

различные проекты; бухгалтера, ведущего бухгалтерский анализ департамента финансов; руководителя, использующего результаты бухгалтерского анализа для принятия решений.

Методом анализа иерархий определен вектор приоритетов альтернатив, характеризующий их отно-

сительную эффективность. Относительная эффективность программ и требуемые для их оформления ресурсы (в условных денежных единицах) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Исходные данные по эффективности и требуемому ресурсу

Параметр	Альтернатива A_i			
	A_1	A_2	A_3	A_4
Относительная эффективность	0,30	0,15	0,35	0,25
Требуемый ресурс	10	5	5	3

Все возможные комбинации, состоящие из двух, трех и четырех альтернатив, суммарная эффективность комбинаций, требуемый на каждую операцию

ресурс и эффективность на единицу ресурса приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты распределения ресурса

Параметр	Комбинация альтернатив						
	$A_1 A_2$	$A_1 A_3$	$A_1 A_4$	$A_1 A_2 A_3$	$A_1 A_3 A_4$	$A_2 A_3 A_4$	$A_1 A_2 A_3 A_4$
Суммарная эффективность комбинации	0,45	0,65	0,50	0,80	0,85	0,80	1,0
Требуемый ресурс на комбинацию	15	15	13	20	18	13	23
Эффективность на единицу ресурса	0,03	0,043	0,031	0,040	0,047	0,061	0,043

Требуется определить такие комбинации альтернатив, на которые наиболее целесообразно распределить имеющийся ресурс (15 единиц ресурса) с учетом целевых функций (2) и (3) при условии $\min(P_{ii} - P_T)$.

Искомые комбинациями альтернатив для первой целевой функции является $A_2 A_3 A_4$, а для второй - $A_1 A_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалишин Е.А., Поманский А.Б. Влияние неопределенности на структуру государственного долга./Экономика и математические методы, 2002, том 38, №4, с.60-69.
2. Андрейчиков А.В., Андрейчикова О.Н. Анализ, синтез, планирование решений в экономике.- М.: Финансы и статистика, 2000.- 638 с.

Технологии катализаторов

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Нафадзокова Л.Х., Овчаренко Е.Н., Козлов Г.В.

*Кабардино-Балкарский
государственный университет,
Нальчик*

Насыщенные сложные полиэфиры, в частности полибутилентерефталат (ПБТ), используют в качестве конструкционных термопластов, обладающих хорошей тепло- и износостойкостью, прекрасной формуемостью. Эти свойства позволяют также применять их в качестве матричного материала для полимерных композитов. Одним из перспективных путей поиска эффективных катализаторов для таких систем являет-

ся кинетическое исследование модельной реакции переэтерификации, проводимой в присутствии различных катализаторов и сравнение ее с результатами аналогичной реакции без катализатора. Выяснение на примере модельной системы круга наиболее эффективных катализаторов позволяет использовать их для получения как ненаполненного, так и наполненного ПБТ и сравнить каталитическую активность разных катализаторов. Цель настоящей работы - исследование влияния концентрации катализатора тетрабутоксититана (ТБТ) на кинетику реакции переэтерификации.

Кинетику модельной реакции переэтерификации метилбензоата гептанолом-1 в присутствии катализатора (ТБТ) и без него исследовали при 443 К на газовом хроматографе «Биохром» с использованием в

качестве внутреннего стандарта дифенилоксида по ранее описанной методике [1]. Константу скорости реакции k_1 рассчитывали по уравнению необратимой реакции первого порядка.

Использован ТБТ марки «ч», который трижды перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с температурой кипения $T_{кин}=430-432$ К при давлении 1,33 ГПа. Полученную таким образом фракцию хранили закрытой под молекулярным ситом 4А.

Для кинетических исследований четырехгорлую колбу продували аргоном и вводили в нее метилбензоат и гептанол-1. После погружения колбы в предварительно разогретое до 443 К силиконовое масло в реакционную смесь вводили ТБТ. Концентрация катализатора составляла 0,02 и 0,10 мольн. % в расчете на реагент, взятый в недостатке. Через определенные промежутки времени отбирали пробы откалиброванным шприцем через самозатягивающуюся мембрану. Отобранную реакционную смесь охлаждали, впрыскивая в предварительно взвешенное количество стандартного раствора. Отобранные пробы анализировали на газовом хроматографе, как описано выше, с использованием гелия в качестве газа-носителя [1].

