

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотухина Н.А. Синтез и исследование тиоцианатомеркуратов (II) комплексов тяжелых металлов с диметилформамидом и диметилсульфоксидом / Н.А.Золотухина, Т.Г.Черкасова, Э.С.Татаринова, Б.Г.Трясунов // Вестн. КузГТУ. 2000. №2. С.82-83.

2. Черкасова Т.Г. Кристаллическая структура тетратиоцианатомеркурата(II) ди(диметилсульфоксид) никеля(II) / Т.Г.Черкасова, Н.А.Золотухина // Журн. неорг. химии, 2002. Т. 47. № 3. С.433-436.

□ Авторы статьи:

Золотухина Наталья Анатольевна - канд. хим. наук, ст. преп. каф. химии и технологии неорганических веществ	Черкасова Татьяна Григорьевна - докт. хим. наук, проф., зав. каф. химии и техно- логии неорганических веществ	Трясунов Борис Григорьевич - докт. хим. наук, проф., каф. химической техноло- гии твердого топлива и экологии	Кузнецова Ольга Анатольевна -канд. хим. наук, доц. каф. химии и технологии неор- ганических веществ
--	--	--	---

**УДК 667.6: 678. 03: 678. 4. 03: 678. 5. 03.**

**И. А. Ощепков**

### СИНТЕЗ ЭФИРОВ ИЗ ОТХОДОВ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКЦИИ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Анализ состояния проблемы комплексного использования вторичных химических ресурсов в качестве добавок и компонентов сырья в производстве товарной продукции строительного назначения показал перспективность концепции рациональной переработки многотоннажных химических отходов с получением эфиров, улучшающих качественные показатели строительных материалов на органической основе.

Для синтеза суммарных эфиров [1,2] в качестве одного из компонентов применен отход стадии жидкофазного окисления циклогексана производства капролактама – суммарные дикарбоновые кислоты, выделенные из воднокислого и водно-щелочного стоков (табл. 1) после нейтрализации последнего серной кислотой до pH = 4,4. В качестве другого реагента применены раздельно:

– суммарные низшие одноголовые спирты спиртовой фракции состава C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub> (табл. 2), выделенные ректификацией из оксида стадии жидкофазного окисления циклогексана;

– побочный продукт производства 2 – этилгексанола (кубовый остаток после его отгонки ректификацией), представленные алифатическими одноголовыми, в основном, высшими спиртами нормального и изостроения (% масс.): 2 – этилгексанолом (0,5 – 1,1), 2,4 – диэтилоктен – 2 – олом (6 – 12), 2,4 – диэтилгексанолом (12 – 28), 2, 4, 6 – триэтилдекен – 2 – олом и 2, 4, 6 – триэтилдеканолом (64 – 80) с присутствием альдегидов: 2,4 – диэтилоктана-

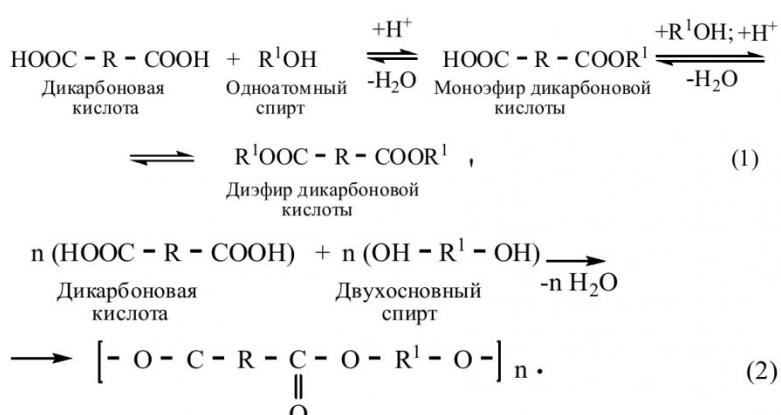
ля (3 – 5), 2, 4 – диэтилоктен – 2 – аля (4 – 7). Всего идентифицировано 16 соединений из 26;

– полигликоловая фракция – побочный продукт производства этилцеллозольва (остаток после его отгонки ректификацией), состоящая из ди –, три – и тетраэтиленгликолов (полиспиртов) в количествах (% масс.): 18 – 20, 12 – 16, 3 – 5 соответственно, и простых эфиров этих гликолов (52 – 62), примесей других углеводородов (5 – 7).

