УДК 71.080.60

В.П. Межиброцький, О.В. Чайківський, В.Л. Старчевський

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ N,N'-ДИТІОДИМОРФОЛІНУ ЗА МЕТОДОМ БОКСА-ВІЛСОНА

Національний університет «Львівська політехніка»

Методом оптимізації активного експерименту при семи змінних параметрах визначено оптимальні умови одержання N,N'-дитіодиморфоліну з максимальним виходом продукту (92–93%) при його високій якості, яка характеризується температурою топлення (124,5–126,0^{0}C).

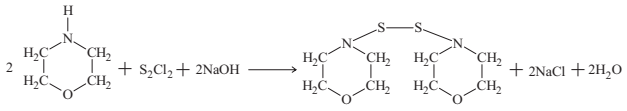
N,N'-дитіодиморфолін (ДТДМ) застосовується як вулканізуючий агент при виробництві гумових виробів, в основному автомобільних шин. Він сприяє утворенню термостабільних вулканізатів, підвищує стійкість гумових сумішей до передчасної вулканізації і дозволяє при одночасному введенні з сульфенамідом знизити кількість сірки для вулканізації в 5–10 разів.

ДТДМ отримують взаємодією морфоліну з монохлористою сіркою в присутності їдкого натрію в середовищі інертного органічного розчинника, що не змішується з водою [1]. Ця реакція дуже чутлива до різноманітних домішок, що впливають на вихід і якість основного продукту, а також до вмісту розчиненого кисню в реагентах [2].

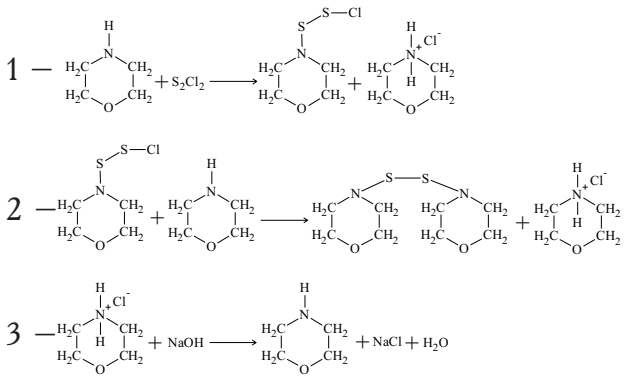
З метою усунення впливу розчиненого кисню на реакцію синтезу ДТДМ процес відбувається в присутності безводного сульфіту натрію, попередньо продувши систему азотом.

Реакцію взаємодії морфоліну з монохлористою сіркою в присутності їдкого натрію можна надати за наступною схемою:

© В.П. Межиброцький, О.В. Чайківський, В.Л. Старчевський, 2012

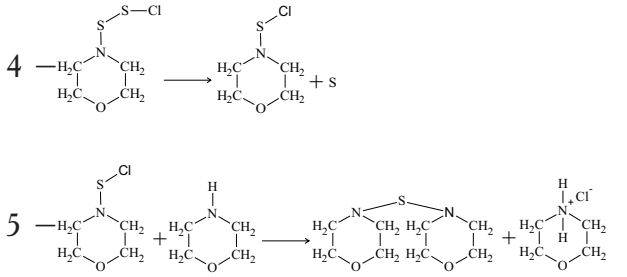


В гетерогенному середовищі процес відбувається ступенево:



Реакції 1–2 протікають в середовищі органічного розчинника, реакція 3 – у водному розчині.

Поруч з основною реакцією протікають і побічні, продукти яких забруднюють ДТДМ і зменшують його вихід:



Можливість протікання таких реакцій підтверджена експериментально [3].

Для знаходження оптимальних умов перебігу процессу одержання ДТДМ з метою забезпечення високого виходу і чистоти продукту ми використали метод Бокса-Вілсона [4] (Box-Wilson method) – метод оптимізації активного експерименту шляхом крутого сходження по поверхні відкликів (параметрів оптимізації) до оптимуму, суть якого полягає у наступному: рух у напрямі градієнта за наявності лінійного рівняння моделі здійснюється із центра експерименту послідовними кроками, які пропорційні добутку коефіцієнта регресії кожного фактора на значення його інтервалу зміни.

В якості факторів (x), що впливають на вихід N,N'-дитіодиморфоліну вибрано такі показники: концентрація гідроксиду натрію, кількість розчинника в апараті, ступінь розчинення хлориду сірки (I) (S_2Cl_2), температура реакції, молярне співвідношення морфоліну [$(CH_2)_4ONH$] : хлориду сірки (I) (S_2Cl_2), кількість акцептора кисню.

