

4-3-2018

## Reaction of formation of difurfurilidenacetone – DIFA

M. AXMADALIEV

*Ferghana State University, Ferghana, Murabbiylar 19, fdujournal@mail.ru*

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/fdu>

 Part of the [Chemistry Commons](#)

---

### Recommended Citation

AXMADALIEV, M. (2018) "Reaction of formation of difurfurilidenacetone – DIFA," *Scientific journal of the Fergana State University*. Vol. 1 , Article 6.

DOI: 630. 863:547.723.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/fdu/vol1/iss1/6>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Scientific journal of the Fergana State University by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact [sh.erkinov@edu.uz](mailto:sh.erkinov@edu.uz).

**РЕАКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДИФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНА-ДИФА  
ДИФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОН-ДИФА ҲОСИЛ БЎЛИШ РЕАКЦИЯСИ  
REACTION OF FORMATION OF DIFURFURILIDENACETONE – DIFA**

**М.Ахмадалиев**

**Аннотация**

Мақолада фурфурол билан ацетоннинг конденсация маҳсулоти - (ДИФА) дифурфурилиденацетоннинг ҳосил бўлишига таъсир этувчи омиллар тадқиқ этилиб, такомиллашган ДИФА-М олиш технологияси ёритилган.

**Аннотация**

В статье исследованы факторы, влияющие на образование продукта конденсации фурфурола с ацетоном - дифурфурилиденацетона (ДИФА), а также изложена усовершенствованная технология получения ДИФА-М.

**Annotation**

In the article reaction for the condensation furfural with acetone DIFA difurfurilidenacetone is investigated, explaining the factors the condensation furfural with acetone DIFA-M.

**Таянч сўз ва иборалар:** фурфурол, ацетон, конденсация, ДИФА, ДИФА-М ҳосил қилдириш технологияси, хроматография.

**Ключевые слова и выражения:** фурфурол, ацетон, конденсация, образование ДИФА, технология получения ДИФА-М, хроматография.

**Key words and expressions:** furfural, acetone, condensation, formation of DIFA, technology of getting DIFA-M, chromatography.

На практике процесс взаимодействия фурфурола с ацетоном используется для получения мономеров ФАМ и ДИФА [1-3]. Полимеры на основе ДИФА характеризуются высокой термостойкостью и практически универсальной устойчивостью к воздействию различных агрессивных сред. На основе ДИФА получают стеклопластики, углепластики, совмещённые смолы, графитопласты упорных колец, химически стойких футеровочных плит и т.д.

Согласно существующему технологическому режиму, мономер ДИФА получают путем дозирования фурфурольно-ацетоновой смеси (в молярном соотношении 2:1) в охлажденный водно-спиртовой раствор гидроокиси натрия и получают мономер ДИФА. После нейтрализации образовавшуюся суспензию подают в центрифугу или нутч-фильтр для фильтрации и промывки мономера ДИФА [4].

Промышленное воспроизведение описанного процесса, однако, сталкивается с рядом трудностей. Так, для его проведения требуется большое количество этилового спирта, а также включение в технологическую схему двух реакторов, холодильной установки, центрифуги, продолжительность процесса при этом составляет 34÷35 ч. Все это обуславливает высокую стоимость мономера ДИФА. Внедрению

процесса в промышленное производство мешает также большое количество сточных вод (13÷14 т. на 1 т. готового продукта), а также необходимость регенерации этилового спирта.

Следует учесть, что полимерные материалы на основе мономера ФАМ, содержащего 55÷65% МФА (монофурфурилиденацетон) и 35÷45 % (дифурфурилиденацетон) ДИФА, имеют низкую теплостойкость, чем полимерные материалы на основе мономера ДИФА, в среднем на (60÷80) °С. Поэтому можно было предположить, что полимерные материалы на основе композиций, содержащих 85÷95 % ДИФА и 5÷10 % МФА, будут незначительно отличаться по теплостойкости от полимеров на основе ДИФА и могут применяться наравне с ними или вместо них. Исходя из этого, авторы данной статьи исследовали факторы, влияющие на проведение реакции конденсации фурфурола с ацетоном на скорость образования ДИФА и состав получаемых при этом композиций.

