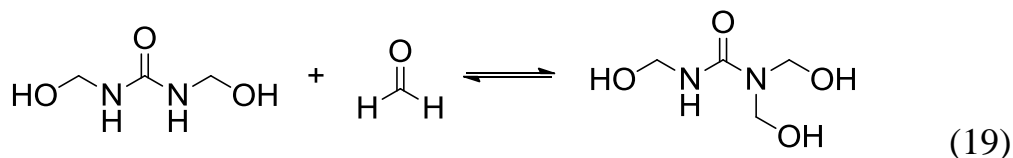
существенно различаются. Вследствие значительной разницы при соотношении констант скоростей, преимущественно образуются моно- и диметиллолмочевины, количество тетраметиллолмочевины в растворе ничтожно мало. Образование метилольных групп происходит следующим образом [21]:



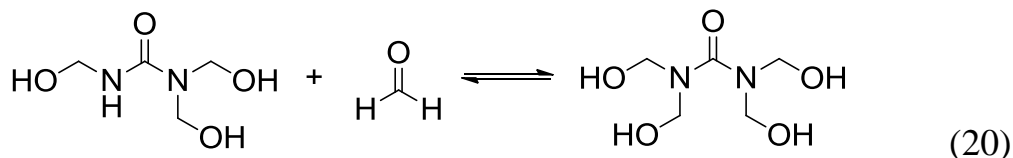
(монометиллолмочевина)



(диметиллолмочевина)



(триметиллолмочевина)



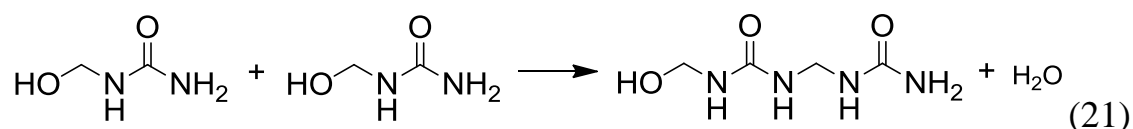
(тетраметиллолмочевина)

Данные реакции в водном растворе обратимы и протекают до установления равновесия. Наиболее стабильны метилольные группы в нейтральной и щелочной среде при избытке свободного формальдегида. Метиллолмочевины обуславливают растворимость карбамидоформальдегидных смол в воде. Есть вероятность, что данные соединения образуют водородные связи, обуславливающие ассоциацию молекул карбамидной смолы, увеличение молекулярной массы и нарастание ее вязкости.

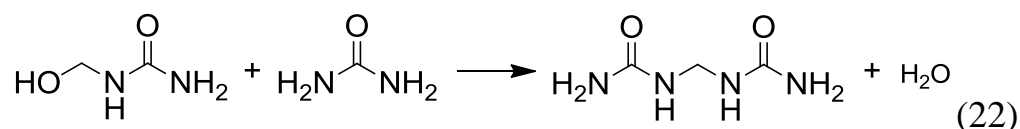
В промышленности данная стадия получения карбаминоформальдегидных смол осуществляется при температуре 80 – 100 °С в течение 30 – 60 мин [22].

После набора необходимой массовой доли метилольных групп в растворе необходимо ускорить реакцию конденсации, понизив величину pH реакционной смеси. В кислой среде протекают реакции поликонденсации, при которых осуществляется взаимодействие метилольных групп между собой и мочевиной, при этом наблюдается наращивание цепи, формирование структуры и рост вязкости. Самыми значимыми реакциями конденсации для получения карбаминоформальдегидных смол являются:

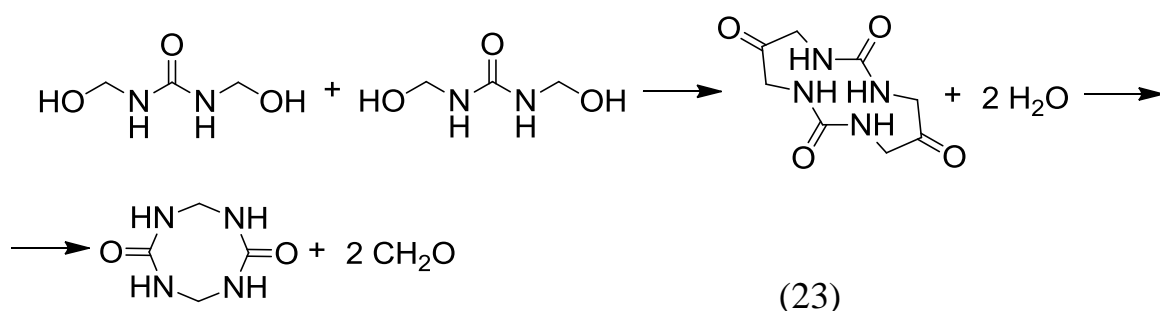
1. Поликонденсация монометилольных соединений мочевины с образованием метиленовых связей и выделением воды:



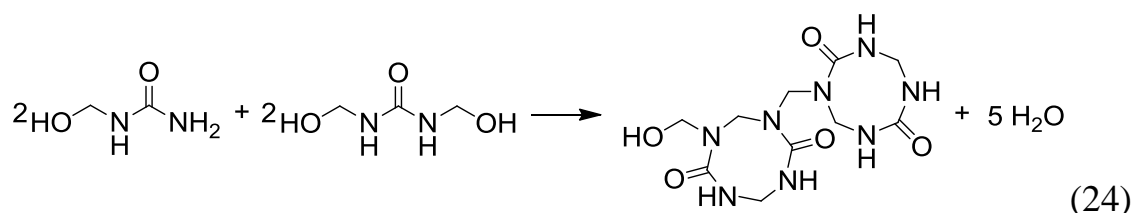
2. Поликонденсация монометилломочевины с мочевиной с образованием метиленовых связей с выделением воды:



3. Поликонденсация диметилломочевины с образованием диметиленэфирных связей с выделением воды и формальдегида:

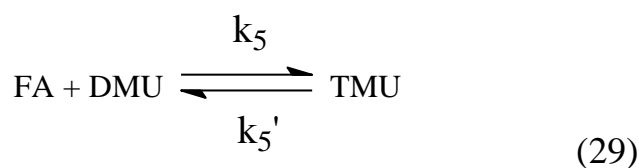
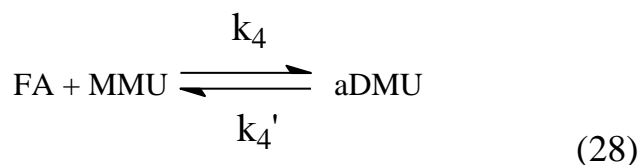
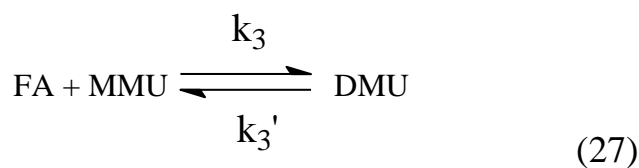
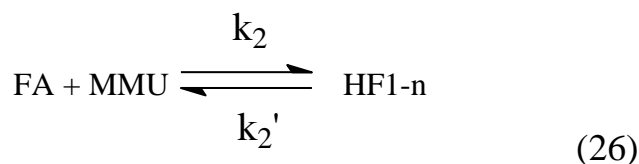
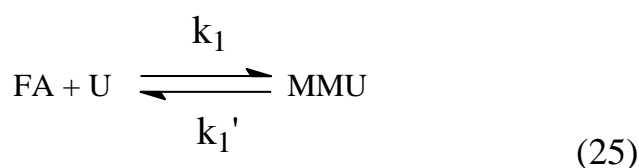


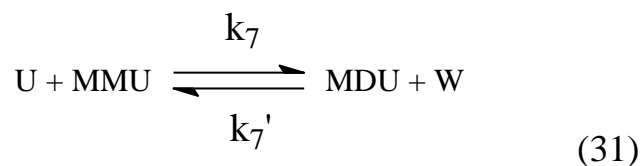
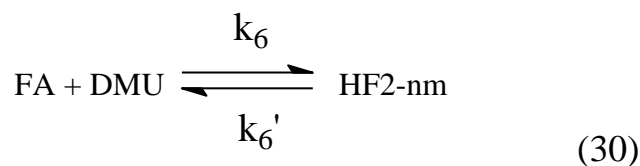
4. Поликонденсация моно- и диметилольных соединений мочевины с выделением воды [23]:



Так как реакция взаимодействия мочевины с формальдегидом обратима и протекает до установления равновесия, то в реакционной смеси остается значительное количество непрореагировавшего формальдегида. Вторая порция мочевины сдвигает равновесие реакции в сторону образования карбамидоформальдегидных соединений, тем самым способствует связыванию большей части свободного формальдегида. Поэтому введение дополнительной порции карбамида является эффективным способом снижения содержания свободного формальдегида в готовой смоле.

Из описания механизма перейдем к форме кинетических уравнений:





где, FA – формальдегид, U – карбамид (мочевина), MMU – монометилолмочевина, DMU – диметилолмочевина, TMU – триметилолмочевина, HF1-n – полупродукт 1, HF2-nm – полупродукт 2, aDMU – диметилолмочевина (изомер), W – вода.

Ранее различными авторами исследовалась кинетика некоторых реакций в системе UF. De Jong и de Jonge [20] показали, что реакция присоединения 1 является вторым порядком в прямом направлении и что реакция разложения является первым порядком. Различные побочные реакции рассмотрены в работах [24] и [25].

Результаты моделирования представляются в виде классических графических зависимостей псевдоконцентрации (относительной концентрации) от времени.

Несмотря на свою простоту, настоящая кинетическая модель достаточно хорошо описывает кинетику реакции в системе формальдегид-мочевина (карбамид). На рисунке 1.14 показано сравнение между экспериментальными (точки) и смоделированными (линии) псевдоконцентрациями при изменяющихся начальных условиях реакции. Модель охватывает границы экспериментальных исследований и, следовательно, полностью отражает кинетику реакции и равновесные составы.

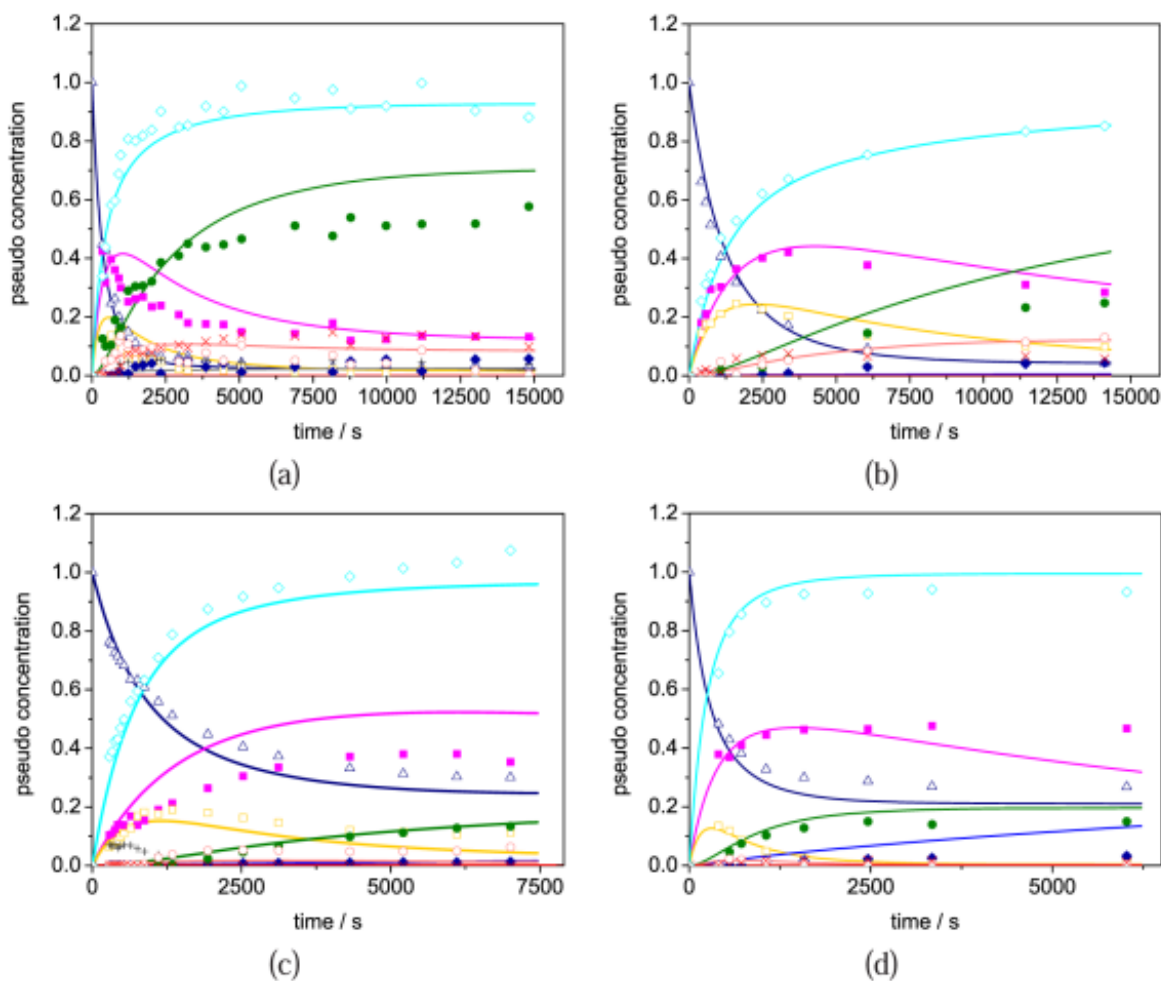


Рисунок 1.14 Экспериментальные и смоделированные профили псевдоконцентрации при $x_{FA} = 0,3 \text{ г г}^{-1}$ и (a) MR FA: U = 2: 1, pH = 7,5, T = 333 K; (b) MR FA: U = 1: 1, pH = 6, T = 313 K; (c) MR FA: U = 1: 1, pH = 8, T = 313 K; (d) MR FA: U = 1: 1, pH = 8, T = 333 K; и экспериментальные данные (символы) сравниваются с моделями (линиями).

Кинетическая модель, разработанная в работе [26], основана на результатах спектроскопии ЯМР. В последующем кинетические константы прямой и обратной реакции j обозначены соответственно k_j^+ и k_j^- . Константы равновесия определяются как отношение прямой и обратной кинетических констант:

$$K_j = \frac{k_j^+}{k_j^-} \quad (32)$$

Предполагается, что константы равновесия, даже если они основаны на мольных отношениях, а не на активности, зависят только от температуры.

