

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ МОДИФІКАЦІЇ ОКИСНЕНИХ НАФТОВИХ БІТУМІВ НАФТОПОЛІМЕРНОЮ СМОЛОЮ З ФЛУОРВМІСНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

© Червінський Т.І., Чайківський Т.В., 2013

Запропонована емпірична математична модель одержання окиснених нафтових бітумів модифікованих нафтополімерною смолою з флуорвмісними функціональними групами (НПСФ). Ця модель дає змогу, не проводячи додаткового експерименту, прогнозувати експлуатаційні характеристики окиснених бітумів (пенетрація, дуктильність, температура розм'якшення) за зміни певних чинників керування процесом.

Ключові слова: математична модель, фактор, регресійне рівняння.

The article present the empirical mathematical model of receiving oxidized oil bitumen modified by polymeric petroleum resin with fluorine-containing functional groups. The given model allows to predict oxidized oil bitumen performance (penetration, ductility, softening temperature) without any additional experiment while changing certain process managing factors.

Key words: mathematical model, factor, regression equation.

Вступ. Сьогодні потужним засобом підвищення ефективності наукових досліджень під час розв'язування задач розрахунку, аналізу, оптимізації і прогнозування хіміко-технологічних процесів є метод математичного моделювання [1]. За наявності повної інформації про механізм процесу (термодинаміки, кінетики, гідродинаміки) складають детерміновану математичну модель, яка являє собою систему звичайних диференціальних рівнянь або часткових похідних. Для визначення невідомих констант, які входять у систему диференціальних рівнянь, і перевірки адекватності математичної моделі процесу необхідно провести експеримент.

Виклад основного матеріалу. За неповної інформації про механізм процесу проводиться функціональне вивчення об'єкта, та під час експерименту фіксують вхідні й вихідні параметри об'єкта.

Для дослідження впливу різних факторів процесу модифікації нафтових бітумів (тривалість процесу, витрата повітря, кількість модифікатора у сировинній суміші) на функцію відгуку процесу (експлуатаційні характеристики окисненого модифікованого нафтового бітуму) необхідно використовувати планування та оптимізацію експерименту [2].

Оскільки математична теорія експерименту передбачає використання таких моделей, які були б придатними для будь-яких хіміко-технологічних систем, вигляд моделі повинен відображати можливість такого уніфікованого її застосування. Найживанішим є відрізок ряду Тейлора [2]:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_b x_i + \sum_{i < j}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=j}^k b_{ij} x_j^2 + \dots, \quad (1)$$

де b_i – коефіцієнти регресії.

Планування експерименту для пошуку оптимальних параметрів здійснювали за схемою повного факторного експерименту (ПФЕ) типу 2^k , де k – кількість факторів, що впливають на

процес. Рівняння, що може бути прикладом моделі типу 2^3 , яке не враховує квадратичні ефекти, має такий вигляд:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3, \quad (2)$$

де y – функція відгуку системи; x_1 – тривалість процесу сумісного окиснення НПСФ з нафтовим бітумом, год; x_2 – витрата повітря у процесі сумісного окиснення НПСФ з нафтовим бітумом, год⁻¹; x_3 – кількість НПСФ у сировинній суміші, % мас.; b_i – коефіцієнти регресії.

У нашому випадку є три функції відгуку системи. Це пенетрація, дуктильність та температура розм'якшення бітуму.

Рівняння наближеної регресії істотно залежить від вибраного методу наближення. Як такий метод часто вибирають метод Гаусса або метод найменших квадратів. Найчастіше використовують многочлени різних ступенів. Найкраще рівняння наближеної регресії дає та функція, для якої сума квадратів

$$\Phi = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i)]^2 \quad (3)$$

має найменше значення.

З огляду на вищесказане, коефіцієнти рівняння регресії у разі модифікації нафтового гудрону НПСФ визначали за допомогою методу Гаусса [3]. Як вихідні дані для цього, використовували результати попередньо проведених досліджень, які подано у табл. 1. Результати розрахунку зведено у цю ж таблицю.