Сравнение кинетических кривых степень конверсии - продолжительность реакции ($Q-t$) для трех реакций переэтерификации (без катализатора, в присутствии 0,02 и 0,10 мольн. % ТБТ) показало, что введение катализатора приводит как к количественным, так и качественным изменениям кинетики реакции переэтерификации. Количественный аспект изменения кинетики заключается в том, что введение ТБТ резко ускоряет реакцию. Так, если для реакции переэтерификации без катализатора при $t=135$ мин. величина Q составляет только 0,13, то при этой же продолжительности реакция переэтерификации в присутствии ТБТ практически завершается ($Q=0,94$). Это различие отражено и в величинах константы скорости реакции k_1 - для реакции переэтерификации без катализатора $k_1 \approx 1,7 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а в присутствии ТБТ - $k_1 \approx 3,4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, т.е., введение катализатора увеличивает k_1 примерно в 20 раз. Качественное различие заключается в том, что введение ТБТ изменяет форму кинетической кривой $Q(t)$ - для реакции без катализатора эта зависимость линейна, в присутствии ТБТ - криволинейна с уменьшением скорости реакции dQ/dt по мере роста t . В общем случае реакция переэтерификации может моделироваться как реакция рекомбинации реагентов А и В [2]:



Для линейных зависимостей $Q(t)$ кинетика реакции переэтерификации описывается в рамках теории среднего поля, где спад концентрации реагента А ρ_A ($\rho_A=1-Q$) дается соотношением [2]:

$$r_A \sim (k_1 t)^{-1}. \quad (2)$$

Соотношение (2) предполагает гомогенное распределение реагентов в реакционной среде, для которого $dQ/dt = \text{const}$, т.е., линейную зависимость $Q(t)$ [3]. При введении катализатора зависимости $Q(t)$ описываются скейлинговыми соотношениями [2]:

$$r_A \sim t^{-\alpha} \quad (3)$$

для малых времен и

$$r_A \sim \exp(-At^a) \quad (4)$$

для больших времен.

В соотношениях (3) и (4) показатель α зависит от размерности реакционного пространства d и определяется как $d/4$ в случае свободной диффузии [2]. Криволинейность зависимости $Q(t)$ и снижение dQ/dt по мере роста t обусловлены гетерогенностью реакционной среды [3]. Таким образом, введение ТБТ приводит к локальным флуктуациям плотности распределения катализатора, что замедляет реакцию по мере ее протекания.

Построение зависимостей ρ_A от t в двойных логарифмических координатах согласно соотношению (3) показало, что $\alpha=0,75$, т.е., $d=3$ и реакция переэтерификации, как и следовало ожидать, протекает в трехмерном евклидовом пространстве. Деление продолжительности реакции t на малые и большие времена связано с диффузией ТБТ в реакционной среде. Если $t < t_\xi$, где t_ξ - характеристическое время, необходимое для прохождения частицы через область локальной флуктуации, то времена относятся к малым, а при $t > t_\xi$ - к большим [2].

Наиболее интересной особенностью реакции переэтерификации в присутствии 0,02 и 0,10 мольн. % ТБТ является то, что увеличение концентрации катализатора в 5 раз практически не изменяет кинетику реакции и при малых временах величина Q для обеих концентраций ТБТ определяется одним уравнением:

$$Q = 1 - 7,1t^{-d/4}, \quad (5)$$

где t дается в минутах, а $d=3$.

Следовательно, основным фактором, определяющим кинетику реакции переэтерификации в присутствии ТБТ, является не содержание катализатора, а его локальные флуктуации, увеличивающие продолжительность реакции в 2-3 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нафадзокова Л.Х., Васнев В.А., Тарасов А.И. //Пласт. массы, 2001, № 3, с. 39-41.
2. Kang K., Redner S. //Phys. Rev. Lett., 1984, v. 52, № 12, P. 955.
3. Копельман Р. В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М., Мир, 1988, с. 524.