Кинетическая модель реакционной системы карбамид-формальдегид основана на реакциях образования второго порядка и реакциях разложения первого порядка. На основе настоящих экспериментальных результатов были сделаны предположения о снижении числа настраиваемых параметров модели. Реакции (26) и (30) (образование HF1-n и HF2-nm) оказались очень быстрыми по сравнению с другими исследованными реакциями. Поэтому предполагалось, что для реакций (26) и (30) равновесие устанавливается мгновенно по сравнению с временными масштабами других реакций. Константы равновесия K_2 и K_6 считались равными. Реакции (4), (5) и (7) моделировались как необратимые реакции, причем $K_4 = \infty$, $K_5 = \infty$ и $K_7 = \infty$. Образование гидроксиметильных соединений с образованием третичного центра азота (aDMU и TMU через реакции (4) и (5)) происходило значительно медленнее, чем образование MMU и DMU, что связано с образованием вторичного центра азота. Экспериментально эти допущения были проверены в работах [24]. образование TMU было на порядок медленнее, чем образование MMU. Образование продукта конденсации MDU с помощью реакции (7) также было медленным по сравнению с реакциями исходного присоединения, приводящими к MMU и DMU через реакции (1) и (2) соответственно. Экспериментально это предположение было подтверждено; концентрации MDU наблюдались в линейном режиме, и установление равновесия не было обнаружено. Это приводит к следующей кинетической модели мочевины - формальдегида:

$$\frac{1}{n_{tot}} \frac{dn_U}{dt} = k_1^- x_{MMU} + k_7^- x_{MDU} x_W - k_1^+ x_U x_{FA} - k_7^+ x_{MMU} x_U \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_{tot}} \frac{dn_{MMU}}{dt} = & k_1^+ x_U x_{FA} + k_3^- x_{DMU} + k_4^+ x_{aDMU} + k_7^- x_{MDU} x_W - k_1^- x_{MMU} - \\ & - k_3^- x_{MMU} x_{FA} - k_4^+ x_{MMU} x_{FA} - k_7^+ x_{MMU} x_U - (K_2 x_{MMU} x_{FA} - x_{HF1n}) \end{aligned} \quad (34)$$

$$\frac{1}{n_{tot}} \frac{dn_{HF1n}}{dt} = K_2 x_{MMU} x_{FA} - x_{HF1n} \quad (35)$$

$$\frac{1}{n_{tot}} \frac{dn_{DMU}}{dt} = k_3^+ x_{MMU} x_{FA} + k_5^- x_{TMU} + k_3^- x_{DMU} - k_5^+ x_{DMU} x_{FA} - (K_6 x_{DMU} x_{FA} - x_{HF2nm}) \quad (36)$$

$$\frac{1}{n_{tot}} \frac{d_{aDMU}}{dt} = k_4^+ x_{MMU} x_{FA} - k_4^- x_{aDMU} \quad (37)$$

$$\frac{1}{n_{tot}} \frac{d_{TMU}}{dt} = k_5^+ x_{DMU} x_{FA} - k_5^- x_{TMU} \quad (38)$$

$$\frac{1}{n_{tot}} \frac{dn_{HF2nm}}{dt} = K_6 x_{DMU} x_{FA} - x_{HF2nm} \quad (39)$$

$$\frac{1}{n_{tot}} \frac{dn_{MDU}}{dt} = k_7^+ x_{MMU} x_U - k_7^- x_{MDU} x_W \quad (40)$$

где в реакционной системе принималась постоянная молярная плотность. Соответствующие уравнения для dn_{FA} / dt следуют из реакций (1) – (7) и уравнений 12 - 19 и реакционной схемы формальдегида с водой [27].

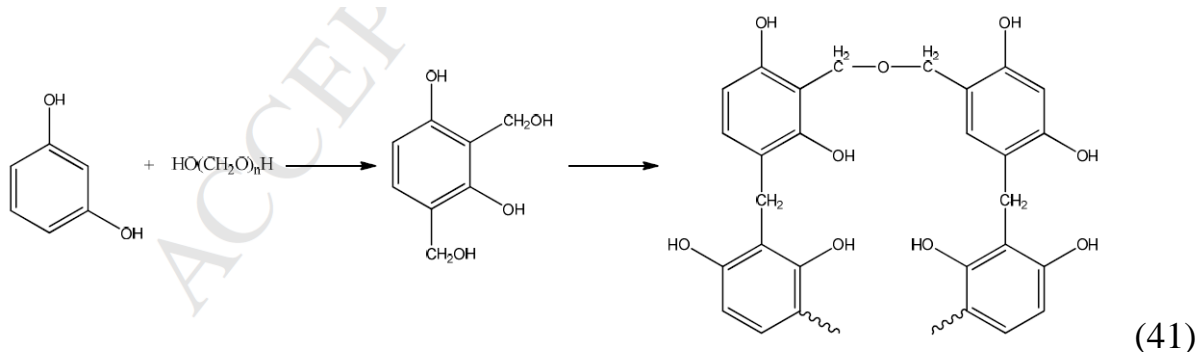
Структура синтезированного полимера и особенности механизма его поликонденсации обуславливают некоторые свойства полученной карбамидной смолы. Относительное содержание метилольных и метиленовых групп в исходной смоле оказывает большое влияние на вязкость, стабильность при хранении, смешиваемость с водой, скорость отверждения. При большом количестве в готовом продукте метилольных и эфирных групп в процессе отверждения смолы выделится большее количество формальдегида и воды. При значительном количестве свободных метилольных групп в составе отвержденного полимера значительно снижается его прочность и водостойкость [28]

1.4.3 Механизм и кинетика взаимодействия формальдегида с резорцином

Ещё одним реагентом, способным к поликонденсации с формалином, как в кислой, так и щелочной среде является резорцин. При этом в отличие от

карбамида, в кислой среде конденсация протекает медленнее, чем в щелочной.

Общий механизм поликонденсации резорцина с формальдегидом описан схемой (41) [29].



При рассмотрении реакции конденсации реакционных веществ с формальдегидом следует учитывать особенности существования формальдегида в растворе:

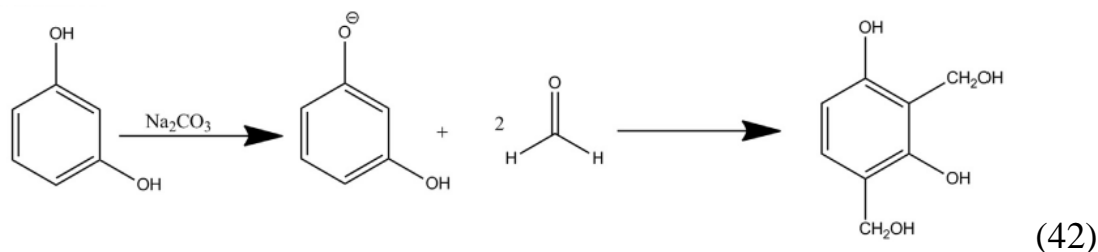
1) в водном растворе и при температуре окружающей среды полностью протонированный формальдегид не является основным компонентом раствора.

2) формальдегид на самом деле представляет собой сложную серию димеров и олигомеров, которые варьируются от метанола до олигомерных полиоксиметиленов. Самым распространенным обнаруженным видом был метан-диол, а затем метанол. Действительно, водный формальдегид часто называют находящимся в равновесии с метандиолом и имеющим значительную примесь метанола (причем последний часто намеренно включается в качестве ингибитора полимеризации) [30]. Несмотря на это даже в присутствии метанола, формальдегид легко димеризуется и полимеризуется, образуя сложную смесь видов. Несмотря на эту сложность и учитывая реакционную способность реагента по отношению к резорцину, справедливо утверждать, что эти реакции превращения в реагенте формальдегид являются в некоторой степени обратимыми, и в водном растворе существует низкий уровень «свободного формальдегида», в динамическом равновесии с рядом сложных и плохо определенных

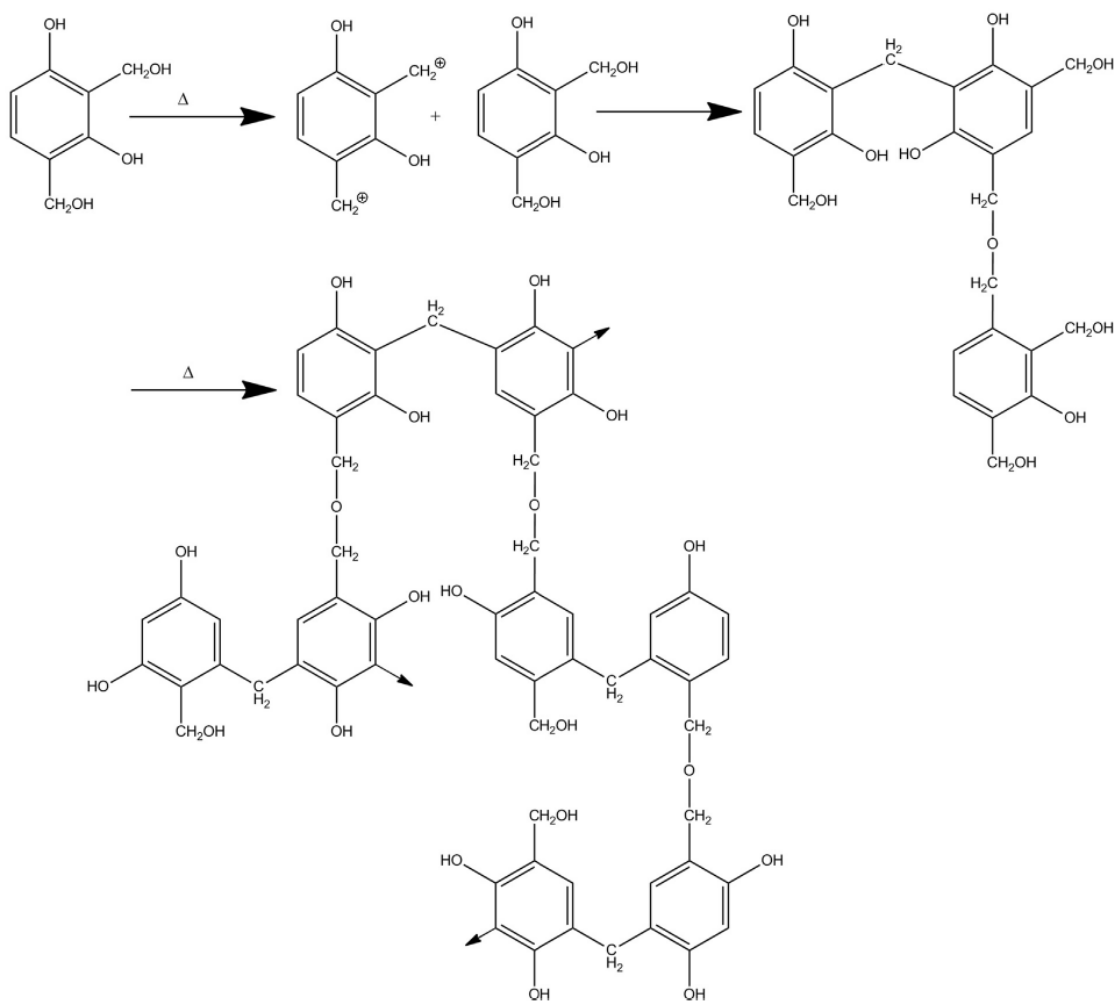
полиэфирных спиртов. Однако следствием реакции резорцин-формальдегид является то, что нельзя быть полностью уверенным в осуществлении количественной реакции с точки зрения доступной концентрации формальдегида, и следует предполагать, что многие присутствующие диолы и простые полиэфиры способны участвовать в реакциях конденсации. Поэтому само использование реагента формальдегида потенциально добавляет значительную сложность к механизму и неопределенности относительно природы конечной структуры полимера.

При подробном рассмотрении механизма исследователи выделяют два основных этапа – присоединение и конденсации.

На первой стадии (присоединение, схема (42)) при 40-60 °С получают преимущественно изомерные дигидроксibenзиловые спирты, на второй стадии (конденсация, схема (43)) при 100°С происходит их конденсация между собой и с резорцином с образованием олигомеров [31].



Первая стадия, присоединение



Вторая стадия, конденсация.

1.4.4 Механизм и кинетика взаимодействия формальдегида с фенолом

Фенолоформальдегидные смолы являются продуктами реакции поликонденсации фенола или его гомологов с формальдегидом [32].

Полимеры данного типа используются в деревообрабатывающей промышленности, но в меньших масштабах, нежели мочевиноформальдегидные смолы. Данный факт связан с тем, что фенол, являющийся одним из главных исходных материалов для производства фенолоформальдегидных смол, относится к высокоопасным веществам второго класса опасности. В данных жидких смолах содержится большое количество свободного фенола, обладающего токсическими свойствами на организм человека, однако при отверждении смолы в пластмассу происходит сшивка олигомерных фрагментов и содержание свободного фенола сильно

падает до малых концентраций, допустимых санитарными нормативами. Фенолоформальдегидные смолы применяются для изготовления водостойкой, бакелизированной и декоративной фанеры, фанерных труб, древесной прессмассы, древеснослоистых пластиков и древесноволокнистых плит, к которым предъявляют высокие требования к водостойкости, долговечности и механической прочности [33].

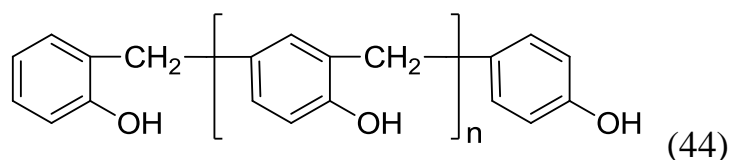
Исходными компонентами для производства фенолоформальдегидных смол являются фенол и водный раствор формальдегида, взаимодействующими между собой в присутствии кислотного или основного катализаторов. В зависимости от типа катализатора и соотношения реагентов данный вид смол подразделяется на две основные группы:

- 1) Термопластичные смолы. Полимеры этой группы сохраняют свою плавкость и растворимость при нагревании до высокой температуры, а также при длительном хранении. Смолы данного типа называют новолачными смолами [34].
- 2) Термореактивные смолы. Данные полимеры при длительном хранении, при нагревании или охлаждении, в присутствии щелочей и кислот, переходят в твердое нерастворимое и неплавкое состояние. Фенолоформальдегидные смолы данной группы также называют резольными смолами [35].