Таблиця 1

Залежність експлуатаційних характеристик модифікованих бітумів від чинників процесу сумісного окиснення гудрону з НПСФ

Тривалість процесу, год	Витрата повітря, год ⁻¹	Вміст НПСФ у сировин. суміші, % мас.	Пенетрація, ·0,1 мм	Дуктильність, см	T _{розм.} , К
6	2,5	5,0	116	60,4	318,8
9	2,5	5,0	93	43,2	322,3
12	2,5	5,0	42	39,7	325,1
6	2,0	5,0	130	39,4	317,6
6	3,0	5,0	115	62,3	319,0
6	2,5	2,5	117	30,5	319,2
6	2,5	7,5	95	37,2	316,2

Розрахункові значення коефіцієнтів регресійних рівнянь процесу сумісного окиснення гудрону з НПСФ подано у табл. 2.

Таблиця 2

Коефіцієнти регресійного рівняння процесу сумісного окиснення гудрону з НПСФ

Коефіцієнт регресії	Пенетрація, 0,1 мм	Дуктильність, см	T _{розм.} , К
b ₀	280,06	-258,6	-838,7
b ₁	-1561	492,48	-107,8
b ₂	5511,6	-1664	890,42
b ₃	-874,3	299,26	10,53
b ₁₂	-308,1	97,02	-33,11
b ₁₃	421,35	-134,1	35,06
b ₂₃	-658,9	205,98	-83,78

Звідси рівняння регресії для цього процесу матимуть такий вигляд:

- для значення penetрації модифікованого бітуму:

$$y = 280,06 - 1561x_1 + 5511,6x_2 - 874,3x_3 - 308,1x_1x_2 + 421,35x_1x_3 - 658,9x_2x_3;$$

- для дуктильності:

$$y = -258,6 + 492,48x_1 - 1664,61x_2 + 299,26x_3 + 97,02x_1x_2 - 134,1x_1x_3 + 205,98x_2x_3;$$

- для температури розм'якшення:

$$y = -838,7 - 107,8x_1 + 890,42x_2 + 10,53x_3 - 33,11x_1x_2 + 35,06x_1x_3 - 83,78x_2x_3.$$

Аналогічно були розраховані коефіцієнти та побудовані рівняння регресії для процесу сумісного окиснення дистилатного бітуму з НПСФ. Для розрахунків були використані результати попередніх досліджень, які подано у табл. 3.

Таблиця 3

Залежність експлуатаційних характеристик модифікованих бітумів від чинників процесу сумісного окиснення дистилатного бітуму з НПСФ

Тривалість процесу, год	Витрата повітря, год ⁻¹	Вміст НПСФ у сировин. суміші, % мас.	Пенетрація, · 0,1 мм	Дуктильність, см	T _{розм.} , К
6	2,5	5,5	113	15,6	351,0
9	2,5	5,5	82	28,0	346,4
12	2,5	5,5	43	11,8	343,0
6	2,0	5,5	115	12,0	350,3
6	3,0	5,5	108	15,2	350,8
6	2,5	1,5	108	11,5	345,6
6	2,5	3,5	110	12,8	350,4

Результати розрахунку коефіцієнтів регресії процесу модифікації дистилатного нафтового бітуму НПСФ зведено у табл. 4.

Таблиця 4

Коефіцієнти регресійного рівняння процесу модифікації дистилатного бітуму НПСФ

Коефіцієнт регресії	Пенетрація, · 0,1 мм	Дуктильність, см	T _{розм.} , К
b ₀	83,17	2380,61	417,82
b ₁	-34,41	-1162	37,05
b ₂	72,40	2344,61	-157,13
b ₃	-18,51	-655,56	90,38
b ₁₂	-2,86	-83,51	13,03
b ₁₃	7,47	249,31	-10,19
b ₂₃	-10,71	-336,17	-18,60

Отже, рівняння регресії для процесу модифікації дистилатного нафтового бітуму нафтополімерною смолою з флуорвмісними групами матимуть такий вигляд:

– для значення penetрації:

$$y = 83,17 - 34,41x_1 + 72,4x_2 - 18,51x_3 - 2,86x_1x_2 + 7,47x_1x_3 - 10,71x_2x_3;$$