Таблица 1. Состав карбоновых кислот стоков производства капролактама

Наименование кислот	Массовая доля кислот (%) в стоках *	
	в водно-щелочном	в водно-кислом
Кислоты, в пересчете на адипиновую, в том числе монокарбоновые:	20,0 – 22,0	22,0 – 25,0
муравьиная, уксусная	0,2 – 0,4	0,2 – 0,4
пропионовая	0,4 – 0,5	0,4 – 0,5
масляная	0,5 – 0,8	0,2 – 0,9
валериановая	4,0 – 7,0	0,8 – 1,0
капроновая	1,3 – 1,7	0,2 – 0,4
каприловая	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3
дикарбоновые:		
щавелевая	0,3	1,8
янтарная	0,9 – 1,4	1,3 – 2,0
глутаровая	0,7 – 2,8	1,5 – 4,0
адипиновая	2,7 – 4,5	11,0 – 14,0

\* Определены хроматографически по методике [3]



На основе дикарбоновых кислот и низших одноатомных спиртов синтезированы дизэфиры – А (I), а с применением высших одноатомных спиртов – дизэфиры – В (II), с использованием полигликолей (ПГ) фракции (брutto) – полизэфиры (III).

Влияние синтезированных эфиров было изучено при получении широкораспространенных строительных материалов – лаков, красок, эмалей, резин, пластмасс. При получении некоторых из них, например, лаков применена фракция «Масло – Х» или ХМ (IV), выделенная из оксидаста стадии окисления циклогексана и содержащая дициклогексиловый эфир, дициклогексанон, циклогексилбутират, циклогексилиденциклогексанон (до 20%) и другие высококипящие продукты окисления циклогексана и дегидрирования образующегося в процессе окисления циклогексанона. Применена для этой же цели полигликолевая фракция – кубовый остаток (V).

Синтезированные и присутствующие в ХМ и ПГ эфиры, как и низшие, высшие спирты являются неионогенными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Компоненты в составе ХМ относятся и к ани-

онным, и к неионогенным ПАВ. В целом ХМ обладает гидрофобизирующими свойствами. Кар-

спиртовой фракции, содержащей спирты  $C_3 - C_6$ , для экстракции дикарбоновых кислот из воднокислого стока, и амиловому спирту, получение которого из спиртовой фракции не представляло затруднений, для экстракции дикарбоновых кислот из водносолевого слоя после перевода натриевых солей карбоновых кислот в соответствующие кислоты. Следует отметить, что при экстракции коэффициент распределения кислот между выбранными экстрагентами водой был выше, чем при применении, например, толуола в качестве экстрагента

Таблица 2. Состав спиртовой фракции

Наименование компонентов	Массовая доля, %
Спирты *, в том числе:	70 – 80
пропиловый	1 – 2
изопропиловый	1 – 2
бутиловый	1 – 2
<i>n</i> -амиловый	48 – 70
циклогексанол	3 – 4
Циклогексанон *	4 – 12
Вода	Остальное

\* Определены хроматографически [1]

боновые же кислоты являются анионными ПАВ, обладают гидрофильтальными свойствами.

Для синтеза эфиров дикарбоновые кислоты из воднокислого стока и воднощелочного стока после нейтрализации в последнем натриевых солей карбоновых кислот серной кислотой и отделения образующегося при этой органического слоя, содержащего монокарбоновые кислоты, извлекали экстракцией. Выбор экстрагентов, а также условий экстракции осуществлялся по общепринятым методикам. Предпочтение было отдано экстрагентам –

(растворителя).

Дизэфиры синтезировали этерификацией дикарбоновых кислот одноатомными спиртами по реакции (1), а полизэфиры – поликонденсацией многоосновных спиртов (на примере двухосновного спирта) фракции полигликолевой и дикарбоновых кислот по реакции (2).