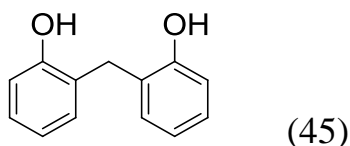
Рассмотрим далее кратко особенности получения новолачных и подробно особенности и кинетику получения резольных смол, т.к. они являются объектом данного диссертационного исследования.

Новолачные смолы

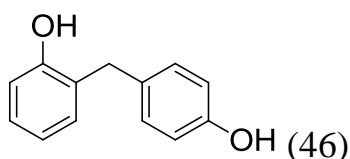
Новолачные смолы являются смесью соединений линейной конденсации с молекулярной массой не выше 1300. В термопластичных фенолоформальдегидных смолах фенольные кольца сшиваются между собой в линейные цепи через метиленовые или диметиленэфирные группы, при этом гидроксильные группы остаются свободными:



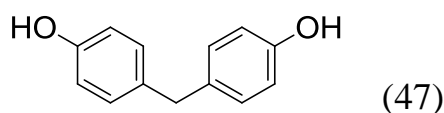
На начальном этапе синтеза новолачной фенолоформальдегидной смолы формируются первичные продукты поликонденсации – диоксидифенилметаны:



2,2-диоксидифенилметан



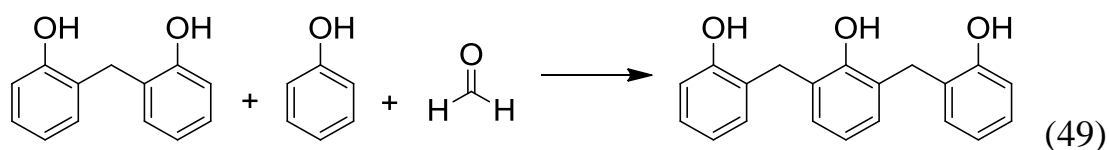
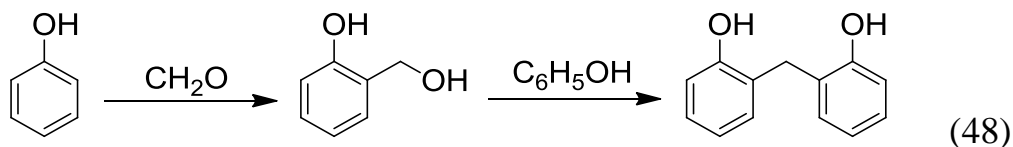
2,4-диоксидифенилметан



4,4-диоксидифенилметан

Данные соединения являются основой строения данного вида фенолоформальдегидных смол.

Новолачные смолы получают конденсацией фенола с водным раствором формальдегида в соотношении 7 : 6 (при избытке фенола) в присутствии кислотных катализаторов. Механизм реакции поликонденсации новолачной смолы представлен следующим образом [36]:



Резольные смолы

Резольные фенолоформальдегидные смолы имеют три отличительные стадии получения.

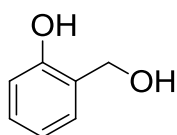
Смолы первой стадии называются резолами и представляют собой смесь низкомолекулярных веществ. Данные соединения способны плавиться при нагревании и растворяться в спирте, ацетоне и в водных растворах сильных щелочей.

Смолы второй стадии называют резитолами. Данные полимеры синтезируются при дальнейшем нагреве резолов или их длительном хранении. В отличие от резолов, данные соединения имеют в своем составе высокомолекулярные и неплавкие вещества, а также резольную смолу, содержащую определенное количество свободного фенола и бензиловых спиртов.

Смолы третьей стадии называются резитами. Данные продукты являются неплавким и нерастворимым полимером, обладающим хорошими физико-механическими свойствами, такими как высокая механическая прочность и стойкость к воздействию различными агрессивными химическими реагентами – водными растворами кислот и щелочей, а также к органическим растворителям [37].

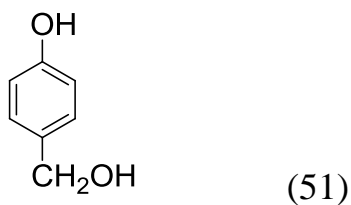
Резольные смолы представляют собой продукты реакции поликонденсации фенола и его гомологов с избытком формалина в определенных молярных соотношениях в щелочной среде. В качестве основных катализаторов применяются сильные основания: NaOH и KOH.

Синтез резольных смол заключается в образовании на начальной стадии оксибензилового спирта и ди-, триметилольных производных фенола:

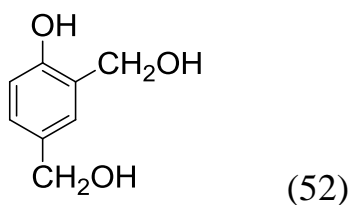


(50)

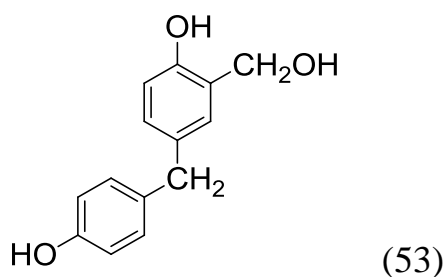
о-оксибензиловый спирт



п-оксибензиловый спирт

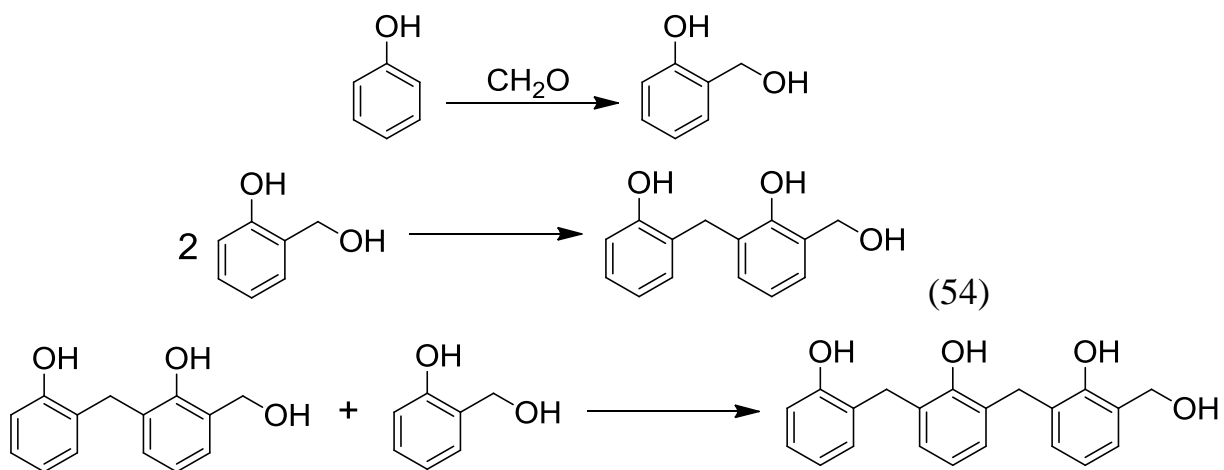


2,4-диметилол-фенол

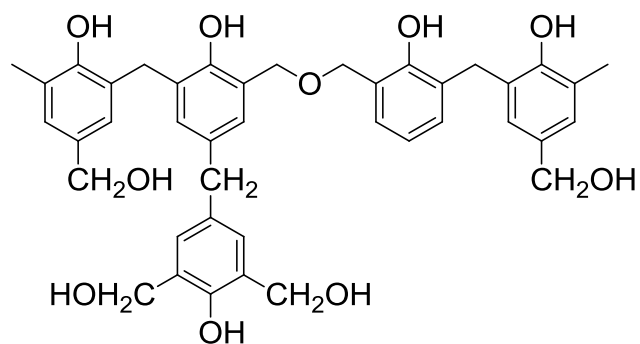


2-метилол-4,4'-диокси-дифенилметан

Данные полупродукты затем реагируют между собой с образованием полимерного продукта:



В результате реакции поликонденсации получается резольная смола следующего строения, обладающая следующим строением:

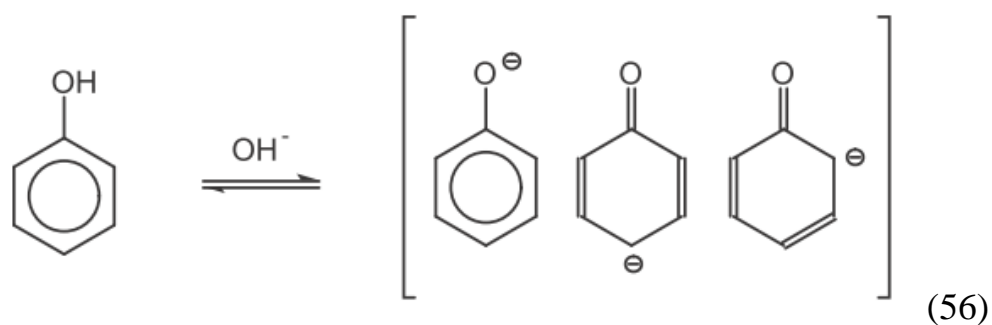


(55)

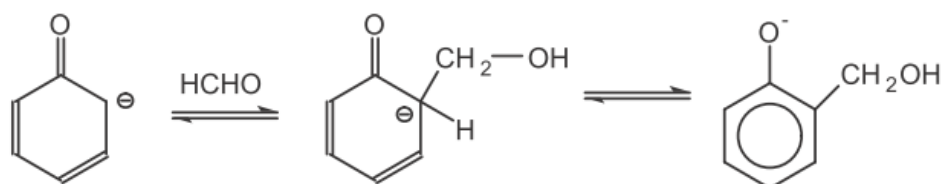
Промежуточные соединения обладают активными метилольными группами, которые в процессе отверждения смолы при нагревании или под действием кислот взаимодействуют с фенольными ядрами, образуя в резольной смоле пространственные структуры. Так как процесс отверждения смолы протекает последовательно, то резолиты, как и резолы, обладают и линейной, и пространственной структурой, а чистые резиты являются полимерами только с пространственным строением макромолекул [38].

Подробный механизм и кинетика получения резольных смол достаточно подробно описана в работе [39], в которой сравниваются эффективность различных типов основных катализаторов.

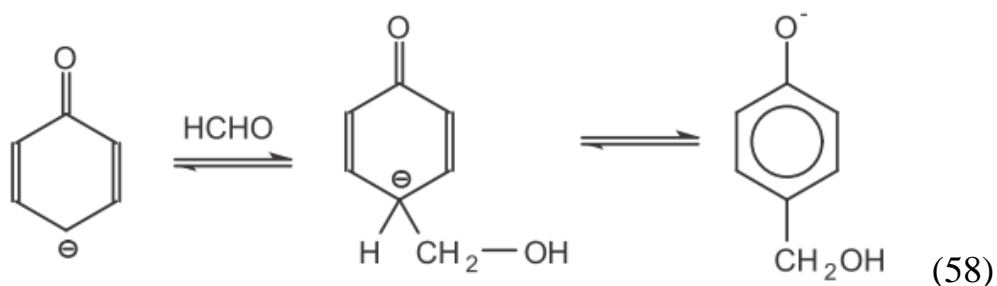
Механизм начальной стадии реакции присоединения формальдегида к фенолу в основной среде выглядит следующим образом:



(56)



(57)



Гидроксид-анион способствует образованию фенолятов путем отщепления спиртового протона [40].

Катализатором может выступать гидроксид-анион и катион металла.

На рисунке 1.15 представлен концентрационный профиль основных продуктов синтеза резола с использованием в качестве катализатора гидроксида натрия, а в таблице 1.2 перечень соединений, приведенных на кинетических кривых.

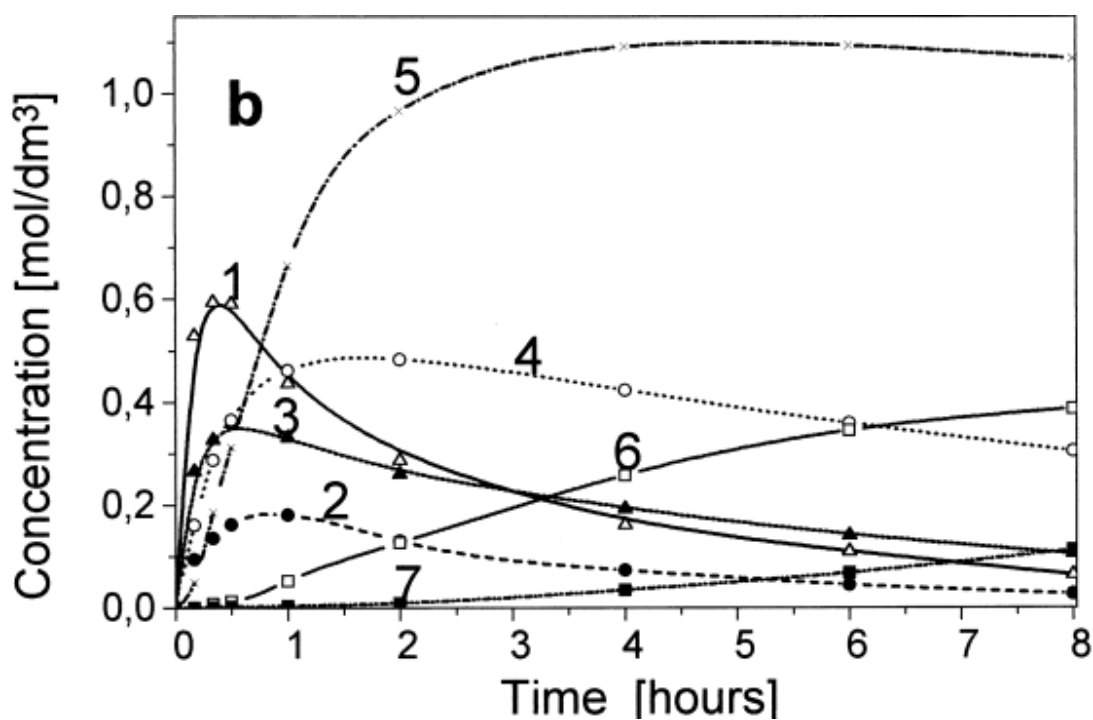
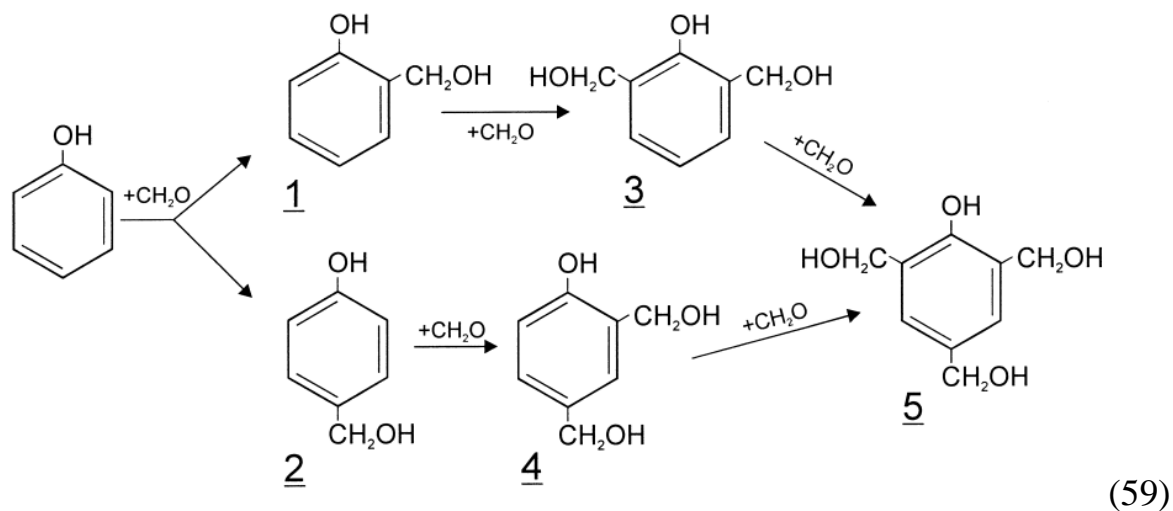


