

УДК 661. 723 + 547.362.365

## Переработка отходов производства эпихлоргидрина в сероорганические продукты и материалы

М. Г. ВОРОНКОВ, Н. А. КОРЧЕВИН, Н. В. РУССАВСКАЯ, Я. Н. СИЛИНСКАЯ, В. П. ТОМИН, Э. Н. ДЕРЯГИНА

*Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033 (Россия)**E-mail: voronkov@irioch.irk.ru*

(Поступила 16.03.2001; после доработки 23.04.2001)

### Аннотация

Хлорорганические отходы, образующиеся при производстве эпихлоргидрина (ЭХГ), могут быть переработаны на простой технологической установке в сероорганические соединения – тиоколы, тритиоглицерин, 1,2-пропандитиол, дитиоглицерины или в продукты их S-алкилирования – соответствующие сульфиды. Для этого отходы ЭХГ вводятся в реакцию с элементарной серой или ее простейшими производными в основно-восстановительных системах. Общий процесс является рентабельным, так как предусматривает практически полную конверсию хлорорганических отходов, утилизацию серы и ее производных, а кубовые высокосернистые остатки можно использовать в качестве флотореагентов или реагентов для осернения катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга.

### ВВЕДЕНИЕ

Производство эпихлоргидрина (ЭХГ) – ценного многотоннажного продукта, используемого для получения эпоксидных смол, сопровождается образованием большого количества хлорорганических отходов [1]. Полный хлорлиз таких отходов с получением в качестве основного продукта четыреххлористого углерода в настоящее время утратил свое значение, так как главным потребителем  $CCl_4$  было производство фреонов. Применение последних постоянно сокращается из-за их воздействия на озоновый слой Земли [2]. В связи с этим поиск новых путей утилизации хлорорганических отходов производства ЭХГ является важной экологической и экономической задачей. Количество отходов подобного типа даже при соблюдении условий, заданных технологическим регламентом, достигает 0.5 т на 1 т ЭХГ [3]. Одним из возможных путей решения этой проблемы является переработка хлорорганических соединений в серосодержащие продукты с использованием реакций нуклео-

фильного замещения атомов хлора на сернистые функциональные группы. В настоящее время сероорганические соединения широко применяются в различных областях человеческой деятельности. Их используют в качестве комплексообразователей, флотореагентов, лекарственных препаратов, некоторых видов ПАВ, пестицидов, полимеров специального назначения и т.д. [4].

На базе отходов производства эпихлоргидрина нами разработаны методы синтеза полимеров типа тиоколов и мономерных серосодержащих продуктов – тиолов и сульфидов, которые могут использоваться самостоятельно в указанных выше областях или в качестве реагентов в органическом синтезе.

Полисульфидные полимеры (тиоколы) обладают высокой бензо- и маслостойкостью, хорошей газо- и влагонепроницаемостью, поэтому их используют для получения резинотехнических изделий, эксплуатирующихся в среде растворителей и топлив, а также герметиков и антикоррозионных покрытий [5, 6]. Получение тиоколов базируется на поликон-

денсации органических ди- или тригалогенидов с полисульфидом натрия, который обычно генерируют взаимодействием едкого натра с серой [5, 7]. Этот способ получения  $\text{Na}_2\text{S}_n$  осуществляется за счет диспропорционирования серы, при этом часть ее переходит в состояние с положительной степенью окисления ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) [5]. Присутствие в реакционной среде тиосульфатов и других подобных соединений отрицательно влияет на протекание поликонденсации и увеличивает "засоленность" и без того высокочагрязненных сточных вод. Свойства получаемых тиоколов зависят от содержания серы в полисульфидном фрагменте и от строения органического радикала, т. е. структуры исходных органилгалогенидов. Сырьевая база для синтеза тиоколов может быть существенно расширена за счет хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами показана возможность получения полисульфидных полимеров реакцией серы в основно-восстановительных средах с хлорорганическими отходами, образующимися на различных стадиях синтеза и выделения ЭХГ и промежуточных продуктов. Основными компонентами отходов, образующихся при производстве эпихлоргидрина, являются 1,2-дихлорпропан, 1,2,3-трихлорпропан, дихлоргидрины глицерина и остатки эпихлоргидрина, которые невозможно полностью извлечь из отходов при ректификации целевого продукта. Кроме того, отходы содержат хлорпропены, дихлорпропены, 1,3- и 2,2-дихлорпропаны, эфиры хлорированных пропиловых спиртов и некоторые другие соединения. Состав отходов зависит от места отбора (на стадии выделения хлористого аллила или эпихлоргидрина), значения технологических параметров и других факторов. Как и в большинстве технологических отходов, содержание отдельных компонентов колеблется в достаточно широких пределах. Однако отходы производства ЭХГ можно разделить на три группы: 1) обогащенные 1,2-дихлорпропаном, 2) обогащенные 1,2,3-трихлорпропаном, 3) обогащенные ЭПХ. В табл. 1 приведен состав проб,

отобранных на установке производства ЭХГ (ОАО "Усольехимпром").