При синтезе эфиров реакции этерификации и поликонденсации ускорялись гомогенными, например, серной кислотой и гетерогенными катализаторами, например, сернокислым железом  $Fe_2(SO_4)_3$ , тетраалкилтитанатом. Выбраны были гете-

Таблица 3. Условия синтеза эфиров

Наименование эфира	Катализатор и его массовая доля от сырья	Температура эфиризации, $^{\circ}\text{C}$	Продолжительность реакции, мин.	Скорость реакции, $\text{г}(\text{H}_2\text{O})/\text{мин}$
Дизэфиры - А	2%, $Fe_2(SO_4)_3$	110	90	0,10
Дизэфиры – В	0,15%, тетраэтилтитанат	160	60	0,13
Полизэфиры	0,15%, тетраэтилтитан	160	42	0,28

Таблица 4. Физико-химические свойства эфиров

Наименование показателей	Показатели		
	Диэфиры – А (I)	Диэфиры – В (II)	Полиэфиры (III)
Плотность, кг/ м <sup>3</sup>	1032	819	1225
Кинематическая вязкость ( $\times 10^{-6}$ ), м <sup>2</sup> /с	21,8	34,8	64,8
Летучесть, % (масс.)	1,05	1,12	1,02
Температура воспламенения, °С	184±3	135±3	182±1
Температура вспышки, °С	158±3	91±3	127±2
Горючность	Горючи		
Растворимость (растворитель)	Ацетон, хлороформ, четыреххлористый углерод, уайт-спирит		

рогенные катализаторы, поскольку при организации промышленного производства диэфиров и полиэфиров потребовалось бы отмыка отработанных гомогенных катализаторов, сопровождаемая образованием значительного количества стоков.

Оптимальные условия этерификации и поликонденсации выбраны с применением математического планирования. Функцией отклика считали выход эфиров, определяемый эфирным числом. Качество продуктов оценивали также хроматографическим методом. Скорость процессов рассчитывалась графическим дифференцированием кинетических кривых образования воды. Условия синтеза эфиров приведены в табл.3.

Диэфиры – А, – В были представлены соответствующими эфирами дикарбоновых кислот (см. табл. 1), низших одноатомных спиртов спиртовой фракции (см. табл. 2), высших одноатомных спиртов – отходов производства 2 – этилгексанола. Полиэфиры состояли из соответствующих эфиров многоатомных спиртов – отходов производства этилцеллозольва и дикарбоновых кислот. Полиэфиры были представлены как полиэфирами нормального, так и пространственного строения  $H - [- OROOCR'CO -]_n - OH$ , поскольку функциональность спиртов (гликолов) – 2 и более.

Были наработаны на пилотной установке опытные партии эфиров по 10 кг каждая, имею-

щие показатели, приведенные в табл. 4.

Диэфиры – А (I), дизфиры – В (II), полиэфиры (III), ХМ (IV), ПГ (V) испытаны в производственных условиях в составах сырьевых смесей (после определения их совместимости с основными компонентами сырья): в лаковых (Кемеровский завод «Химпродукты») – I, II, IV, V; в лакокрасочных (Ярославский филиал ГИПИ ЛКП) – I; резиновых (Екатеринбургский филиал НИИРП) – I; эмалевых (Красноярский завод «Химбытпром») – I композициях, а также при воздействии I и II на карбамидные и фурановые смолы и жидкое стекло – основных компонентов карбамидных, фурановых и минералоорганических составов для анкерования горных пород в шахтных выработках (опытная база ИГД им. А. А. Скончинского, г. Люберцы).

В результате испытаний установлено, что 4 % масс. II придавали лакам эластичность и водостойкость при отсутствии таковых у заводских лаков, уменьшали вязкость с 36 до 30 с., повышали твердость с 0, 20 до 0,62 с., а 1 – 2 % масс. I, IV, V, наряду с улучшением свойств как и при действии II, позволили сократить расход сиккатива примерно в 17 раз – с 5, 0 до 0, 3 % масс.

При испытании I в качестве пластификатора связующих лакокрасочных композиций – нефтеполимерной смолы марки СПП и пипериленстирольного сополимера марки ПС – 70М,

содержащих около 70 % связанныго стирола, разбавленных до 50 % - й концентрации ксиолом, было отмечено хорошее совмещение пластификатора со связующими с образованием истинных растворов. При этом 5 – 10 % масс. I проявляли сильные пластифицирующее действие, проводящее к увеличению времени высыхания, а в связи с этим, и к снижению твердости пленки. Однако при снижении количества вводимого I и в присутствии сиккатива в лакокрасочных композициях наблюдалось действие I, аналогичное, как и в лаковых композициях. Так, композиция с 5 % масс. I даже не высохшая пленка из пипериленстирольного сополимера и равного с ним количества ксиола выдерживала прочность к удару 30 см и была втрое выше аналогичного показателя у пипериленстирольной сополимерной пленки.

При добавлении 5 – 20 % масс. I в эмалевые композиции на основе соевого масла достигалось сокращение времени высыхания пленки на 6 ч при удовлетворении других показателей пленки – чистоте, водостойкости, твердости, летучести требованиям нормативов.