– для дуктильності:

$$y = 2380,6 - 11,62x_1 + 2344,61x_2 - 655,56x_3 - 83,51x_1x_2 + 249,31x_1x_3 - 336,17x_2x_3;$$

– для температури розм'якшення:

$$y = 417,82 + 37,05x_1 - 157,13x_2 + 90,38x_3 + 13,03x_1x_2 - 10,19x_1x_3 - 18,6x_2x_3.$$

Відхилення розрахункових значень функцій відгуку від експериментальних лежить у межах 5 %, що є цілком прийнятним для емпіричних моделей і дає змогу провести пошук оптимальних умов проведення процесу з обмеженнями по вихідних факторах та функціях відгуку.

Висновок. Отримані рівняння регресії процесів одержання модифікованих окиснених нафтових бітумів дають можливість, не проводячи експерименту, прогнозувати експлуатаційні характеристики окиснених бітумів (пенетрація, дуктильність, температура розм'якшення) за зміни певних чинників процесу, що дає змогу чіткіше здійснювати експерименти із використанням менших кількостей вихідних речовин та з малими затратами електроенергії, води тощо.

1. Рудавський Ю.К., Мокрий Є.М., Піх З.Г. та ін. *Математичні методи в хімії та хімічній технології*. – Львів: Вид-во “Світ”, 1993. – 206 с. 2. Пінчук С.Й. *Організація експерименту при моделюванні та оптимізації технічних систем: навч. посіб. – 2-ге вид., перероб. і доп.* – Дніпропетровськ: Дніпро-VAL 2009. – 289 с. 3. Чайківський Т.В., Нікітішин Є.Ю. *Використання методу Бокса-Вілсона для оптимізації хімічного процесу // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України: зб. наук. пр.* – Львів: НЛТУ України, 2009. – Вип. 19.1. – С.275–278.

УДК 661.74 : 66.095.132 : 66.097.3-039.7

М.Б. Дзіняк*, С.Р. Мельник, Б.О. Дзіняк, Т.І. Семенів
Національний університет “Львівська політехніка”,
*кафедра загальної хімії,
кафедра технології органічних продуктів

ОКСАЛАТИ МЕТАЛІВ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ ПРОЦЕСУ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ

© Дзіняк М.Б., Мельник С.Р., Дзіняк Б.О., Семенів Т.І., 2013

Досліджені закономірності естерифікації оцтової кислоти спиртами C_4 – C_5 у присутності оксалатів металів та багатьох інших мінеральних і органічних солей. Встановлено, що за рахунок спряжених подвійних зв'язків у щавелевій кислоті активність оксалатів є вищою від активності солей інших дикарбонових кислот, але внаслідок нерозчинності солей щавелевої кислоти у реакційному середовищі ефективність впливу аніона фактично нівелюється.

Ключові слова: естерифікація, каталізатор, оксалати металів, оцтова кислота, спирти C_4 – C_5 .

The features of acetic acid esterification with C_4 – C_5 -alcohols in presence of metal oxalates and other organic and inorganic salts as a catalyst have been studied. It has been found that the presence of conjugated double bonds in oxalic acid reduces the electron density on the cation of catalyst, but due to insolubility of oxalic acid salts in the reaction medium effective influence of anion almost disappears.

Key words: esterification, catalyst, metal oxalates, acetic acid, C_4 – C_5 -alcohols.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Процеси одержання естерів поряд з протонними (кислотами Бренстеда) прискорюють також апротонні каталізатори (кислоти Льюїса). Перевагою солей металів є значне зменшення в їхній присутності частки побічних реакцій, можливість їх багаторазового застосування у технологічному процесі та доволі висока каталітична активність. Нашими попередніми дослідженнями встановлено, що наявність електрофільних лігандів (перфтороксасульфонат-іонів) уможливило істотно інтенсифікувати процес естерифікації оцтової кислоти спиртами C_4 – C_5 за рахунок зменшення електронної густини на катіоні [1]. Відповідно пошук таких каталізаторів являє собою науковий і практичний інтерес.