

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ КОМПОНЕНТІВ НА ВИХІД І ЯКІСТЬ N, N'-ДИТІОДИМОРФОЛІНУ

© Межиброцький В.П., Старчевський В.Л. 2008

Досліджено вплив співвідношення морфолін – монохлориста сірка на вихід та якість утворення N, N'- дитіодиморфоліну. Показано, що надлишок морфоліну веде до зростання виходу продукту з одночасним збільшенням його температури топлення. Для збільшення селективності за цільовими продуктами реакцію ведуть у присутності сульфату натрію. Зростання часу реакції з 1 до 2 годин не покращує якості продукту.

The influence of relationship of morpholin-sulphur monochlorid on increases of concentration and quality of formation N,N'-bitiobimorpholin has been investigated. The increases of concentration of morpholin leads to increases of concentration of product with increases it temperatures of solubilization was shown. For increases of selectiveness for products of process the reaction lead in the presence of Na₂SO₃. The increase of reaction time from 1 to 2 hours has no increase of product quality.

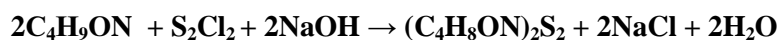
Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. N, N'- дитіодиморфолін (ДТДМ) застосовується як вулканізуючий агент при виробництві гумових виробів переважно автомобільних шин. Він сприяє утворенню термостабільних вулканізаторів, підвищує стійкість гумових сумішей до передчасної вулканізації і дає змогу при одночасному введенні з сульфенамідом знизити кількість сірки для вулканізації у 5–10 разів.

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

Мета роботи полягала у вивченні впливу співвідношення морфолін : хлориста сірка на вихід та якість ДТДМ.

Результати роботи. З метою усунення впливу розчиненого кисню на реакцію синтезу ДТДМ процес вели у присутності безводного сульфату натрію, попередньо продувши систему азотом.

Реакцію взаємодії морфоліну з монохлористою сіркою в присутності їдкою натрію можна подати за такою схемою:



У гетерогенному середовищі процес проходить ступенево:

1. $2\text{C}_4\text{H}_9\text{ON} + \text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{ONS}_2\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}\cdot\text{HCl}$
2. $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONS}_2\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_9\text{ON} \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_8\text{ON})_2\text{S}_2 + \text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}\cdot\text{HCl}$
3. $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}\cdot\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{ON} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

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

Поряд з основною реакцією проходять і побічні, продукти яких забруднюють ДТДМ і зменшують його вихід:

1. $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONS}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{ONSCl} + \text{S}$
2. $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONSCl} + \text{C}_4\text{H}_9\text{ON} \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_8\text{ON})_2\text{S} + \text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}\cdot\text{HCl}$

Можливість проходження таких реакцій підтверджена експериментально [3].

Методика виконання досліджень. У круглодонній чотириохгорлій колбі з пропелерною мішалкою місткістю 750 мл готували 44 % розчин їдкою натрію, продували розчин азотом і додавали 8–40 г сульфату натрію в розрахунок на 1 моль морфоліну. Морфолін в кількості 0,50 – 0,52 моль подавали разом з розчинником – бензином. Після цього готували розчин хлористої сірки (0,25 моль) в бензині, який через крапельну лійку при перемішуванні протягом 1–2 год подавали в реактор при 25–30 °С. Після подання розчину хлористої сірки реакційну масу витримували 0,5 год при 25–30 °С, а потім нагрівали до 50–60 °С і витримували ще 0,25 год. Реакційну масу охолоджували до 15–20 °С, доливали 30 мл дистилату до повного розчинення хлористого натрію і витримували при цій температурі 1 год до повної кристалізації продукту. Реакційну масу фільтрували при залишковому тиску 200–300 мм рт. ст., промивали дистильованою водою до відсутності йонів хлору. Отриману пасту ДТДМ сушили у вакуум-сушильній шафі при 10–20 мм рт. ст. і 60 °С до залишкової вологості 0,2 %.

Якість ДТДМ контролювали за температурою топлення, яка повинна бути не нижчою за 122 °С. Результати експериментів наведено у таблиці.

Вплив умов ведення реакції на вихід та якість N, N'- дитіодиморфоліну

№ з/п	Співвідношення морфолін: хлориста сірка, моль: моль	Вміст сульфату натрію, г	Час продування системи азотом, хв.	Час додавання розчину хлористої сірки, год.	Вихід ДТДМ, %	T _{топ} , °С
1	2,0	40	5	1	75	122-123
2	2,025	40	5	1	87,4	122,5-124
3	2,025	8	5	1	77	122,2-124,5
4	2,05	8	5	2	77,5	122-124
5	2,10	40	5	1	88,4	122,5-124
6	2,20	40	5	1	92,5	124-125,5

Як видно з результатів досліджень, стехіометричне введення вихідних речовин дає змогу отримати ДТДМ з виходом 75 % при задовільній якості продукту. Збільшення співвідношення морфолін : хлориста сірка з 2,025 до 2,20 веде до зростання виходу ДТДМ до 92 % при одночасному збільшенні температури топлення. Подальше збільшення вмісту морфоліну у вихідній суміші призводить до непродуктивного його витрачання, що позначається негативно як на збільшенні його вмісту у стічних водах, так і на зростанні собівартості кінцевого продукту. Збільшення тривалості додавання хлористої сірки з 1 до 2 год не покращує показників процесу.

Отже, основними чинниками, що впливають на вихід та якість ДТДМ, є надлишок (до 0,1 моль) морфоліну, відсутність розчиненого кисню у системі, яка досягається продуванням реакційної маси азотом та одночасним введенням розчину сульфату натрію. За цих умов досягається вихід ДТДМ 92 % при температурі топлення 124–125,5 °С. Необхідно зазначити, що проведення взаємодії морфоліну з монохлористою сіркою в умовах, які є в технологічному регламенті виробництва, вихід продукту досягав 73–76 % при температурі топлення ДТДМ 123 °С, що вимагало додаткового його очищення на стадії кристалізації.

1. Некрасов Б.В. Курс общей химии. – М.: Госхимиздат, 1955. – С.285, 300, 298. 2. N, N'- дитіодиморфолін. Технічні умови 24.1 – 32257423–121: 2005. 3. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. – М.: Мир, 1978. – Т.2. – С.706.