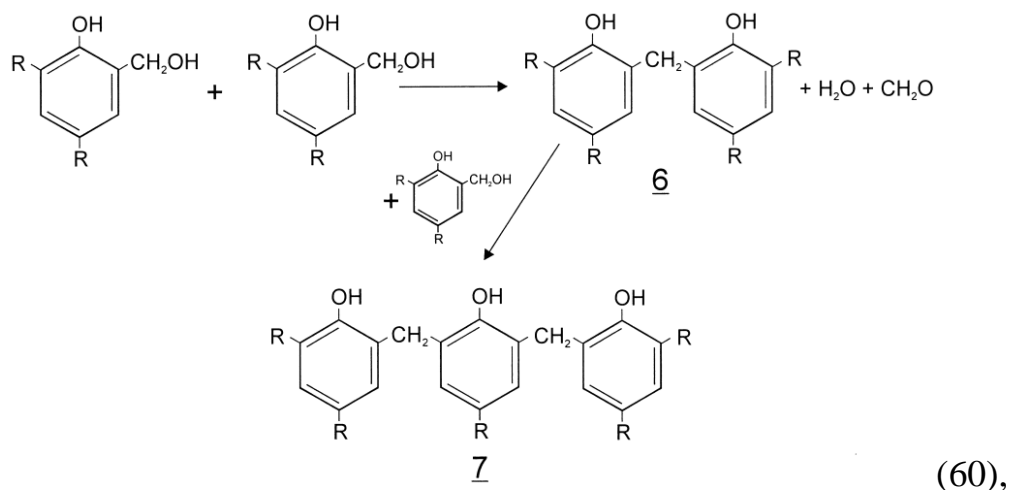
Рисунок 1.15 Профили концентрации для основных продуктов синтеза резола в среде NaOH.

Таблица 1.2 Список основных компонентов анализируемой смеси

№	Наименование вещества
1	2-гидроксиметилфенол
2	4-гидроксиметилфенол
3	2,6-дигидроксиметилфенол
4	2,4-дигидроксиметилфенол
5	2,4,6-тригидроксиметилфенол
6	Гидроксиметильное производное бис(гидроскифенил)метана
7	Гидроксиметильное производное гидроскибензил[бис(гидроскифенил)метана]

Таким образом, на основе экспериментальных кинетических исследований с идентификацией соединений методом ЯМР-спектроскопии представлена следующая схема основных реакций, протекающих при синтезе резолов [39]:





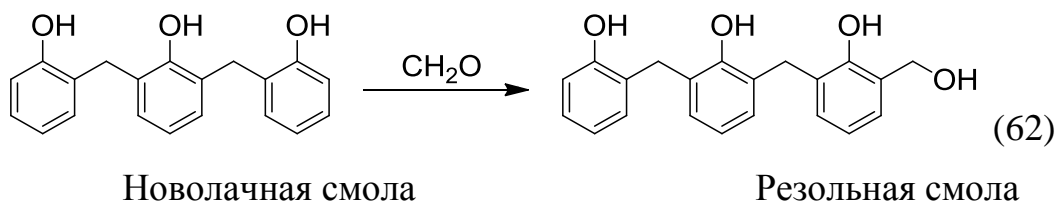
где $R = \text{CH}_2\text{OH}$ или H .

Гидроксиметильные производные фенола находятся в равновесии с соответствующими гемоформальными веществами, которые образуются при добавлении еще одной молекулы формальдегида [41]. Изменения концентраций гидроксиметилпроизводных фенола и продуктов конденсации в процессе синтеза (рисунок 1.15) типичны для последовательных реакций, если константы скорости реакции близки друг к другу в случае применения для расчёта уравнения для реакции второго порядка:

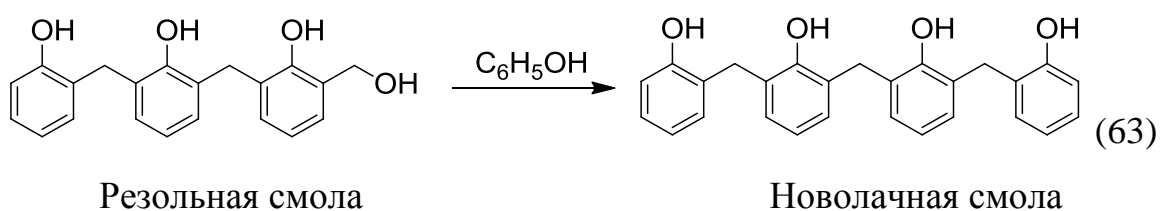
$$d[\text{P}]/dt = -k[\text{F}][\text{P}]. \quad (61)$$

Соотношение концентраций орто- и пара-гидроксиметилфенолов, которые являются основными продуктами реакции, отражает способность катализатора направлять заместители в активное положение в феноле [41].

Известно, что новолачная смола может переходить в резольную действием на нее формальдегида



И наоборот, переход резольной смолы в новолачную осуществляется под действием фенола [42].



2. КРАТКИЙ ОБЗОР РАНЕЕ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Данная диссертационная работа частично является обобщением ранее проделанных экспериментальных работ с вновь полученными экспериментальными данными с целью математического моделирования различных процессов поликонденсации формальдегида. В связи с этим следует сделать специальный обзор ранее проведенных исследований и их основных результатов, дающий общее представление о состоянии изученности и практической или теоретической значимости вопросов, раскрываемых в специальных разделах работы.

Первоначально вопросы кинетики процессов поликонденсации рассматривались применительно к использованию микроволнового излучения как эффективного способа нагрева реагентов [43, 44]. Работы [45, 46], выполненные под руководством автора данного исследования были направлены на разработку методик синтеза смол в условиях микроволнового излучения. Соответственно, в данных работах уделялось внимание и синтезам по стандартной методике. Для выяснения механизма воздействия микроволнового излучения, а именно наличие или отсутствие специфических «нетермических» эффектов была поставлена цель сравнить кинетические закономерности получения некоторых формальдегидных смол. Объектами исследования стали карбаминоформальдегидная [47, 48] и фенолоформальдегидная смола [47]. Полученные результаты позволили оценить кинетику поликонденсации путем интерпретации вязкостных характеристик, получаемых в ходе реакции. Далее рассмотрим основные результаты данных исследований с тем отличием, что внимание будет уделено не применению микроволнового излучения, а процессам поликонденсации в целом.

2.1 Получение и исследование карбаминоформальдегидных смол

Карбаминоформальдегидная смола осуществляется в несколько последовательных стадий:

- 1) Образование метилольных групп в слабощелочной среде.
- 2) Поликонденсация метилолмочевины между собой и с исходными реагентами в кислой среде.
- 3) Доконденсация смолы со второй порцией карбамида.
- 4) Охлаждение и стабилизация полученной смолы.

Основной задачей упоминаемого исследования [47, 48] состояла в синтезе аналога промышленной смолы в условия микроволнового нагрева. Стоит отметить тот факт, что микроволновая установка позволяет лучше регулировать условия синтеза, не допуская перегревов или наоборот медленного нагрева. По результатам работы было показано, что микроволновый способ нагрева позволяет сократить продолжительность всех стадий синтеза карбамидоформальдегидной смолы. Суммарное время синтеза сокращается чуть больше чем в два раза. Однако более внушительные цифры возникают при сравнении затраченной на нагрев энергии. Суммарные энергозатраты сокращаются в пять раз. Это объясняется тем, что на всех стадиях для достижения требуемой температуры реакционной среды требуется меньшая мощность микроволновой печи по сравнению с мощностью электроплитки.

Однако основные данные, которые необходимы для текущей работы, заключается в исследовании кинетических особенностей процесса поликонденсации. Практические данные сопоставляются теоретическим представлениям, по которым кинетика поликонденсации («кислая» стадия) карбамидоформальдегидной смолы характеризуется уравнением третьего порядка [35], т.е. зависит от концентрации обоих мономеров (в данном случае монометилолмочевина и диметилолмочевина) и концентрации катализатора (нитрат аммония). Полученные данные подтверждают литературные данные [26].

2.2 Получение и исследование фенолоформальдегидных смол

Синтез фенолоформальдегидной смолы заключается в выдержке реагентов при 85 °С до набора необходимого значения условной вязкости горячей смолы.

В результате при конвективном способе нагрева выдержка смолы длилась 157 мин. Набор условной вязкости при микроволновом облучении протекал в течение 84 мин [47].

Кинетические характеристики получения фенолформальдегидной смолы, так же как и в случае карбамидоформальдегидной смолы подчиняются зависимости, характерной для уравнения третьего порядка, что подтверждается в литературе. При сравнении кинетических характеристик синтеза карбамидоформальдегидной и фенолоформальдегидной смолы можно утверждать, что микроволновое излучение не оказывает избирательного воздействия на особенности осуществления и кинетику реакции в зависимости от типа катализа (кислый для карбамидоформальдегидной и основной для фенолоформальдегидной смолы) и природы второго мономера (карбамид и фенол).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Кинетические закономерности синтеза формальдегидных смол

Модель дискретной химико-технологической системы включает в себя на конкретном этапе технологического процесса математические зависимости ключевых параметров и характеристик в виде дифференциальных и интегральных уравнений (см. параграф 1.3). Для стадии химического превращения такой формой записи является кинетическое уравнение скорости реакции. В данном параграфе на основании взаимосвязи вязкостных характеристик с молекулярной массой и равновесным выходом полимера определены общие кинетические закономерности реакции поликонденсации (см. параграф 4.1). Далее рассмотрим указанные закономерности для конкретной системы реагентов.

3.1.1 Кинетические закономерности синтеза карбамидоформальдегидных смол.

Кинетические закономерности синтеза многостадийной карбамидоформальдегидной смолы рассмотрены для стадии кислой конденсации, во время которой происходит активная реакция между моно-, ди-, триметилолмочевинами и другими исходными и промежуточными веществами. Исходными данными для проведения расчётов являются показатели вязкости реакционной массы, изменяющиеся во времени.

В таблице 1 приведены экспериментальные данные вязкости проб и соответствующие значения глубины превращения (псевдо концентрации) в форме представления кинетических уравнений разного порядка. На рисунке 3.1 представлена экспериментальная зависимость вязкости от времени синтеза, на основании которой с использованием данных таблицы 3.1 построена наилучшая с точки зрения коэффициента корреляции кинетическая зависимость.

Таблица 3.1. Вязкостные и кинетические закономерности синтеза карбамидоформальдегидных смол.

Время, мин	Вязкость, с	Глубина превращения (псевдо концентрация), q			
		0-й порядок	1-й порядок	2-й порядок	3-й порядок
τ	μ_4	q	$\ln q$	1/q	$1/q^2$
0,0	12,6	0,50	-0,69	1,98	3,94
10,0	14,1	0,56	-0,57	1,77	3,14
17,0	14,8	0,59	-0,52	1,69	2,85
23,0	17,2	0,69	-0,37	1,45	2,11
28,0	18,8	0,75	-0,29	1,33	1,77
36,0	20,1	0,80	-0,22	1,24	1,55
41,0	24,2	0,97	-0,03	1,03	1,07
Коэффициент корреляции R соответствующего кинетического уравнения		0,962	0,981	0,990	0,991

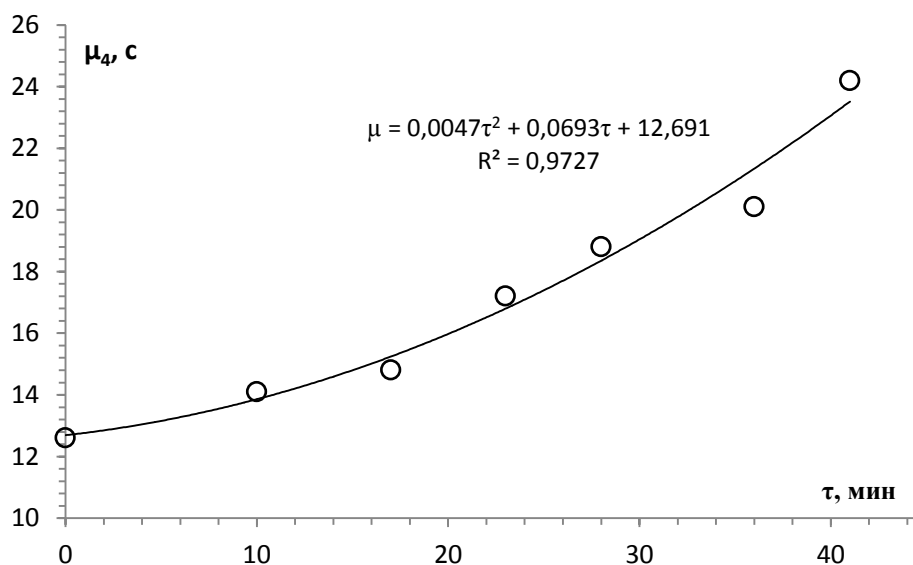


Рисунок 3.1. Возрастание вязкости реакционной массы по мере протекания стадии поликонденсации