Параметром оптимізації (y) приймаємо вихід ДТДМ. В якості математичної моделі процесу був прийнятий поліном I-го степеня.

$$y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_4x_4+b_5x_5+b_6x_6+b_7x_7,$$

де y – вихід ДТДМ, г; x_1 – концентрація гідроксиду натрію, %; x_2 – кількість розчинника в реакторі на 0,25 г/моля ДТДМ, мл; x_3 – кількість бензини для розчинення 0,25 г/моля сірки (I) хлориду, мл; x_4 – час додавання хлориду сірки (I), хв; x_5 – температура реакції, ^0C; x_6 – молярне співвідношення морфоліну : хлориду сірки (I); x_7 – кількість акцептора кисню, г.

Для знаходження коефіцієнтів регресії моделі процесу використали 1/16 репліку повного факторного експерименту типу 2^7.

Таблиця 1

Матриця планування даного експерименту в кодованих змінних

№ досліду	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7
1	–1	–1	–1	–1	–1	–1	–1
2	+1	+1	–1	–1	+1	+1	–1
3	+1	–1	+1	–1	+1	–1	+1
4	–1	+1	+1	–1	–1	+1	+1
5	+1	–1	–1	+1	–1	+1	+1
6	–1	+1	–1	+1	+1	–1	+1
7	–1	–1	+1	+1	+1	+1	–1
8	+1	+1	+1	+1	–1	–1	–1

Для виконання експерименту використовували свіжоперегнаний хлорид сірки (I) концентрацією 97,1%, гідроксид натрію кристалічний, морфолін концентрацією 99,6%, бензин «Калоша».

Таблиця 2

Центральна точка плану та інтервали змін факторів

Параметри	Концентрація NaOH, %	Кількість розчинника в реакторі, мл	Кількість бензину для розчинення S_2Cl_2, мл	Час додавання S_2Cl_2, хв	Температура реакції, ^0C	Молярне $(CH_2)_4ONH:S_2Cl_2$	Кількість акцептора кисню, г
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7
Основний рівень (0)	30	200	60	60	40	1,0	5,0
Інтервал змін	10	100	20	20	20	0,1	2,5
Верхній рівень (+1)	40	300	80	80	60	1,1	7,5
Нижній рівень (–1)	20	100	40	40	20	0,9	2,5

Змінюючи параметри в дослідах згідно з матрицею, процес виконували наступним чином: в колбу завантажували розчин лугу і безводний сульфіт натрію, продували систему 5 хв азотом. Потім через крапельну воронку завантажували морфолін і бензин. Систему герметично закривали і вмикали перемішування, що здійснювалось пропелерною мішалкою. Через 15 хв починали додавати розчин хлориду сірки (I) зі швидкістю 90 мл/год. Після цього масу перемішували 30 хв при температурі 30–35^{0}С, потім нагрівали до 50^{0}С і перемішували 15 хв. Масу охолоджували до 15^{0}С, додавали розраховану кількість води для розчинення хлориду натрію і перемішували 1 год. Потім реакційну суміш фільтрували на воронці Бюхнера, промивали дистильованою водою до відсутності іонів хлору та сушили осад при 60^{0}С.

Коефіцієнти регресії розраховуємо за формулою $b_j = \frac{\sum_{i=1}^{8} x_{ij} y_i}{8}$, відповідно отримаємо:

$$b_1 = \frac{-39{,}4+47+40-54{,}6+43{,}5-48{,}8-45{,}7+48}{8} = -1{,}25$$

$$b_2 = \frac{-39{,}4+47-40+54{,}6-43{,}5+48{,}8-45{,}7+48}{8} = 3{,}72$$

$$b_3 = \frac{-39{,}4-47+40+54{,}6-43{,}5-48{,}8+45{,}7+48}{8} = 1{,}20$$

$$b_4 = \frac{-39{,}4-47-40-54{,}6+43{,}5+48{,}8+45{,}7+48}{8} = 0{,}62$$

$$b_5 = \frac{-39{,}4+47+40-54{,}6-43{,}5+48{,}8+45{,}7-48}{8} = -0{,}50$$

$$b_6 = \frac{-39{,}4+47-40+54{,}6+43{,}5-48{,}8+45{,}7-48}{8} = 1{,}82$$

$$b_7 = \frac{-39{,}4-47+40+54{,}6+43{,}5+48{,}8-45{,}7-48}{8} = 0{,}85$$

Визначаємо значення коефіцієнтів регресії помножених на інтервал зміни відповідного фактора:

$$b_1x_1 = -1{,}25 \cdot 10 = -12{,}5$$

$$b_2x_2 = 3{,}72 \cdot 100 = 372$$

$$b_3x_3 = 1{,}20 \cdot 20 = 24$$

$$b_4x_4 = 0{,}62 \cdot 20 = 12{,}40$$

$$b_5x_5 = -0{,}50 \cdot 20 = -10$$

$$b_6x_6 = 1{,}85 \cdot 0{,}1 = 0{,}182$$

$$b_7x_7 = 0{,}85 \cdot 2{,}5 = 2{,}125$$

Користуючись цими значеннями, заплануємо серію експериментів для крутого сходження по поверхні відгуку. Для зручності зменшимо одиничні кроки для всіх факторів у 10 разів.

