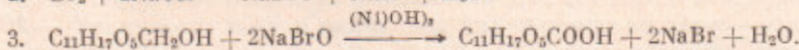
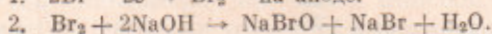
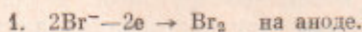


М. Я. ФИОШИН, А. И. БОРИСОВ, И. А. АВРУЦКАЯ, Л. А. МУЗЫЧЕНКО

**МЕТОД МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ  
ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ  
ДИАЦЕТОН-2-КЕТО-*L*-ГУЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 3 XI 1969)

Диацетон-2-кето-*L*-гулоновую кислоту (ДКГК) — промежуточный продукт в синтезе аскорбиновой кислоты, получают в настоящее время окислением диацетон-*L*-сорбозы (ДАС) перманганатом калия (1). В связи с дефицитностью последнего ищутся новые пути синтеза ДКГК. Наряду с другими способами, электросинтез ДКГК представляет несомненный интерес, хотя по имеющимся данным выход продукта по веществу не превышает 75% (2, 3). Авторами данного сообщения разработан способ синтеза ДКГК окислением ДАС при электролизе бромида натрия. Установлено, что окисление происходит в объеме раствора и окислителем является гипобромит, регенерирующийся электрохимическим путем, причем объемная реакция катализируется гидроокисью никеля. Весь процесс протекает согласно следующим уравнениям реакций:



Изучено влияние различных факторов на выход ДКГК и найдены условия электросинтеза, позволяющие получать продукт с выходом по веществу 85—87%. Ввиду сложности процесса для нахождения оптимальных условий электролиза казалось целесообразным использовать метод математического планирования экстремальных экспериментов. В результате проведенных ранее исследований были выявлены факторы, особенно сильно влияющие на процесс, которые и были приняты за определяющие параметры, а также центр эксперимента, соответствующий максимальному выходу продукта. В качестве функции оптимизации нами были выбраны выход по веществу  $y_1$  для перекристаллизованной ДАС,  $y_2$  — для технической ДАС и себестоимость ДКГК —  $y_3$ , подсчитанная на основании расценок, действующих на одном из предприятий. В центре эксперимента себестоимость принималась за 100%. В качестве независимых переменных были выбраны:  $X_1$  — концентрация бромистого натрия в исходном водном растворе, г/л;  $X_2$  — концентрация хлористого никеля, г/л;  $X_3$  — концентрация ДАС, г/л;  $X_4$  — количество пропущенного электричества, а-час / г ДАС;  $X_5$  — анодная плотность тока, а / дм<sup>2</sup>;  $X_6$  — pH раствора при электролизе. Интервалы варьирования выбраны на основании предварительных исследований. Опыты проводились в соответствии с ортогональной матрицей планирования размерности 2<sup>6-3</sup>. Была взята реплика с генерирующими соотношениями  $X_4 = X_1X_2$ ,  $X_5 = X_2X_3$ ,  $X_6 = X_1X_3$ , выбранными, исходя из возможности парных взаимодействий. В конце серии ставились в центре эксперимента два параллельных опыта с целью определения адекватности линейного приближения и оценки воспроизводимости. Результаты первой серии опытов приведены в табл. 1. По данным

Таблица 1

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$
Основной уровень	50	0,5	50	1,1	5	9
Интервал варьирования	20	0,2	10	0,3	1	1
Верхний уровень	70	0,7	60	1,4	6	10
Нижний уровень	30	0,3	40	0,8	4	8

Кодовые обозначения переменных	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
№№ опытов									
1	+	+	+	+	+	+	87,5	86,0	107
2	-	+	+	-	+	-	83,0	84,2	90,5
3	+	-	+	-	-	+	85,0	84,7	108
4	-	-	+	+	-	-	84,0	84,3	90
5	+	+	-	+	-	-	83,8	84,0	126
6	-	+	-	-	-	+	78,4	78,6	104
7	+	-	-	-	+	-	78,5	79,0	132
8	-	-	-	+	+	+	80,8	82,0	99,5
9	0	0	0	0	0	0	86,6	85,2	
10	0	0	0	0	0	0	87,2	88,3	100