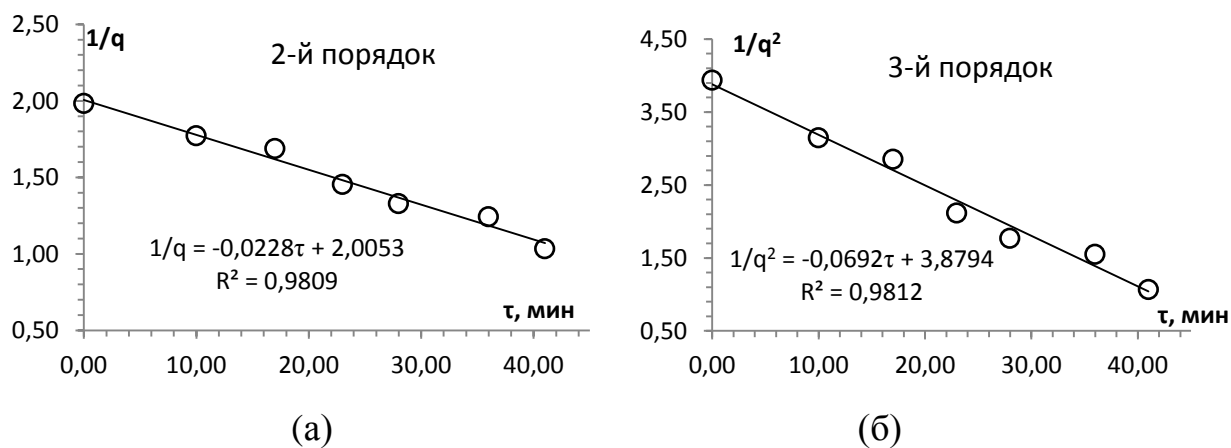


Рисунок 3.2. Кинетические закономерности стадии поликонденсации в форме уравнения второго (а) и третьего (б) порядков.

Практические данные сопоставляются теоретическим представлениям, по которым кинетика поликонденсации («кислая» стадия) карбамидоформальдегидной смолы характеризуется уравнением третьего порядка [35], т.е. зависит от концентрации двух участвующих в реакции мономеров и концентрации гомогенного катализатора (нитрат аммония). С другой стороны, справедлива и зависимость второго порядка. В данном случае такой вариант оправдан тем, что концентрация катализатора незначительно меняется в течении стадии и может быть принята за константу.

Здесь стоит отметить важное допущение, распространяющееся на дальнейшие данные. Под реагирующими по бимолекулярному механизму мономерами подразумевается один и тот же мономер, либо два разных мономера с сопоставимой реакционной способностью. Тем самым допускается сохранение бимолекулярного механизма на всём протяжении поликонденсации без углубления в частный механизм и особенности строения и реакционной способности каждого мономера. Данное допущение основано на теоретической модели авторов работы [19]. Соответственно, под константой скорости в уравнении, полученном из линии тренда графической зависимости подразумевается усредненное значение константы.

3.1.2 Кинетические характеристики синтеза резорцинформальдегидных смол.

Синтез резорцинформальдегидной смолы осуществляется в две стадии. На первой стадии (схема (42)) при 40-60 °С получают преимущественно изомерные дигидроксибензиловые спирты, на второй стадии (схема (43)) при температуре около 100°С происходит их конденсация между собой и с резорцином с образованием олигомеров. Контроль вязкости осуществляется только для второй стадии, а на первой стадии контроль осуществляется по значению показателя преломления. Судить о глубине превращения по изменению показателя преломления не совсем корректно, однако, при представлении в форме уравнения второго порядка коэффициент корреляции составил для первой стадии $R = 0,978$, для второй стадии $R = 0,973$. Коэффициенты корреляции близки между собой, что теоретически соотносится с предполагаемым механизмом образования бензиловых спиртов (бимолекулярный механизм) и их дальнейшей поликонденсации (также бимолекулярный механизм).

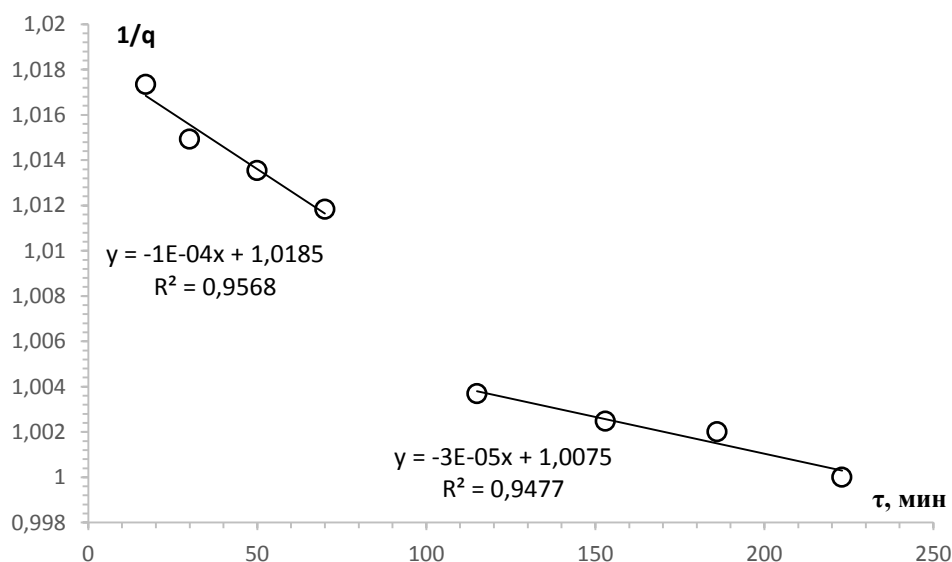


Рисунок 3.3. Представление зависимости показателя преломления в координатах кинетического уравнения второго порядка

Но перейдем к кинетическим закономерностям, полученным по значениям вязкости (см. формулы (65),(66),(68), (77)-(84)).

Таблица 3.2. Вязкостные и кинетические закономерности синтеза карбамидоформальдегидных смол.

Время, мин	Показатель преломления	Вязкость, с	Глубина превращения (псевдо концентрация), q по данным вязкости			
			0-й порядок	1-й порядок	2-й порядок	3-й порядок
τ	n_D	μ	q	$\ln q$	1/q	1/q ²
70	1,4785	10,7	0,54	-0,63	1,87	3,49
115	1,4905	13,9	0,70	-0,36	1,44	2,07
153	1,4923	14,4	0,72	-0,33	1,39	1,93
186	1,493	16,1	0,81	-0,22	1,24	1,54
223	1,496	19,1	0,96	-0,05	1,05	1,10
Коэффициент корреляции R соответствующего кинетического уравнения по всем (пяти) точкам			0,978	0,978	0,967	0,948
Коэффициент корреляции R соответствующего кинетического уравнения по первым четырем точкам			0,968	0,958	0,945	0,931
Коэффициент корреляции R соответствующего кинетического уравнения по последним четырем точкам			0,949	0,959	0,968	0,975

Если учитывать весь диапазон вязкости, в том числе первые четыре значения, то наилучшее сопоставление показывает зависимость нулевого порядка (т.е. не зависящая от концентрации реагентов). С другой стороны, если взять во внимание только последние четыре значения вязкости, то сходимость увеличивается от зависимости нулевого порядка к зависимости третьего порядка. Учитывая, что первое значение вязкости получено при отборе первой пробы второй стадии конденсации, и то, что кинетическая

закономерность второго и третьего порядка подтверждается известным механизмом реакции [31] (без влияния и с влиянием концентрации гомогенного катализатора), то принимаем кинетическую зависимость третьего порядка, представленного на рисунке 3.5. На рисунке 3.4 представлена графическая зависимость показателя преломления и вязкости по мере протекания синтеза резорцинформальдегидной смолы.

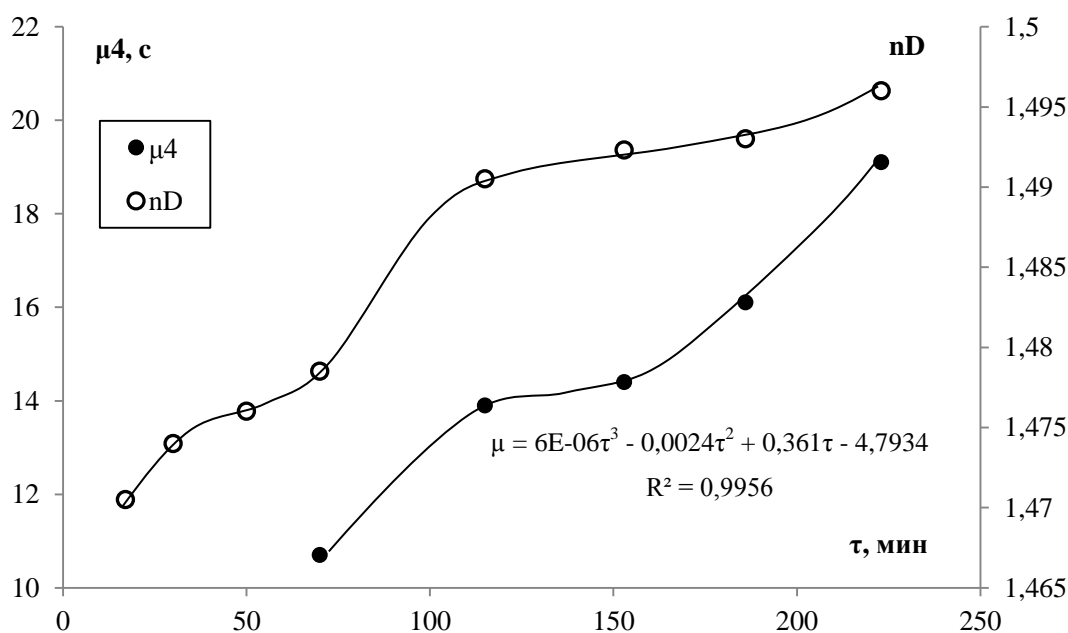


Рисунок 3.4. Зависимость показателя преломления (○) и вязкости (●) от продолжительности синтеза резорцинформальдегидной смолы.

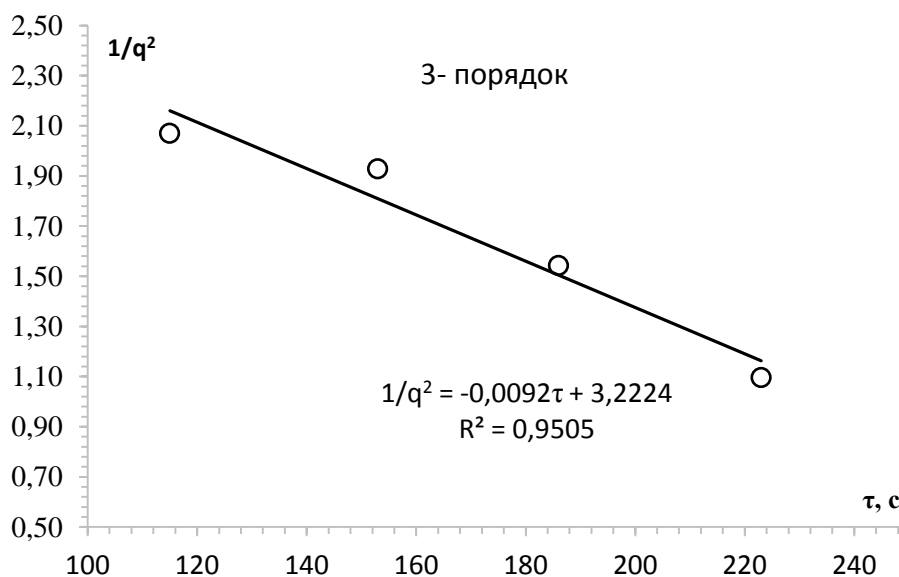


Рисунок 3.5. Кинетическую зависимость вязкости от времени в форме уравнения третьего порядка.

3.1.3 Кинетические характеристики синтеза фенолоформальдегидных смол

Так как синтез фенолоформальдегидных смол осуществлялся в одну стадию, то кинетика изучалась применительно ко всему процессу синтеза.

С использованием данных экспериментальной зависимости вязкости от времени были рассчитаны значения глубины превращения и полученные закономерности проверены на соответствие уравнениям всех целых порядков (таблица 3.3).

Таблица 3.3. Вязкостные и кинетические закономерности синтеза фенолформальдегидных смол.

Время, мин	Вязкость, с	Глубина превращения (псевдо концентрация), q			
		0-й порядок	1-й порядок	2-й порядок	3-й порядок
τ	μ_4	q	$\ln q$	$1/q$	$1/q^2$
0	10	0,25	-1,39	4,00	16,00
84	13	0,33	-1,12	3,08	9,47
124	21	0,53	-0,64	1,90	3,63
145	26	0,65	-0,43	1,54	2,37
160	38	0,95	-0,05	1,05	1,11
Коэффициент корреляции R соответствующего кинетического уравнения		0,863	0,935	0,977	0,993

Наибольшую сходимость показала зависимость третьего порядка (рисунок 3.7) с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9856$ и $R = 0,993$, что подтверждается в литературе. На рисунке 3.6 представлена зависимость вязкости реакционной массы от продолжительности синтеза

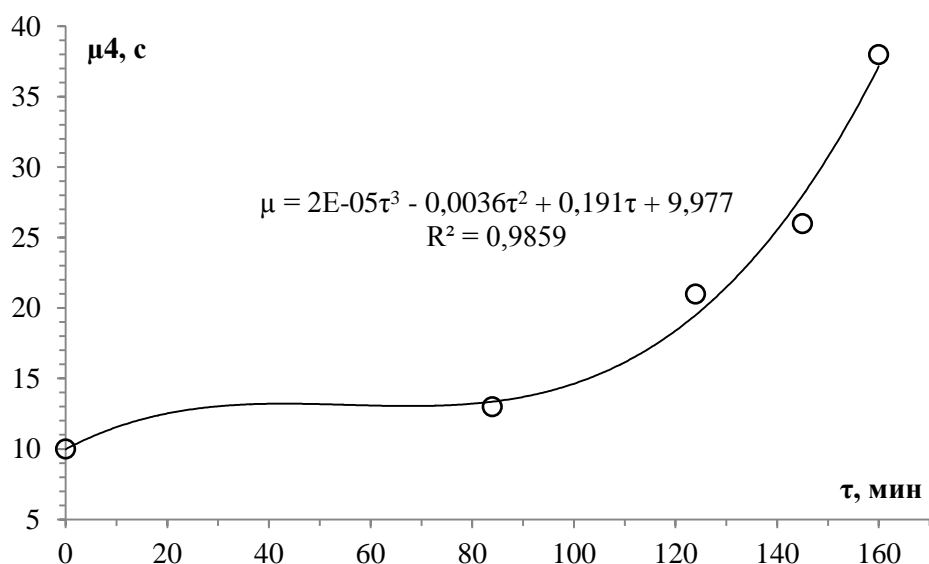


Рисунок 3.6. Зависимость вязкости от продолжительности синтеза фенолформальдегидной смолы.

