

УДК 547.291:541.459

М.А.Зильберглейт

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТАВ - СВОЙСТВО
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАДМУРАВЬИНОЙ
КИСЛОТЫ

Растворы надмуравьиной кислоты (НМК), являющиеся эффективными окислителями, находят широкое применение в органическом синтезе, целлюлозно-бумажной промышленности, ме-

дишине. Одной из проблем, возникающих при использовании растворов НМК, является получение реагента заданной концентрации без последующего разбавления или концентрирования.

В данной работе для решения этой задачи предлагается воспользоваться построением треугольной диаграммы состав-свойство, при помощи которой, задаваясь равновесной концентрацией НМК, можно будет определить необходимое соотношение исходных компонентов - муравьиной кислоты (МК) и перекиси водорода (ПВ). Построение диаграммы состав - свойство возможно ввиду наличия линий постоянного уровня (выхода) для НМК и ПВ в системе НМК и ПВ в системе НМК-ПВ-МК-вода. Для построения данной диаграммы применен симплексный метод планирования с предварительной трансформацией исследуемой подобласти [1, 2]. За основу диаграммы принят правильный симплекс $g = 3$ и $\sum X_i = 1$. Здесь X_1, X_2, X_3 - исходное содержание (объемн. ч.) 30% ПВ, 80% МК, воды соответственно.

Так как НМК и ПВ существуют в равновесии не во всей исследуемой области, то для изучения был выбран локальный участок в виде неправильного симплекса с координатами:

$$A = \begin{vmatrix} 0,9 & 0,1 & 0,25 \\ 0,1 & 0,9 & 0,25 \\ 0 & 0 & 0,5 \end{vmatrix}.$$

Здесь элементы матрицы А - координаты вершин исследуемого симплекса, полученные из ограничений: $0,9 \geq X_1 \geq 0,1$; $0,9 \geq X_2 \geq 0,1$; $X_3 \leq 0,5$. Поскольку для решения задач с ограничением на изменение компонентов применение обычных симплекс-решетчатых планов невозможно, то производится трансформация исследуемой подобласти к новой системе псевдокоординат (Z). Зависимость между координатами любой точки в псевдокоординатах (Z) и исходной системы (X) задается соотношением

$$X = AZ.$$

Реакция между МК и ПВ протекает по следующему уравнению:



НМК была получена путем смешения при комнатной температуре расчетных количеств 80% МК, 30% ПВ и воды. Опреде-

Таблица 1. Матрица планирования и результаты опытов

Номер опыта	План в псевдо-координатах			План в исходных компонентах			Содержание, % вес.	
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	X ₁	X ₂	X ₃	НМК	ПВ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	0	0	0,9	0,1	0	0,70	27,14
2	0	1	0	0,1	0,9	0	2,13	1,48
3	0	0	1	0,25	0,25	0,5	0,90	7,55
4	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0	4,66	11,83
5	0,5	0	0,5	0,575	0,175	0,25	1,38	17,00
6	0	0,5	0,5	0,175	0,575	0,25	2,01	3,99
7	0,333	0,333	0,333	0,42	0,42	0,16	3,10	11,00
8	0,1	0,7	0,2	0,21	0,69	0,10	3,01	4,52

ление содержания равновесных концентраций НМК и ПВ проводилось по истечении 1ч по общепринятым методикам [3, 4]. Матрица планирования в обеих системах координат и результаты анализов приведены в табл. 1.

По данным семи опытов были рассчитаны уравнения регрессии неполного третьего порядка, связывающие равновесные концентрации НМК и ПВ с содержанием исходных компонентов (30% ПВ, 80%МК и воды, выраженных в псевдокоординатах):

$$Y_{\text{НМК}} = 0,70Z_1 + 2,13Z_2 + 0,90Z_3 + 12,98Z_1Z_2 + 2,23Z_3Z_1 + 1,98Z_2Z_3 - 1,71Z_1Z_2Z_3;$$

$$Y_{\text{ПВ}} = 27,14Z_1 + 1,48Z_2 + 7,55Z_3 - 9,92Z_1Z_2 - 1,38Z_1Z_3 - 2,10Z_2Z_3 + 11,67Z_1Z_2Z_3$$

Адекватность уравнений проверялась по методу, предложенному в [5] в точке 8. Уравнения адекватно описывают эксперимент для риска $\alpha = 0,05$. Линии постоянного уровня (выхода) для равновесия концентраций НМК и ПВ были построены методом "сетки" с помощью ЭВМ "Мир-2". На рис. 1, а и б изображены эти линии в натуральном масштабе после обратного трансформирования.