Таблица 2

Функция	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$\sigma^2(y)$	$\sigma^2(b_i)$	$\Sigma a_{ii}$
1	82,6	1,075	0,55	2,25	1,4	-0,175	0,3	0,3	0,04	4,3
2	82,6	0,575	0,35	1,95	1,225	-0,05	-0,025	1,6	0,2	4,2
3	95,9	11,1	-0,25	-8,25	-1,5	0,125	-2,5	1,4	0,175	4,0

Таблица 3

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$Y_1$
№№ опытов							
1	+0,48	+0,24	+1	+0,62	-0,08	+0,13	85,9
2	+0,96	+0,65	+2	+1,24	-0,16	+0,26	86,0
3	+1,44	+0,72	+3	+1,86	-0,24	+0,39	86,9
4	+1,92	+0,96	+4	+2,48	-0,32	+0,52	89,2
5	+2,40	+1,20	+5	+3,10	-0,40	+0,65	90,8
6	+2,88	+1,44	+6	+3,72	-0,48	+0,78	91,2

Таблица 4

№№ опытов	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$y_1$	$y_2$
1	+0,295	+0,18	+1	+0,63	-0,026	-0,013	83,3	101
2	+0,590	+0,36	+2	+1,26	-0,052	-0,026	85,2	98
3	+0,885	+0,54	+3	+1,89	-0,078	-0,039	88,3	94,5
4	+1,18	+0,72	+4	+2,52	-0,104	-0,052	89,2	93
5	+1,475	+0,90	+5	+3,15	-0,130	-0,065	90,0	91,7
6	+1,770	+1,08	+6	+3,78	-0,156	-0,078	89,8	91,5

эксперимента были вычислены безразмерные коэффициенты регрессии и ошибка в их определении (<sup>1</sup>) (табл. 2).

Результаты первой серии показывают, что все три поверхности отклика не плоские. Все факторы, за исключением плотности тока и pH, значащие. Следовательно, найденные значения функции далеки от оптималь-

ной области и необходимо осуществить движение по градиенту ( $y_1$  и  $y_2$ ) и антиградиенту ( $y_3$ ). Вначале было проведено движение для функций  $y_1$  и  $y_2$  в соответствии с планом (табл. 3 и 4). Изменение функций представлено графически на рис. 1.

Как видно из рис. 1, переход через экстремум для всех функций плавный. Дальнейшее движение для выяснения характера другого склона

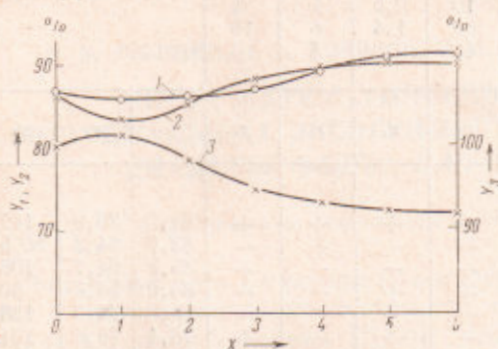


Рис. 1. Изменение функций оптимизации (выходов по веществу) для перекристаллизованной (1) и технической (2) ДАС, 3 — изменение себестоимости для технической ДАС

было невозможно из-за технических затруднений в реализации эксперимента (высокие концентрации реагентов). Характер кривой указывает, что в начальной точке существует локальный экстремум, но меньший, чем найденный в результате поиска. Благодаря удачному выбору шага, нам удалось выявить глобальное повышение поверхности отклика и найти таким образом глобальный экстремум. Поскольку парные взаимодействия, по всей видимости, здесь присутствуют, нами было решено в области экстремума реализовать еще один план для функции  $y_1$  (мы ограничились функцией  $y_1$ , так как характер кривых на рис. 1 по расположению экстремумов идентичен, что указывает на подобие поверхности отклика).