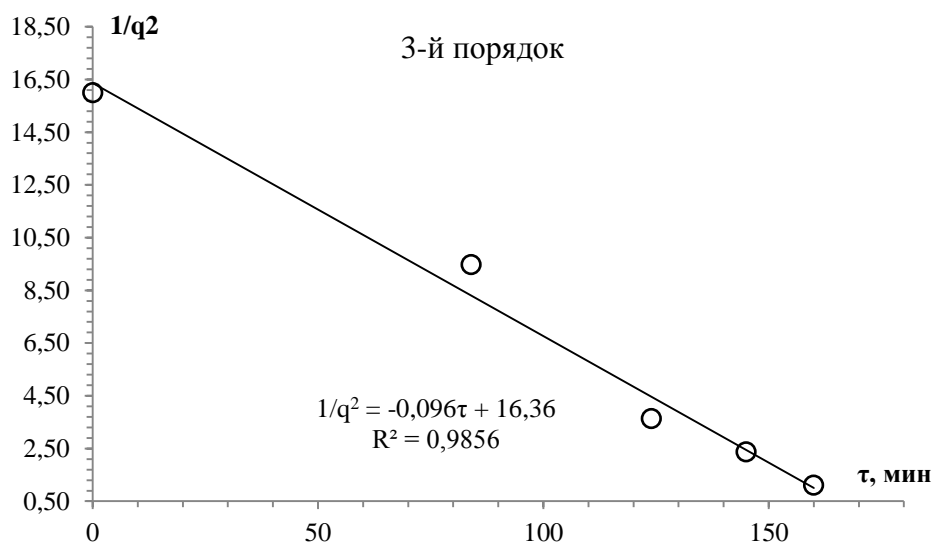


Рисунок 3.7. Кинетическую зависимость вязкости от времени в форме уравнения третьего порядка.

В целом поликонденсация фенолформальдегидных смол протекает дольше, чем карбамидоформальдегидных и резорцинформальдегидных, поэтому влияние концентрации катализатора играет значительную роль и достоверность зависимости при переходе от реакции второго к реакции третьего порядка заметнее, чем в предыдущих двух случаях.

3.3 Кинетические характеристики синтеза модифицированных фенолоформальдегидных смол.

Интерпретация кинетических зависимостей модифицированных фенолоформальдегидных смол по причине неоднозначности полученных результатов и большого объема графического и табличного материала представлены в приложении и не выносятся на защиту.

3.4 Математическое моделирование получения формальдегидных смол.

В данной работе математическая модель дискретных ХТС получения поликонденсационных смол на основе формальдегида будет представлена в виде логико-динамические модели (см. параграф 1.3.2). Как было сказано ранее, данная модель состоит из логической (левой) и динамической (правой) частей, соединенных знаком импликация, который обозначает условия перехода на следующую технологическую операцию.

Выбор данной модели обусловлен тем, что данная модель близка к так называемой «карте варки», широко применяемой на производстве многостадийных смол и полимеров, в частности при производстве смол на основе формальдегида.

Для каждого синтеза модель будет отчасти совпадать ввиду технологически близких процессов, и отличаться в основном в технологической стадии осуществления химического превращения.

Таблица 3.4. Логико-динамическая модель получения карбамидоформальдегидной смолы.

Наименование операции	Логическое условие	Команды	Реакция объекта
Начало загрузки реагентов	$h_0 \& U_1^1 \& U_2^0 \& U_H^1 \& U_M^1$	$[U_1^1, U_H^1]$	$h(\tau) = v_1 / F * \tau$
Окончание загрузки реагентов	h^*	$[U_H^1, U_1^1]$	$h = \text{const}$

Продолжение таблицы 3.4

Наименование операции	Логическое условие	Команды	Реакция объекта
Включение двигателя мешалки	h^*	$[U_M^1]$	-
Начало химической реакции	-	-	$\mu = 2E-05\tau^3 - 0,0036\tau^2 + 0,191\tau + 9,977$ $1/q^2 = -0,096\tau + 16,36$
Окончание химической реакции	μ_4, q	-	$\mu = 2E-05\tau^3 - 0,0036\tau^2 + 0,191\tau + 9,977$ $1/q^2 = -0,096\tau + 16,36$
Начало выгрузки продукта	μ_4, q	$[U_2^1]$	$h(\tau) = h^* - \sqrt{2\mu f / F \sqrt{(2gh^*\tau) + 2\mu^2 f^2 / F^2 g \tau^2}}$
Окончание выгрузки продукта	$h = 0$	$[U_2^0]$	$h = 0$

В таблице 3.4. представлена логико-динамическая модель получения карбамидоформальдегидной смолы.

В таблице 3.5. Представлена логико-динамическая модель получения резорцинформальдегидной смолы

Наименование операции	Логическое условие	Команды	Реакция объекта
Начало загрузки реагентов	$h_0 \& U_1^1 \& U_2^0 \& U_H^1 \& U_M^1$	$[U_1^1, U_H^1]$	$h(\tau) = v_1 / F * \tau$
Окончание загрузки реагентов	h^*	$[U_H^1, U_1^1]$	$h = \text{const}$
Включение двигателя мешалки	h^*	$[U_M^1]$	-
Разогрев до первой стадии конденсации	h^*	$[U_T^1]$	$t(\tau) = t_0 + f(\tau, C_p, G_T)$
Начало первой стадии конденсации	t	-	$n_D = 6E-06\tau^3 - 0,0024\tau^2 + 0,361\tau - 4,7934$
Окончание первой стадии конденсации	n_D	-	$n_D = 6E-06\tau^3 - 0,0024\tau^2 + 0,361\tau - 4,7934$
Разогрев до второй стадии конденсации	n_D	$[U_T^2]$	$t(\tau) = t_0 + f(\tau, C_p, G_T)$
Начало второй стадии конденсации	t	$[U_T^2]$	$1/q^2 = -0,0092\tau + 3,2224$ $R^2 = 0,9505$ $\mu = 6E-06\tau^3 - 0,0024\tau^2 + 0,361\tau - 4,7934$
Окончание второй стадии конденсации	μ, q	-	$1/q^2 = -0,0092\tau + 3,2224$ $R^2 = 0,9505$ $\mu = 6E-06\tau^3 - 0,0024\tau^2 + 0,361\tau - 4,7934$
Начало охлаждения	μ, q	$[U_T^3]$	$t(\tau) = t_0 - f(\tau, C_p, G_T)$
Добавление щелочи	t	U_{OH}^1	$h(\tau) = v_1 / F * \tau$
Охлаждение	n_D	$[U_T^4]$	$t(\tau) = t_0 - f(\tau, C_p, G_T)$
Начало выгрузки продукта	μ, q	$[U_2^1]$	$h(\tau) =$ $= h^* - v_2 \mu f / F \sqrt{(2gh^* \tau) + 2\mu^2 f^2 / F^2 g \tau^2}$
Окончание выгрузки продукта	$h = 0$	$[U_2^0]$	$h = 0$

Таблице 3.6. Логико-динамическая модель получения фенолформальдегидной смолы.

Наименование операции	Логическое условие	Команды	Реакция объекта
Начало загрузки реагентов	$h_0 \& U_1^1 \& U_2^0 \& U_H^1 \& U_M^1$	$[U_1^1, U_H^1]$	$h(\tau) = v_1 / F * \tau$
Окончание загрузки реагентов	h^*	$[U_H^1, U_1^1]$	$h = \text{const}$
Включение двигателя мешалки	h^*	$[U_M^1]$	-
Разогрев до температуры реакции	h^*	$[U_T^1]$	$t(\tau) = t_0 + f(\tau, C_p, G_T)$
Начало химической реакции	-	-	$\mu_4(\tau) = 2E-05\tau^3 - 0,0036\tau^2 + 0,191\tau + 9,977;$ $1/q^2 = -0,096\tau + 16,36$
Окончание химической реакции	μ_4, q	-	$\mu_4(\tau) = 2E-05\tau^3 - 0,0036\tau^2 + 0,191\tau + 9,977;$ $1/q^2 = -0,096\tau + 16,36$
Охлаждение	μ_4, q		$t(\tau) = t_0 - f(\tau, C_p, G_X)$
Начало выгрузки продукта	μ_4, q	$[U_T^2]$	$h(\tau) = h^* - \sqrt{2\mu f / F \sqrt{(2gh^*\tau) + 2\mu^2 f^2 / F^2 g \tau^2}}$
Окончание выгрузки продукта	$h = 0$	$[U_2^0]$	$h = 0$

Таким образом, в работе представлены логико-динамические модели рассматриваемых процессов получения карбаминоформальдегидной, резорцинформальдегидной и фенолформальдегидной смол.

Поставленная цель работы достигнута.

4. РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ

Ввиду того, что основная часть результатов работы представляет собой результаты математической обработки экспериментальных данных, в данном разделе работы будут представлены основные алгоритмы, закономерности и непосредственно расчётные формулы, используемые в работе.

4.1 Глубина превращения и псевдо концентрация.

Прежде чем перейти к анализу кинетических характеристик стоит уделить внимание получению исходных данных для построения кинетических зависимостей.

Кинетику химических реакций, как правило, выражают в виде зависимости изменения концентрации реагирующих или образующихся веществ от времени в уравнениях различного порядка:

$$C_i(X_i) = f(\tau) \quad (64)$$

Ось ординат также справедливо выражать в виде степени превращения (или, по-другому конверсии) исходных веществ или выхода продуктов реакции, выраженные в долях или процентах.

В случае обратимости реакции кинетика характеризуется равновесной степенью превращения, т.е. некоторой максимальной степенью превращения, достигаемой при данных неизменных условиях (например, температура, давление). Отношение степени превращения исследуемого вещества на текущий момент времени реакции τ_i к максимально достижимой равновесной степени превращения есть величина глубины превращения [50]:

$$q = \frac{X_i}{X_{max}} \quad (65)$$

В процессах поликонденсации глубина превращения мономеров или функциональных групп также может использоваться для оценки кинетики реакции. Глубина превращения, выраженная через степень превращения функциональных групп взаимосвязана с молекулярной массой

образующегося полимера. Однако, точное определение молекулярной массы является часто трудоёмкой задачей в химии полимеров. Поэтому для качественных суждений о протекающем процессе можно использовать вместо данных о молекулярной массе данные о вязкости полученного полимера (приведенной, условная, логарифмической, характеристической), а глубину превращения отождествляют с выходом полимера [50]:

$$q = \frac{X_i}{X_{max}} \propto \frac{MM_i}{MM_{max}} \propto \frac{\mu_i}{\mu_{max}} \quad (66)$$

Предельное значение вязкости, на которой заканчивается данная стадия, пропорциональна значению некоторой конечной средней молекулярной массе полимера и, соответственно, конечной степени превращения.

Молекулярная масса связана с вязкостью растворов полимеров уравнением Марка-Куна-Хаувинка, в котором под вязкостью подразумевается характеристическая вязкость:

$$|\eta| = K \cdot M^a, \quad (67)$$

где

μ - характеристическая вязкость;

K – константа пропорциональности;

a – константа, характеризующая тип полимера и его разветвленность;

M – молекулярная масса полимера.

Характеристическая вязкость равна изменению вязкости раствора при добавлении к нему некоторого количества полимера. В данном же исследовании вязкость, определяемая экспериментально на вискозиметре ВЗ-4 является условной вязкостью, равной изменению вязкости реакционной массы при образовании в ней некоторого количества полимера. Исходя из вышесказанного, можно связать глубину превращения с относительным изменением условной вязкости, а именно для расчета принять пропорциональность глубины превращения (выхода полимера) отношения

условной вязкости на текущий момент времени к условной вязкости на момент окончания стадии (или синтеза). Таким образом, при построении кинетических зависимостей «концентрация – время» в случае реакции поликонденсации (и полимеризации) концентрацию продукта, т.е. полимера можно заменить на значение глубины превращения. В результате кинетические зависимости будут представлены в виде функции глубины превращения от времени:

$$q = f(\tau) \quad (68)$$

И могут математически обрабатываться в общепринятых зависимостях n -го порядка.

4.2 Моделирование кинетики химических реакций реакции

Формальная кинетика рассматривает процесс, не интересуясь механизмом реакции, чисто количественно описывает результат всех стадий, всех превращений, результат всей реакции в целом. Поэтому конечной задачей формальной кинетики является составление уравнения для расчета константы скорости данной реакции, т. е. уравнения, позволяющего в любой момент времени рассчитать скорость реакции как функцию концентрации. Для этого необходимо определить порядок реакции по отношению к каждому из реагирующих веществ, составить дифференциальное уравнение для скорости реакции и проинтегрировать его. Составление дифференциального кинетического уравнения — задача физико-химическая, требующая знания порядка реакции. Интегрирование дифференциального уравнения — задача чисто математическая [49].

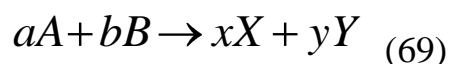
Моделирование кинетики химических реакций заключается в анализе и построении зависимости изменения концентрации реагентов и продуктов от времени протекания реакции, т.е. в определении «скорости реакции».

Скоростью химической реакции в общем виде называют изменение числа молей реагентов (как продуктов реакции, так и исходных веществ) в результате химического взаимодействия в единицу времени в единице

объема (для гомогенных процессов) или на единицу поверхности (для гетерогенных процессов).

Скорость реакции, как правило, обозначается в англоязычной литературе буквами r , R , W .