Набухаемость каучука в I была вдвое выше, чем в II и отсутствовала в III. Поэтому проведено было испытание действия I на свойства смесей для производства резин, включающих каучуки, наполнители, вулканизирующую группу веществ, антистиратели и пластификаторы.

ры – мягчители. В промышленности в качестве пластификаторов – мягчителей применяют дигидрофталат, дигидрофталат, масло ПН – 6, эфир ЛЗ – 7, довольно дорогостоящих – производимых на основе индивидуальных целевых компонентов. Испытание пластоэластических свойств смесей и физико-механических свойств резин показали, что при применении 30 % масс. I свойства сырьевых смесей и резин практически одинаковы, как и при применении 15 % масс. традиционных пластификаторов – мягчителей.

При анкеровании подземных горных выработок используют карбамидные, фурановые, фенолформальдегидные и другие смолы, модифицированные, например, диэтиленгликолем. Применяемые модификаторы, в том числе диэтиленгликоль, лишь незначительно снижают вязкость смол, приводят к усадке составов. Исследования пластифицирующих свойств I и II показали, что они существенно снижают вязкость смол, например смолы марки СФЖ – 3032,

улучшают их проникающую способность в трещины угля и горных пород. Кроме того, эти диэфиры (I и II) снижают pH смолы, что удлиняет сроки ее хранения. Диэфиры снижали влажность смолы, усадка уменьшалась примерно в 6 раз и отсутствовало коробление пленки на обработанной поверхности. Для пластификации смолы марки КФ – М лучшими оказались диэфиры – А (I). В 1,5 – 2 раза снижалась усадка и повышалась на 30 – 50 % адгезия смолы к углю и к горным породам, на 20 – 40 % увеличивались прочностные характеристики. Эфиры I и II хорошо совмещались с фурановыми составами. Они увеличивали время гелеобразования и отверждения в 1,5 – 2 раза, что положительно, повышали пластичность фурановых составов.

Диэфиры I и II в количествах до 5 % масс. (I) и до 10 % масс. (II) оказывали пластифицирующее действие на минералоорганический строительный материал, включающий жидкое стекло и отвердители – фтори-

стый натрий, фосфогипс и феррохромовый шлак, для анкерования подземных горных выработок. Это действие проявлялось в уменьшении усадки материала на 20 – 30 % и, в целом, в удобообрабатываемости материала в стесненных подземных условиях при выполнении строительно-профилактических работ.

Таким образом, с учетом полученных теоретических представлений и выявленных закономерностей была разработана технология извлечения дикарбоновых кислот из отходов производства капролактама, синтеза на основе этих кислот, низших, высших и многоатомных спиртов, тоже являющиеся отходами, ди- и полиэфиров, и экспериментально обоснована возможность применения этих эфиров, а также других отходов, проявляющих аналогичные им функциональные свойства – «Масло – X», полигликолосодержащие, в качестве активных добавок и компонентов сырья в производстве материалов строительного назначения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработать и внедрить технологию получения ди – и полиэфиров на основе дикарбоновых кислот водного и щелочного стоков производства капролактама, спиртов и гликолов – вторичных продуктов химических производств / Отчет о НИОКР: Кузбасский политех. ин – т / Научн. рук – ль И. А. Ощепков. Москва: ВЦНТИ, № ГР 0186011730, Кемерово, 1986.- 57 с.; 1987. – 73 с.
2. Ощепков И. А. Эфиры на основе суммарных двухосновных карбоновых кислот, суммарных низших спиртов производства капролактама, суммарных высших спиртов производства 2 – этилгексанола – пластификаторы лаков, красок, эмалей / Информ. листок Кемеровского ЦНТИ. 1997. - № 182 – 97. – 2 с.
3. Коваленко Л. К. Определение моно – и дикарбоновых кислот в сточных водах производства капролактама / Л. К. Коваленко, И. А. Ощепков, А. Ф. Чуднов // В сб.: Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов. М.: НИИТЕХИМ, 1987. – Вып. 3. – С. 14 – 19.

□Автор статьи:

Ощепков

Иван Аввакумович

- канд.техн.наук, ст. научн. сотр.,  
научн. руков. отраслевой научно-  
исследовательской лаборатории  
охраны окружающей среды,  
доц. каф. технологии основного  
органического синтеза