С целью определения центра эксперимента, линии сечения были аппроксимированы параболой  $y = b_1z^2 + b_2z + b_3$ ;  $z = x_3 - 5$ , проведен-

Таблица 5

Функция	$b_1$	$b_2$	$b_3$	Экстремальные значения параметров						$x_3$	Экстремальное значение функции
				1	2	3	4	5	6		
1	-0,6	1,0	90,8	98,0	0,74	100	2,03	4,6	9,65	5,83	91,22
2	-0,5	0,3	90,0	81,2	0,70	103	2,10	4,86	8,93	5,3	90,05
3	0,55	-0,75	91,7	83,5	0,70	107	2,17	4,85	8,93	5,68	91,34

Таблица 6

	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$
Основной уровень	98	0,74	100	2,03	4,6	9,65
Интервал варьирования	9,6	0,048	10	0,186	0,08	0,13
Верхний уровень	107,6	0,788	110	2,216	4,68	9,78
Нижний уровень	88,4	0,692	90	1,844	4,52	9,52

Кодовые обозначения переменных	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	$y_1$
№№ опытов							
1	+	+	+	+	+	+	91,0
2	-	+	+	-	+	-	89,8
3	+	-	+	-	-	+	90,8
4	-	-	+	+	-	-	90,1
5	+	+	-	+	-	-	90,3
6	-	+	-	-	-	+	91,2
7	+	-	-	-	+	-	91,5
8	-	-	-	+	+	+	90,9

ными через точки  $X_2 = 4; 5; 6$ . В табл. 5 приведены значения коэффициентов уравнений парабол, координат экстремума и экстремальные значения функции. Из данных табл. 5 видно, что координаты экстремума близки. Условия проведения эксперимента (уровни варьирования матрица опытов), и полученные результаты приведены в табл. 6.

На основании этих результатов были вычислены коэффициенты регрессии  $a_0 = 90,7$ ;  $a_1 = 0,2$ ;  $a_2 = -0,125$ ;  $a_3 = -0,275$ ;  $a_4 = -0,125$ ;  $a_5 = 0,1$ ;  $a_6 = 0,275$ . Полученные значения указывают на плоский характер поверхности отклика.

Действительно,  $\Sigma a_{ii} = 90,7 - 91,2 = -0,5$ , что находится в пределах ошибки эксперимента, так как среднее квадратичное отклонение от уравнения регрессии равно  $\pm 0,7$ . Низкие значения коэффициентов регрессии (все они не выходят за интервал  $3\sigma$ ) говорят о том, что найденное значение функции находится в области экстремума. Поскольку дальнейшая постановка эксперимента не сулила уже существенного повышения выхода, в качестве оптимальных были приняты условия, характеризующиеся пересечением вектора градиента с поверхностью гиперсферы эксперимента (считалось, что описание достоверно в этой области). Составляющие вектора градиента определялись по формуле:

$$g_i = a_i / (\Sigma a_i^2)^{1/2}.$$

Радиус гиперсферы эксперимента равен:  $R = \sqrt{K} = \sqrt{6} = 2,445$ , где  $K$  — число параметров. Значение каждого параметра  $X_{\max i} = Rg_i$ . Таким образом, оптимальные условия проведения эксперимента следующие: концентрация бромистого натрия 107,7 г/л, концентрация хлористого никеля 0,71 г/л, концентрация диацетонсорбозы 86 г/л, количество пропущенного электричества 1,912 а-час/г ДАС, плотность тока 4,56 а/дм<sup>2</sup>, рН раствора 9,83, ожидаемый выход  $91,9 \pm 0,7\%$ .

В заключение сравним эффективность традиционного метода поиска оптимума и метода математического планирования экспериментов. На первом этапе работы в результате постановки более 100 экспериментов выход был увеличен на 12%; на втором этапе для увеличения выхода еще на 5% потребовалось 22 опыта, при этом себестоимость продукта снизилась на 10%. Проведенное сравнение показывает существенно более высокую эффективность методов математического планирования экспериментов по сравнению с традиционным поиском путем поочередного изменения параметров.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступило  
28 X 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. М. Березовский, Химия витаминов, 1959. <sup>2</sup> Голландские пат. № 63780, 1948; № 65719, 1949. <sup>3</sup> Пат. США № 2559034, 1951; № 2960452, 1960. <sup>4</sup> В. В. Налимов, И. А. Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, «Наука», 1965.