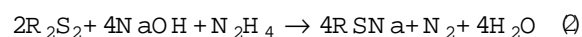
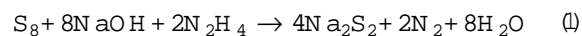
При растворении серы в водном растворе щелочи в присутствии гидразингидрата образуется полисульфид натрия. В такой системе сера легко растворяется при 60–70 °С с количественным образованием полисульфидов натрия и не окисляется [8]:



При алкилировании генерируемых таким образом полисульфид-анионов  $\text{S}_n^{2-}$  органическими галогенидами образуются диорганилполисульфиды [8], а дигалогеналканами – поли(алкиленполисульфиды) (тиоколы) [9, 10]. Предпочтительное образование полисульфидов  $\text{Na}_2\text{S}_n$  с заданным  $n$  определяется молярным соотношением серы и щелочи. Так, для получения тетрасульфида натрия ( $n = 4$ ) молярное соотношение  $\text{S} : \text{NaOH}$  должно составлять 2:1, для  $n = 2$  – 1:1 и т. д.

Ранее нами показано, что при восстановлении тиоколов в основно-восстановительной системе образуются разнообразные алкандитиолы [9]. Эти синтезы были основаны на использовании индивидуальных хлорорганических соединений. Мы расширили возможности этих методов, распространив их на смеси хлорорганических отходов производства ЭХГ. Эффективность методов оценивалась по основному выделяемому сероорганическому продукту с тиольными или сульфидными функциями, хотя и кубовые остатки после отделения этих продуктов могут представлять практический интерес.

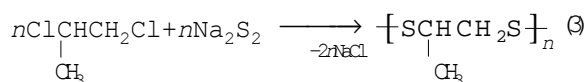
В качестве серосодержащих нуклеофилов использованы анионы  $\text{S}_2^{2-}$  и  $\text{RS}^-$ , которые генерировались при восстановительном расщеплении элементной серы или диорганилдисульфидов водно-щелочным раствором гидразина:



Применение дисульфида натрия, генерируемого согласно схеме (1), в реакции с хлорорганическими соединениями, содержащимися в отходах, приводит к образованию серосодержащих полимеров с дисульфидными



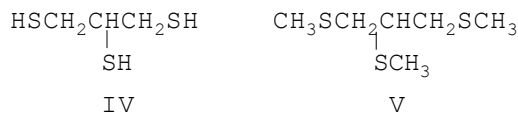
фрагментами (см. табл. 1). Для 1,2-дихлорпропана этот процесс можно представить следующей схемой:



В соответствии со стехиометрией уравнения (1) для получения  $\text{Na}_2\text{S}_2$  требуется соотношение  $\text{S} : \text{NaOH} = 1:1$ . Однако сера берется всегда в небольшом избытке для уменьшения вероятности образования моносульфида  $\text{Na}_2\text{S}$ . Последний отвечает за образование в полимере сульфидных звеньев  $-\text{S}-$ , которые не восстанавливаются при действии системы гидразингидрат – щелочь и тем самым могут снижать выход целевых продуктов (соотношение использованных реагентов см. в табл. 1).

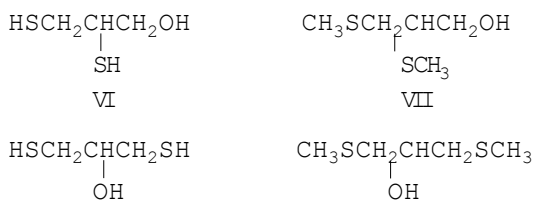
Полученные полимеры расщепляются по связям  $\text{S}-\text{S}$  действием восстановительной системы гидразингидрат – щелочь с образованием соответствующих бис- или трис(тиолят-анионов), как показано на схеме (4).