Почти все скорости реакции зависят от концентрации реагентов, тогда как для обратимых реакций они также подвержены воздействию продуктов. Математическое выражение, которое связывает скорость реакции и концентрацию присутствующих видов, называется законом скорости реакции, кинетическим законом или, проще говоря, законом скорости. Предполагая, что рассматриваемая реакция включает в себя элементарный процесс:

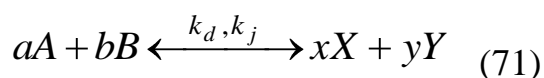


то соответствующий закон скорости может быть записан в следующем виде:

$$v = k [A]^a [B]^b \quad (70)$$

где степени a и b известны как частичные порядки реакции для компонентов A и B , а константа пропорциональности k называется удельной константой скорости реакции или просто константой скорости. Эта константа не зависит от концентраций реагентов, но зависит от температуры, давления и реакционной среды. Частичные порядки можно отождествлять только со стехиометрическими коэффициентами, когда мы имеем дело с элементарной реакцией. Закон скорости любой реакции всегда должен определяться экспериментально. Формулировка этого принципа известна как Закон массового действия, который можно утверждать, что в разбавленных растворах скорость каждой химической реакции пропорциональна продукту концентрации реагентов, не зависит от концентрации других видов и наличие каких-либо других реакций.

Рассмотрение случая элементарной обратимой реакции



где a, b, x и y - целые числа, этот же закон указывает, что скорость реакции определяется выражением

$$v = k_d [A]^{-a} [B]^{-b} - k_j [X]^{-x} [Y]^{-y} = v_d - v_j \quad (72)$$

При равновесии $v_d = v_j$, и, поскольку в целом $v = 0$, получаем

$$\left(\frac{k_d}{k_j} \right) = \frac{[X]_{eq}^{-x} [Y]_{eq}^{-y}}{[A]_{eq}^{-a} [B]_{eq}^{-b}} = K_{eq} \quad (73)$$

где K_{eq} - константа равновесия реакции.

На первый взгляд может показаться странным, что выражение константы равновесия зависит только от стехиометрии реакции, когда она обусловлена приравниванием законов скорости для прямой и обратной реакций, где эти реакции имеют эмпирический характер и, за исключением случая элементарных реакций, выражения скорости не могут быть получены из общего уравнения для химической реакции. Однако это наблюдение основывается на важном физическом принципе, принципе микроскопической обратимости. Это можно сформулировать в том виде, что в состоянии макроскопического равновесия каждый элементарный процесс находится в равновесии и обратим на микроскопическом уровне. Другими словами, механизм обратимой реакции тот же в прямом и обратном направлениях.

Таким образом, с одной стороны, скорость реакции выражается через изменение концентрации вещества во времени

$$r = \frac{\Delta C_i}{\Delta \tau} \quad (74)$$

С другой стороны, скорость реакции выражается через

$$r = k \cdot \prod_1^j C_i^{v_i}, \text{ например, } r = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (75)$$

Поэтому, если приравнять оба уравнения, то получаем уравнения для моделирования кинетики химической реакции. В форме частных производных это уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = f(k, C_i) \quad (76)$$

Как правило, после составления дифференциальных уравнений производится их анализ в графической форме. В этом случае наглядно представляется изменение концентрации того или иного компонента (как исходного так и продукта) реакции в зависимости от времени. Одновременно на данный график могут наноситься экспериментальные данные и проводится анализ расхождения. В итоге, по анализу отклонения определяется адекватность и применимость разработанной модели математической модели к изучаемой химической системе [50].

Формы записи кинетических уравнений зависят от стехиометрического уравнения, наличия обратимых процессов и фазового типа процесса (гомо- или гетерогенный).

Общие формы записи кинетических уравнений в дифференциальной и интегральной форме:

Нулевой порядок реакции:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k \quad (77)$$

$$C = C_0 - k\tau \quad (78)$$

Первый порядок реакции:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_1 C \quad (79)$$

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 \tau \quad (80)$$

Второй порядок реакции:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_2 C^2 \quad (81)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 \tau \quad (82)$$

Третий порядок реакции:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_3 C^3 \quad (83)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k_3 \tau \quad (84)$$

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5.1 Описание лабораторной установки получения смол

Лабораторная установка синтеза смол представляет собой круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и одним свободным выходом для загрузки дополнительных реагентов, отбора проб, корректировки pH и проверки температуры реакционной массы. Нагревание осуществляется на водяной бане, температура которой контролируется термометром (рисунок 5.1).



Рисунок 5.1 – Лабораторная установка синтеза смол.

Для отбора и анализа проб использовались мерные стаканы объёмом 50-100 мл, стеклянные палочки, пипетки. Температура в реакционной массе не контролировалась постоянно ввиду конструкционных особенностей, однако условно приравнивалась к температуре водяной бани при изотермическом режиме работы.

5.2 Синтез карбамидоформальдегидных смол.

Синтез карбамидоформальдегидной смолы на крепком осуществлялся по известной промышленной методике.

На аналитических весах заранее взвешиваются исходные реагенты для синтеза данной смолы:

- Формальдегид – 120 г;
- Первая порция карбамида – 64,2 г;
- Вторая порция карбамида – 40 г.

В круглодонную колбу загружают крепкий формалин. С помощью щелочи КОН (10%) корректируют рН данного вещества до 7,5 – 9,0 при постоянном перемешивании.

Затем в колбу добавляют первую порцию карбамида и выдерживают при постоянном перемешивании при 90 ± 2 °С в течение 30 мин. При данной реакции происходит образование метилольных (оксиметиленовых) групп. При окончании первой стадии реакционную смесь охлаждают до 85 °С, корректируют рН до 5, тем самым индуцируя реакцию поликонденсации, при которой осуществляется взаимодействие метилольных групп между собой и карбамидом, при этом наблюдается наращивание цепи, формирование структуры и рост вязкости. Текущий процесс продолжается до получения необходимого значения условной вязкости.

Охлаждают полученную смолу до 75 °С, нейтрализуют рН до 7 и загружают вторую порцию карбамида. При температуре, равной 65 °С, происходит выдержка смолы в течение 40 – 60 мин для набора необходимого значения величины коагуляции.

По завершению данного процесса происходит последняя корректировка pH до 8,0 – 8,5 для предотвращения полимеризации смолы при хранении и дальнейшее ее охлаждение до 35 – 30 °С.

5.3 Синтез резорцинформальдегидной смолы

Для синтеза была выбрана промышленная марка резорцинформальдегидной смолы с тем отличием, что в качестве растворителя была выбрана вода и исключены органические растворители. Это было сделано для исключения влияния разных типов растворителей на механизм поликонденсации, а также исключения вовлечения растворителей в реакцию, т.к. они содержат гидроксильные группы. Мольное отношение резорцина к формальдегиду составляет 2 к 1, вода составляет около 40% от общей массы загрузки.

Точная загрузка реагентов приведена для каждого синтеза в отдельности. Во избежание эффекта масштабирования масса реакционной смеси для каждого из синтезов оставалась примерно одинаковой.

Общая методика синтеза состоит из следующих стадий:

1) Загрузка формалина и растворителей

На первой стадии производится загрузка формалина, воды (в случае промышленного аналога дополнительно загрузка органических растворителей), затем проводится отбор пробы на анализ коэффициента рефракции K_r и pH. Уровень pH должен быть около 5. В случае необходимости (формалин имеет кислую реакцию) корректировку pH следует проводить уксусной кислотой.

2) Загрузка резорцина

Кристаллический резорцин загружают в реактор, стараясь избежать слеживания и слипания.

3) Растворение резорцина и подогрев

Осуществляют подогрев до 20-25 °С. Перемешивают до растворения 20-30 минут, учитывая возможность эндотермического теплового эффекта. По окончании отбирают пробу на анализ коэффициента рефракции Кр.

4) Стадия конденсации

Осуществляют разогрев до 40-43 °С. Выдержка при данной температуре составляет 2 часа.

5) Нагрев до активной температуры

Осуществляют нагрев до 92-98 °С. Скорость подъема 1,5 °С/мин до температуры 50-60 °С. Дальнейшая скорость нагрева 1,0 °С/мин. Возможно проявление экзотермического эффекта.

6) Стадия конденсации до набора необходимого показателя вязкости

Необходимый порог вязкости (μ) составляет 42 сек при 20 °С (для системы вода-органические растворители). Вязкость начинают фиксировать с момента достижения 92 °С.

7) Охлаждение

После достижения заданной вязкости начинают охлаждать реакционную массу

8) Корректировка рН

После начала охлаждения аккуратно добавляют 50% раствор гидроокиси натрия до рН = 7,9-8,0. С увеличением рН возрастает вязкость, поэтому категорически не рекомендуется резко повышать рН.

9) Охлаждение

Охлаждение до температуры 20-30 °С или температуры окружающей среды, если она соответствует указанным пределам.

Стандартная загрузка составляет:

Формалин (37%)	–	19,5%
Резорцин	–	55,3%
Метанол, диэтиленгликоль, вода	–	остальное до 100%.

Загрузка гидроокиси натрия (50%-ный раствор) составляет примерно 3,4% от массы реакционных компонентов и может регулироваться от достигаемого значения рН.

Соотношение метанола, диэтиленгликоля и воды не приводится ввиду коммерческой тайны данной рецептуры.

5.4. Синтез фенолоформальдегидных смол

На аналитических весах заранее взвешиваются исходные реагенты для синтеза данной смолы:

- Формалин 37%-ный – 129,5 г;
- Фенол – 71,4 г;
- Гидроксид натрия 50%-ный – 5,5 г.

В круглодонную колбу производят загрузку кристаллического фенола. Затем реагент расплавляют, нагревая его до 56 °С. В колбу загружают щелочь NaOH (50%) и перемешивают. Полученную смесь разогревают до 65 °С и при данной температуре равномерно загружают 37%-ный формалин.

Затем реакционную смесь нагревают до 85 ± 2 °С и при данной температуре выдерживают при постоянном перемешивании. Текущий процесс продолжается до получения необходимого значения условной вязкости.

Полученную смолу охлаждают до 25 °С при постоянном перемешивании.

5.5 Синтез модифицированных фенолоформальдегидных смол.

5.5.1 Базовая методика синтеза без модификатора.

Синтез фенолформальдегидной смолы резольного типа осуществляется по следующей схеме: на аналитических весах взвешиваются исходные реагенты – фенол, 50%-ный водный раствор щелочи (NaOH) и 37%-ный водный раствор формальдегида (формалин).

В начале синтеза в круглодонную колбу добавляется кристаллический фенол. Затем его расплавляют, нагревая его до 56°C. После этого добавляют раствор щелочи (NaOH), используемый в качестве регулятора pH. Полученную смесь нагревают до 65 °C и при данной температуре равномерно приливают формалин. Мольное отношение фенола к формальдегиду составляет 1:2.

Затем реакционную смесь нагревают до температуры 85°C при постоянном перемешивании. По мере протекания реакции достигается определенное значение желаемой вязкости, после чего смолу быстро охлаждают и выгружают из реактора.

После того как смола охладится ее анализируют на несколько показателей: водородный показатель, ед. pH, условная вязкость при 20±5°C, плотность, г/см³, показатель преломления при 20 ±5°C и сухой остаток, %масс.

Стандартная загрузка реагентов, м. ч.:

Фенол 34,54

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 2,7

Формалин 62,76

Время начала синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Таблица 5.1 Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Нормы по ТУ-2223-028-14559685-2014	Экспериментальные данные
Водородный показатель, ед. pH	9,0-9,5	9,0
Условная вязкость при 20±5C, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	57
Плотность, г/см ³	-	1,166
Показатель преломления при 20 ±5°C	1,47-1,48	1,47
Сухой остаток, % масс.	50-52	50,6

5.5.2 Первая серия синтезов смол с модифицирующими добавками.

1) Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением поливинилового спирта (ПВС).

Загрузка реагентов:

Фенол 40,4 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

ПВС 2,1 г.

Формалин 81,6 г.

Мольное соотношение ПВС : Фенол : Формальдегид = 1 : 3 : 8

Таблица 5.2 Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (ПВС)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	9,0
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	124
Плотность, г/см ³	-	1,14
Показатель преломления при 20 ±5°С	1,47-1,48	1,434
Сухой остаток, % масс.	50-52	51,3

2) Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением глюкозы.

Загрузка реагентов:

Фенол 40,3 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Глюкоза 8,5 г.

Формалин 81,6 г.

Мольное соотношение Глюкоза : Фенол : Формальдегид = 1 : 9: 20

Таблица 5.3 Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Глюкоза)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	8,5-9,0
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	112,81
Плотность, г/см ³	-	1,1599
Показатель преломления при 20 ±5°С	1,47-1,48	1,453
Сухой остаток, % масс.	50-52	54,6

3) Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением патоки.

Загрузка реагентов:

Фенол 40,3 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Патока 8,5 г.

Формалин 81,6 г.

Таблица 5.4 Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Патока)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	9,0
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	74,03
Плотность, г/см ³	-	1,1614

Показатель преломления при 20 ±5°C	1,47-1,48	1,456
Сухой остаток, % масс.	50-52	50,4

4) Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением резорцина.

Загрузка реагентов:

Фенол 40 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Резорцин 5,2 г.

Формалин 81,6 г.

Таблица 5.5 Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Резорцин)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	1-2
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	30,07
Плотность, г/см ³	-	1,1373
Показатель преломления при 20 ±5°C	1,47-1,48	1,468
Сухой остаток, % масс.	50-52	50,24

5.5.3. Вторая серия синтезов смол с модифицирующими добавками.

Данная серия синтезов проводилась в две стадии: на первой стадии готовилась исходная смола фенола с формальдегидом и доводилась до заметного возрастания условной вязкости и покраснения реакционной массы.

Контроль осуществлялся по показателю вязкости. Как правило, необходимое значение достигалось при отборе второй пробы. На второй стадии, не изменяя условия синтеза, равномерно загружалась модифицирующая добавка. Синтез продолжался до получения необходимого значения условной вязкости.

1) Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением ПВС.

Загрузка реагентов:

Фенол 40,4 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроксида калия) 3,5 г.

ПВС 4,2 г.

Формалин 81,6 г.

Таблица 5.6 Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Раствор резорцина в формалине)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	8
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	117,3
Плотность, г/см ³	-	1,138
Показатель преломления при 20 ±5°С	1,47-1,48	1,477
Сухой остаток, % масс.	50-52	49,34

2) Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением р-ра резорцина в формалине.

Загрузка реагентов:

1 стадия: Фенол 40,4 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Формалин 70 г.