Крок по фактору x_1 становить –1,25, відповідно по x_2 – +37,2; x_3 – +2,4; x_4 – +1,24; x_5 – 1; x_6 – +0,0182, а x_7 – +0,2125.

Плануємо другу серію дослідів, послідовно додаючи до основного рівня значення кроку зміни фактора.

Кращі результати одержані в досліді № 10, тому слід би було продовжити виконання дослідів, але це є недоцільним з технологічної точки зору: адже збільшилось використання бензину (в 3,5 рази більше регламенту) і збільшено надлишок морфоліну. Оскільки вихід і якість ДТДМ в дослідах №3,5 були близькі до кращих, то середні умови дослідів № 3,5 були прийняті за основу для подальшої роботи.

Таким чином, виконання 13 дослідів дозво-

Таблиця 3

Умови виконання дослідів і одержані результати

№ п/п	Концентрація NaOH, %	Кількість розчинника, мл	Кількість бензини для розчинення S_2Cl_2, мл	Час додавання S_2Cl_2, хв	Температура реакції, ^{0}С	Молярне $(CH_2)_4ONH:S_2Cl_2$	Кількість акцептора кисню, г	Результати (все для ДТДМ)		
								Вихід, г	Вихід, %	Температура плавлення, ^{0}С
1	20	100	40	40	20	0,9	2,5	39,4	66,7	122,5–124,0
2	40	300	40	40	60	1,1	2,5	47,0	79,6	125,5–127,5
3	40	100	80	40	60	0,9	7,5	40,0	67,8	123,0–124,0
4	20	300	80	40	20	1,1	7,5	54,6	92,5	124–125,5
5	40	100	40	80	20	1,1	7,5	43,5	73,7	122,5–124,5
6	20	300	40	80	60	0,9	7,5	48,8	82,7	123,5–124,5
7	20	100	80	80	60	1,1	2,5	45,7	77,4	124,7–126,0
8	40	300	80	80	20	0,9	2,5	48,0	81,3	122,4–124

Таблиця 4

План експериментів та одержані результати

№ п/п	Концентрація NaOH, %	Кількість розчинника, мл	Кількість бензину для розчинення S_2Cl_2, мл	Час додавання S_2Cl_2, хв	Температура реакції, ^0C	Молярне $(CH_2)_4ONH:S_2Cl_2$	Кількість акцептора кисню, г	Результати (все для ДТДМ)		
								вихід, г	вихід, %	температура плавлення, ^0C
Основне рівняння	30	200	60	60	40	1	5			
Крок	–1,25	37	2,4	1,25	–1	0,018	0,21			
1	28,75	237	62,4	61,25	39	1,018	5,21	52,7	89,3	124,1–126
2	27,50	274	64,8	62,50	38	1,036	5,42	Не реалізовано		
3	26,25	311	67,2	63,75	37	1,054	5,63	55	93,2	124,5–127
4	25,00	348	69,6	64,00	36	1,072	5,84	Не реалізовано		
5	23,75	385	72,0	65,25	35	1,090	6,05	55,2	93,5	124,6–126
6	22,50	422	74,4	66,50	34	1,108	6,26	Не реалізовано		
7	21,25	459	76,8	67,75	33	1,126	6,47	54,2	91,9	124,5–125,5
8	20,00	496	79,2	68,00	32	1,144	6,68	Не реалізовано		
9	18,75	533	81,6	69,25	31	1,162	6,89	Не реалізовано		
10	17,50	570	84,0	70,50	30	1,180	7,10	55,2	93,5	125,5–127,5

лило знайти умови, що забезпечують одержання ДТДМ з виходом 92–93% і температурою плавлення 124,5–126,0^{0}C.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Робертс Дж., Касерио М.* Основы органической химии. – М.: Мир, 1978. – Т.2. – 706 с.

2. *N,N2-дитіодиморфолін*. Технічні умови 24.1–32257423–121. – 2005. – 17 с.

3. *Межибродський В.П., Старчевський В.Л.* Вплив співвідношення компонентів на вихід і якість N,N'-дитіодиморфоліну // Вісник НУ "Львівська політехніка". – 2008. – № 609. – С.68-70.

4. *Закгейм А.Ю.* Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1973. – 224 с.

Надійшла до редакції 30.03.2010