Для получения алкандитиолов или поли-тиолов реакционную смесь обрабатывали соляной кислотой со льдом, а для получения несимметричных сульфидов эту смесь алкилировали алкилгалогенидами. Таким путем из 1,2-дихлорпропана образуется либо 1,2-пропандитиол, либо соответствующие сульфиды – 1,2-бис(этилтио)пропан или 1,2-бис(метилтио)пропан. Аналогичным образом из 1,2,3-трихлорпропана получены тритиоглицерин (IV) и 1,2,3-трис(метилтио)пропан (V):



На основе эпихлоргидрина и дихлоргидринов глицерина образуются изомерные дитио-

глицерины или их метильные производные:



Продукты, выделяемые при восстановительном расщеплении полимеров, и их выход в расчете на используемый хлорорганический отход приведены в табл. 1. Выход представленных сероорганических соединений составляет 30–35 %.

Синтез продуктов, приведенных в табл. 1, осуществлен на лабораторной установке, представляющей собой стеклянный реактор, снабженный эффективной мешалкой, обратным холодильником, термометром и тубусом для ввода реагентов. Растворение серы, получение полимера, его расщепление и получение целевого продукта осуществляли в одном реакторе. Вначале в него загружали  $\text{NaOH}$ , гидразингидрат и воду. При перемешивании и нагревании до 60–70 °C вводили мелко раздробленную серу. Затем реакционную смесь нагревали в течение 2 ч при 80–90 °C, охлаждали до 25 °C и постепенно при перемешивании вводили необходимое количество соответствующего отхода. Реакционную смесь нагревали до 80 °C (1 ч), охлаждали и сливали водную фазу. Оставшийся в реакторе полимер промывали водой. Отобранную пробу полимера высушивали в вакууме и анализировали на содержание серы и хлора (см. табл. 1). Затем полимер помещали в реактор, вводили раствор едкого натра в гидразингидрате и перемешивали вначале при 20–25 °C, затем при 80–90 °C. Полимер полностью восстанавливался с образованием гомогенного раствора. Полученную реакционную смесь охлаждали и обрабатывали двумя путями.

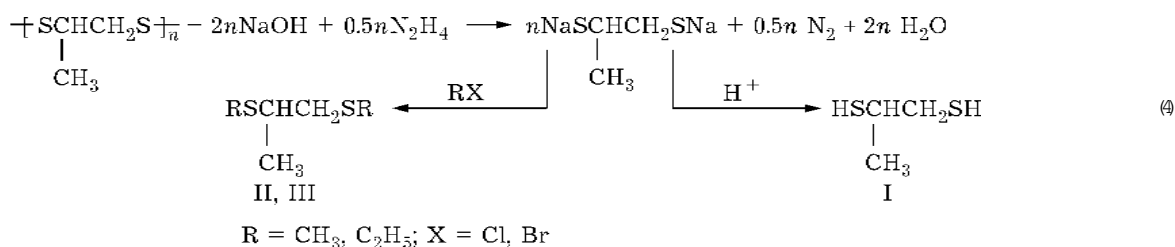


ТАБЛИЦА 2

Характеристика выделенных продуктов

Соединение	$T_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{C}/$ ммрт. ст.	Спектр ПМР (d, м.д.; мультиплетность)	ИК-спектр, $\text{см}^{-1}$
I	34/5	1.38д $\text{CH}_3$ ; 1.61т $\text{HSC}(\text{H}_2)$ ; 1.81д $\text{HSC}(\text{H})$ ; 2.70м $\text{CH}_2$ ; 3.03 $\text{CH}$	2930, 2910, 2870, 2540, 1430, 1320, 1280
II	70/5	1.35д ( $\text{CCH}_3$ ); 2.13 ( $\text{SCH}_3$ ); 2.56д $\text{CH}_2$ ; 2.88м ( $\text{CH}$ )	2970, 2950, 2905, 2870, 2810, 1450, 1300
III	99/18	1.25т $\text{CH}_3\text{C}(\text{H}_2)$ ; 1.35д $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})$ ; 2.28м $\text{CH}_2$ ; 2.90м ( $\text{CH}$ )	2970, 2950, 2910, 2870, 2850, 2810, 1450, 1410, 1310
IV	100/7	1.63т $\text{HS}(\text{CH}_2)$ ; 1.95д $\text{HS}(\text{CH})$ ; 2.87м ( $\text{CH}-\text{CH}_2$ )	2930, 2910, 2870, 2540, 1430, 1320, 1280, 1210
V	110/4	2.11с ( $\text{S}-\text{CH}_3$ ); 2.86м ( $\text{CH}-\text{CH}_2$ )	2970, 2905, 2830, 2820, 1410, 1300
VI*	90/3	1.60м ( $\text{SH}$ ), 2.70м ( $\text{CH}_2-\text{S}$ , $\text{CH}-\text{S}$ ); 3.10с ( $\text{O}-\text{H}$ ); 3.70 ( $\text{CH}-\text{O}$ , $\text{CH}_2\text{O}$ )	3400, 2950, 2850, 2540, 1400, 1320
VII*	95/3	2.13с ( $\text{S}-\text{CH}_3$ ); 2.69 ( $\text{S}-\text{CH}_2$ ); 3.25 ( $\text{O}-\text{H}$ ); 3.75 ( $\text{CH}_2-\text{O}$ , $\text{CH}-\text{O}$ )	2970, 2900, 2840, 1440, 1350, 1310, 1290