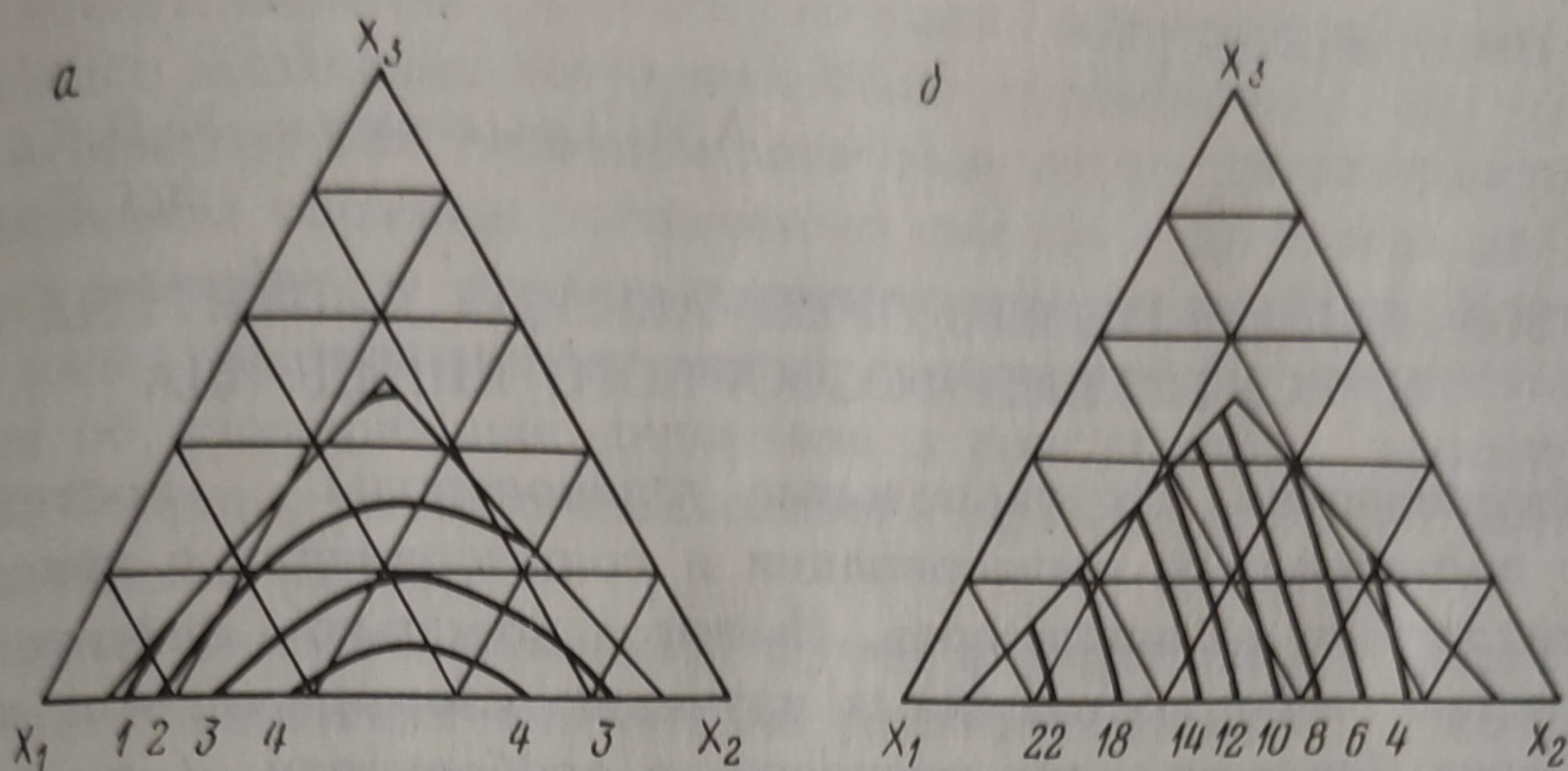


Рис. 1. Диаграмма состав—свойство для контроля за равновесной концентрацией:

а — надмуравьиной кислоты (вес. %); б — перекиси водорода (вес. %).

Полученные диаграммы пригодны для получения растворов НМК из перекиси водорода и муравьиной кислоты с концентрациями менее 30 и 80% соответственно.

Л и т е р а т у р а

1. Чемлева Т.А., Микешина Н.Г. Применение симплекс-решетчатого планирования при исследовании диаграмм состав—свойство. — В сб.: Новые идеи в планировании эксперимента. М., 1969, с.191.
2. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. — М., 1976.
3. Сверн Д. Получение α -окисей и α -гликолей из соединений с этиленовыми связями при помощи органических надкислот. — В сб.: Органические реакции. М., 1956, №7, с.476.
4. Sawaki J., Ogata J. The kinetics of the acid catalyzed formation of peracetic acid from acetic acid and hydrogen peroxide. — Bull. chem. Soc.-Japan, 1965, 38, N12, p.2103.
5. Gorman J.W., Hinman J.E. Simplex lattice designs for multicomponent systems. — Texnometrics, 1962, 4, N4, s. 463.