2 стадия: Резорцин – 5,2 г.

Формалин 11,6

Таблица 5.7 Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Раствор резорцина в формалине)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	1-2
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	266,6
Плотность, г/см ³	-	1,132
Показатель преломления при 20 ±5°С	1,47-1,48	1,474
Сухой остаток, % масс.	50-52	60,51

3) Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением патоки.

Загрузка реагентов:

Фенол 40,3 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Патока 8,5 г.

Формалин 81,6 г.

Таблица 5.8 Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Патока)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	8-9
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	42,53
Плотность, г/см ³	-	1,189
Показатель преломления при 20 ±5°С	1,47-1,48	1,638
Сухой остаток, % масс.	50-52	44,8

4) Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением глюкозы

Загрузка реагентов:

Фенол 40,3 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Глюкоза 8,5 г.

Формалин 81,6 г.

Таблица 5.9 Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Глюкоза)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	8-9
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246,сек.	45-55	50,07
Плотность, г/см ³	-	1,210

Показатель преломления при 20 ±5С	1,47-1,48	1,640
Сухой остаток, %масс.	50-52	45,57

б) Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением р-ра резорцина в формалине.

Данный синтез проводился в две стадии: на первой стадии готовилась исходная смола фенола с формальдегидом до заметного возрастания условной вязкости и покраснения реакционной массы. На второй стадии, не прерывая процесса, раствор резорцина в формалине равномерно загружался в колбу при температуре 85 °С. Текущий процесс продолжался до получения необходимого значения условной вязкости.

Загрузка реагентов:

1 стадия: Фенол 40,4 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Формалин 70 г.

2 стадия: Резорцин – 5,2 г.

Формалин 11,6

Таблица 5.10 Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Раствор резорцина в формалине)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	8
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	44,7

Плотность, г/см ³	-	1,161
Показатель преломления при 20 ±5°C	1,47-1,48	1,479
Сухой остаток, % масс.	50-52	46,4

5.6 Методы испытаний характеристик резорцинформальдегидных смол

5.6.1 Определение внешнего вида смолы

Цвет и однородность смолы определяется визуально по образцу, налитому в стеклянный стакан.

5.6.2 Определение концентрации водородных ионов (рН)

Концентрацию водородных ионов определяют потенциометрическим методом при помощи рН-метров лабораторного типа или иономера в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

5.6.3 Определение условной вязкости смолы

Условная вязкость является величиной, измеряющейся временем истечения определенного объема жидкости.

В емкость вискозиметра типа ВЗ-246 с соплом диаметром 4 мм наливают смолу объемом 100 мл до верхнего края прибора, при этом закрывают отверстие сопла внизу вискозиметра. Под сток данного приспособления ставят стеклянный стакан вместимостью 150 мл. Открывают нижнее отверстие и с течением смолы включают секундомер. Секундомер останавливают в тот момент, когда смола прекращает свое течение из вискозиметра. Данный анализ проводится при температуре 20±0,5 °С.

За результат принимается время истечения 100 мл смолы.

В условиях проведения лабораторного синтеза отсутствует возможность отбора пробы объемом 100 мл, поэтому проводится отбор 20 мл реакционной массы и при расчёте вязкости учитывается поправочный

коэффициент, выведенный в проведенных ранее исследованиях и равный 3,14. [Важенин].

5.6.4 Определение массовой доли сухого остатка

На аналитических весах взвешивают пустой металлических бюкс, затем в него заливают 1,3 – 1,5 г смолы, взвешивают бюкс с навеской на аналитических весах и ставят его в сушильный шкаф на 1 часа при 130 °С. По истечению данного времени металлический бюкс с сухим остатком ставят в эксикатор для охлаждения, затем взвешивают его.

Массовую долю сухого остатка рассчитывают по следующей формуле:

$$W = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100\% ,$$

где

m_1 – масса пустого металлического бюкса;

m_2 – масса бюкса со смолой;

m_3 – масса бюкса с сухим остатком.

5.6.5 Определение плотности.

Плотность определяется весовым методом [26]. В цилиндр объемом 50 – 100 мл, предварительно взвешенном на весах с точностью не менее 0,01 г наливается смола до определенного объема и взвешивается повторно.

Плотность определяется по формуле:

$$d_{20} = \frac{m_n - m_0}{V} ,$$

где

d_{20} – плотность, г/см³

m_n – масса цилиндра с навеской;

m_0 – масса пустого цилиндра;

V – объем смолы в цилиндре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Проведен анализ литературных данных по тематике моделирования химико-технологических систем периодического действия, в том числе процессов получения поликонденсационных смол на основе формальдегида.
2. Синтезирован ряд формальдегидных смол и определены зависимости их основных характеристик во времени.
3. Определены общие кинетические закономерности получения поликонденсационных смол на основе формальдегида.
4. Предложены логико-динамические математические модели получения рассматриваемых смол.
5. Произведены расчеты математических моделей технологической стадии синтеза смол.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Макаров В.В. Математическое моделирование химико-технологических систем: учеб. Пособие / В.В. Макаров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. – 92с.
2. Anders Rasmuson, Bengt Andersson, Louise Olsson and Ronnie Andersson. Mathematical Modeling in Chemical Engineering. University Printing House, Cambridge CB2 8BS, United Kingdom, 2014, 196 p.
3. Островский Г.М. Моделирование сложных химико-технологических систем / Г.М. Островский, Ю. М. Волин. – М.: Химия, 1975. – 312 с.
4. Протоdjяконов И.О. Динамика процессов химической технологии. – М.: Химия, 1984. – 3-4 стр.
5. Гордеев Л.С. Системный анализ производств многономенклатурной химической продукции Л.С. Гордеев, В.В. Макаров, А.Л. Бирюков, Ю.В. Сбоева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 128 с.
6. Patrick L. Heider. Scale-up of Continuous Chemical Synthesis Systems. Massachusetts Institute of Technology, 2013, 102 p.
7. Miles S. Okino and Michael L. Mavrovouniotis. Mathematical Models of Chemical Reaction Systems. Chemical Reviews, 1998, Vol. 98, No. 2 393
8. Ajmone Marsan, M., Balbo, G., Conte, G.: Performance Models of Multiprocessor Systems. MIT Press, Cambridge (1986)
9. Merlin, P. and D. Farber, 1976. Recoverability of communication protocols - implications of a theoretical study. IEEE Trans. on Communications, 9(4), p. 381-404.
10. Venkatesh, K., Zhou, M.C., and Caudill, R., Comparing Ladder Logic Diagrams and Petri Nets for Sequence Controller Design through a Discrete Manufacturing System, to appear in IEEE Trans. on Industrial Electronics, 1994.
11. Andreadakis, S.K., and A.H. Levis. 1988. Synthesis of distributed command and control for the outer air battle. Proceedings of the 1988 Symposium on C² Research. SAIC, McLean, VA

12. Mandrioli, D., A. Morzenti, M. Pezze, P. Pietro S. and S. Silva. 1996. A Petri net and logic approach to the specification and verification of real time systems. In: Formal Methods for Real Time Computing (C. Heitmeyer and D. Mandrioli eds), John Wiley & Sons Ltd
13. Tsai, J., S. Yang, and Y. Chang. 1995. Timing constraint Petri nets and their application to schedulability analysis of real-time system specifications. IEEE Transactions on Software Engineering 21(1): 32-49
14. Landeghem, Rik and Carmen-Veronica Bobeanu. 2002. Formal modeling of supply chain: an incremental approach using Petri nets. 14th European Simulations Symposium and Exhibition Dresden, Germany.
15. Aalst, Wil, and Kees van Hee. 2000. Workflow Management: Models, Methods, and Systems. Massachusetts: MIT Press
16. Lin, Chuang, Liqin Tian and Yaya Wei. 2002. Performance equivalent analysis of workflow systems, Journal of Software 13(8): 1472-1480
17. Jiacun Wang. Petri Nets for Dynamic Event-Driven System Modeling. Department of Software Engineering, Monmouth University, 2006, 17 p.
18. Peterson, J. L. 1981. Petri Net Theory and the Modeling of Systems. N.J.: Prentice-Hall
19. L. L. Jacobsen & W. H. Ray (1992) Unified Modeling for Polycondensation Kinetics, Journal of Macromolecular Science, Part C, 32:3-4,407-519
20. de Jong, J. I.; de Jonge, J. The Reaction of Urea with Formaldehyde. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 1952, 71, 643 – 660.
21. Лосев, И. П. Введение в химию искусственных смол и пластических масс [Текст] / И. П. Лосев, Г. С. Петров. – Москва: Главная редакция химической литературы. – 1938. – 217 с.
22. Доронин, Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке: справочник / Ю. Г. Доронин, М. М. Свиткина, С. Н. Мирошниченко. – Москва: Лесная промышленность, 1979. – 208 с.

23. Вирпша, З. Аминопласты [Текст] / З. Вирпша, Я. Бжезиньский; пер. с польского И. В. Холодовой. – Москва: «Химия». – 1973. – 344 с.
24. Steinhof, O.; Kibrik, E. J.; Scherr, G.; Hasse, H. Quantitative and Qualitative ^1H , ^{13}C , and ^{15}N NMR Spectroscopic Investigation of the Urea – Formaldehyde Resin Synthesis. *Magn. Reson. Chem.* 2014, 52, 138 – 162.
25. Steinhof, O. NMR-spektroskopische Aufklärung des bei der Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd auftretenden Reaktionsnetzwerks. Ph.D. Thesis, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany. Cuvillier Verlag: Göttingen, Germany, 2010, ISBN 978-3-86955-525-6.
26. J. Kibrik, Oliver Steinhof, Gunter Scherr, Werner R. Thiel, and Hans Hasse On-Line NMR Spectroscopic Reaction Kinetic Study of Urea – Formaldehyde Resin Synthesis *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 12602 – 12613
27. Hahnenstein, I.; Albert, M.; Hasse, H.; Kreiter, C. G.; Maurer, G. NMR Spectroscopic and Densitetric Study of Reaction Kinetics of Formadehyde Polymer Formation in Water, Deuterium Oxide, and Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 440 – 445
28. Шайбер, И. Химия и технология искусственных смол [Текст] / И. Шайбер; пер. с нем. Б. Н. Рутовского, науч. ред. Б. Н. Рутовского. – Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. – 1949. – 594 с.
29. Gaca KZ, Parkinson JA, Sefcik J, Kinetics of early stages of resorcinolformaldehyde polymerization investigated by solution-phase nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Polymer* (2017).
30. Wim. Dankelman and Jacq. M. H. Daemen. Gas chromatographic and nuclear magnetic resonance determination of linear formaldehyde oligomers in formalin. *Anal. Chem.* 1976482401-404
31. Энциклопедия полимеров, -т. 3, М., 1977, с. 325; Кноп А., Шейб В., Фенольные смолы и материалы на их основе, пер. с англ. О. С. Матюхина., М., 1983.

32. Britten A., MacIntyre M. M., Miadonye A. Evaluation of phenolic resins from one-pot microwave synthesis // WIT Transactions on Modelling and Simulation. – 2007. – Vol. 46. – P. 861 – 869.

33. Гигиенические нормативы: ГН 2.3.3.972-00. Гигиена питания. Тара, посуда, упаковка, оборудование и другие виды продукции, контактирующие с пищевыми продуктами. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами [Текст]. – Москва. – 2000. – 34 с.

34. M.I. Siling, I.V. Adorova. The kinetics and mechanism of polycondensation of phenol with formaldehyde in acid medium. *Vysokomol. soyed.* A14. 51 (10), 2124-2130 pp., 1972

35. Осипова, Г.В. Химия и физика полимеров: учеб. пособие: ч. 2: / Г.В. Осипова, Г.Н. Беспалова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2012. – 92 с.

36. Николаев, А. Ф. Технология пластических масс [Текст] / А. Ф. Николаев. – Л.: «Химия», 1977. – 368 с.

37. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров [Текст]: Учебное пособие для студентов химико-технологических вузов / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнёв. – Москва: «Химия», 1981. – 374 с.

38. Лосев, И. П. Химия искусственных смол [Текст] / И. П. Лосев, Г. С. Петров. – Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. – 1951. – 433 с.

39. B. Kaledkowski, J. Hetper Synthesis of phenol–formaldehyde resole resins in the presence of tetraalkylammonium hydroxides as catalysts. *Polymer* 41 (2000) 1679–1684

40. Book: Reactive Polymers: Fundamentals and Applications. Ch.5 Urea/Formaldehyde Resins, 2018

41. Andreas A. Zavitsas, Raymond D. Beaulieu, John R. Leblanc Base-catalyzed hydroxymethylation of phenol by aqueous formaldehyde. *Kinetics and*

mechanism. Presented in part at the 153rd Meeting, American Chemical Society, Miami Beach, Florida, April, 9–14, 1967.

42. Ricardi C. C., Aierbe G. A., Echeverria J. M., Mondragon I. Modelling of phenolic resin polymerization // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43. – P. 1631 – 1639.

43. C. O. Kappe, "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6250

44. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М: Химия, 2003. - 220 с.

45. Энергосбережение при использовании микроволнового излучения для интенсификации процесса получения синтетических смол. Бакалаврская работа. Д.А. Задиран. Руководитель: к.х.н., П.А. Глухов. Тольятти, 2016 г. 79 стр.

46. Разработка технологии получения карбаминоформальдегидных смол под воздействием микроволнового излучения. Тольяттинский государственный университет. Бакалаврская работа ХТб-1301 Важенин Б.В. Руководитель: к.х.н., П.А. Глухов. Тольятти, 2017 г. 65 стр.

47. Разработка способа получения карбаминоформальдегидной и фенолформальдегидной смолы под воздействием микроволнового излучения. Магистерская диссертация. Ю.А. Храпичева. Руководитель: к.х.н., П.А. Глухов. Тольятти, 2018 г. 70 стр.

48. Определение кинетических параметров процесса поликонденсации формальдегидных смол. Магистерская диссертация. В.В. Соколенко. Руководитель: к.х.н., П.А. Глухов. Тольятти, 2018 г. 72 стр.

49. М.С. Захарьевский Кинетика и катализ. Изд. Ленинградского университета, 1963 г.

50. Кафаров, В. В. Математическое моделирование основных процессов химических производств : учеб. пособие / В. В. Кафаров, М. Б. Глебов. - Москва : Высш. шк., 1991. - 400 с. - Библиогр.: с. 365-366. - Прил.: с. 367-400.