Примечание. Спектры ПМР получены на спектрометре DFX 400 Bruker (400 МГц) в растворе  $\text{CDCl}_3$ . Внутренний стандарт –  $\text{HMDS}$ . ИК-спектры записаны на приборе IF.S.25, Sample Scant : 250, в микрослое.

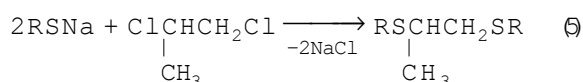
\*Образуется смесь изомеров.

1. Для получения дитиолов или политиолов смесь обрабатывали соляной кислотой со льдом.

2. Смесь алкилировали алкилгалогенидом. При этом образуются сульфиды в виде органического слоя, который отделяли от водного, высушивали над  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли. Индивидуальные вещества получены вакуумной разгонкой смесей. Условия перегонки и характеристики полученных продуктов представлены в табл. 2.

Соответствующие сульфиды, представленные в табл. 2, получены и другим путем с использованием в качестве реагентов диметил- и диэтилдисульфида. Эти дисульфиды являются многотоннажными отходами, выделяемыми при очистке природных газов от меркаптанов в виде так называемого дисульфидного масла. Кроме того, диалкилдисульфиды достаточно легко получают синтетически, исходя из элементарной серы [8].

Вначале дисульфиды подвергают восстановительному расщеплению связи  $\text{S}-\text{S}$  системой гидразингидрат – щелочь, в результате которого образуются соответствующие алкилтиолят-анионы (уравнение (2)), которые легко алкилируются хлорорганическими соединениями [11]:



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом, отходы производства ЭХГ могут быть переработаны на простой технологической установке в ценные серосодержащие продукты – тиоколы, 1,2-пропандитиол, тритиоглицерин, дитиоглицерины или их  $\text{S}$ -алкильные производные. Этот процесс экономически выгоден даже при сравнительно невысоком выходе указанных продуктов, так как кубовые остатки сероорганических продуктов могут найти самостоятельное применение в виде флотореагентов, реагентов для осернения катализаторов и в других направлениях. Сточные воды, выделяющиеся в процессе такой переработки отходов производства эпихлоргидрина, содержат хлорид натрия и избыточный гидразин, легко окисляющийся в азротенках до азота. Полученный рассол может быть вновь направлен для получения хлора и щелочи. Кроме того, в разработанных процессах утилизируется сера и такие ее производные, как диалкилдисульфиды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 00-03-32810а).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1 Ф. Ф. Мугаблинский, Ю. А. Тререр, М. М. Люшин, Химия и технология галогенорганических соединений, Химия, Москва, 1991.

- 2 Л. Н. Занавескин, В. А. Аверьянов, Ю. А. Трергер, *Успехи химии*, 65 (1996) 667.
- 3 Я. Н. Силинская, В. П. Томин, Ю. Н. Катульский, Н. А. Корчевин, В сб.: Наука, технологии, образование 2000, изд. Ангарск. технол. ин-та, Ангарск, 2000, ч. 2, с. 89–97.
- 4 Получение и свойства органических соединений серы, Под ред. Л. И. Беленького, *Химия*, Москва, 1998.
- 5 П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, *Химия и технология синтетического каучука*, *Химия*, Ленинград, 1970.
- 6 Г. Я. Воробьева, *Химическая стойкость полимерных материалов*, *Химия*, Москва, 1981.
- 7 Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнев, *Химия эластомеров*, *Химия*, Москва, 1981.
- 8 Н. А. Корчевин, Л. П. Турчанинова, Э. Н. Дерягина, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, 59 (1989) 1785.
- 9 О. В. Алекминская, Н. В. Руссавская, Н. А. Корчевин и др., Там же, 70 (2000) 784.
- 10 E. N. Deryagina, N. V. Russavskaya, O. V. Alekminskaya et al., *Sulfur Letters*, 22 (1999) 85.
- 11 Э. Н. Дерягина, Н. А. Корчевин, Л. К. Паперная, *ЖОХ*, 67 (1997) 866.