**Экспериментальная часть.**

Для исследования использовали фурфурол: температура кипения 69÷70,5°С при 3866 Па;  $d_4^{20}$  -1,1594;  $n_D^{20}$  -1,5252; кислотное

М.Ахмадалиев – ФерГУ, кандидат химических наук, доцент.

число  $0,01 \div 0,02$  мг/КОН, а также ацетон: температура кипения  $56^\circ\text{C}$ ;  $d_n^{20} - 0,7908$ .

В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную водяной рубашкой, механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и пробоотборником, загружали 192 г (2 моль) фурфурола, 18 г (1 моль) воды и 58 г (1 моль) ацетона. Полученную смесь перемешивали в течение  $3 \div 5$  мин и при температуре  $23 \div 25^\circ\text{C}$  в нее вводили 1,5 мл катализатора 20%-ного водного раствора едкого натра, через 5 мин добавляли еще 0,5 мл этого катализатора. Вследствие протекания экзотермической реакции конденсации фурфурола с ацетоном температура смеси начинала возрастать. При достижении определенной для данного опыта температуры ее стабилизировали путем подачи в рубашку из ультратермостата воды, нагретой до нужной температуры, и в этих условиях проводили конденсацию. Температуру реакционной смеси варьировали в интервале  $35 \div 85^\circ\text{C}$ .

Периодически отбирали пробы реакционной смеси, разбавляли этиловым спиртом, быстро охлаждали и анализировали их на хроматографе «Цвет 100». Анализ проводили по программированному режиму: начальная температура  $100^\circ\text{C}$ , конечная  $350^\circ\text{C}$ , скорость подъема температуры  $34^\circ/\text{мин}$  (колонка длиной 2 м и диаметром 4 мм, наполненная хромосорбом-W с 10 % силикона E-301) [5].

В процессе реакции наблюдали за образованием ДИФА и МФА. Скорость

образования МФА в разных стадиях процесса неодинакова, в начальной стадии (в первые  $15 \div 20$  минут образуется основное его количество, в дальнейшем наблюдается его расходование). Постепенное увеличение скорости образования ДИФА в реакционной смеси происходит с относительно малой скоростью при  $35^\circ\text{C} \rightarrow 13$  ммоль/мин., а при  $55^\circ\text{C}$  это значение достигается всего 16 ммоль/мин, однако с увеличением температуры реакционной массы от  $55^\circ$  до  $85^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение скорости образования ДИФА до 32 ммоль/мин. Скорость образования ДИФА прямо пропорционально температуре процесса, на протяжении всего интервала температуры и увеличение температуры реакционной среды на десять градусов вызывает увеличение содержания ДИФА в конечной смеси на  $6 \div 8\%$ .

Вода применяется для частичного отвода тепла, выделяющегося в процессе экзотермической реакции конденсации фурфурола с ацетоном, а также для получения продуктов со стабильными свойствами. Известно, что если в процессе конденсации фурфурола с ацетоном не ввести определенное количество воды, то произойдет бурное неуправляемое протекание экзотермической реакции, которое приведет к переброске реакционной массы. Было исследовано также влияние количества вводимой воды на скорость образования ДИФА при конденсации фурфурола с ацетоном в молярном соотношении 2:1 (рис.1).

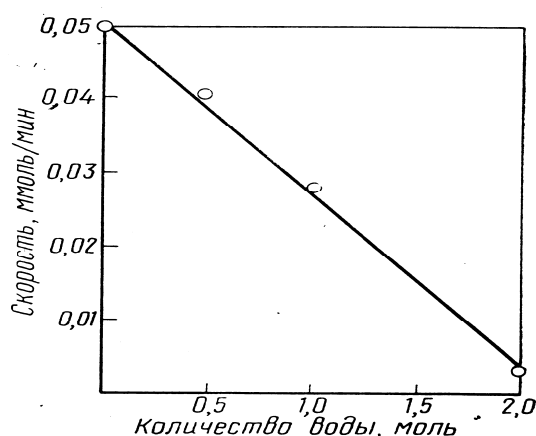


Рис-1. Влияние количества воды в реакционной смеси на (20 мин.) начальную скорость образования ДИФА.

Как было показано (рис-1), введение воды в начальной 20- минутной конденсации, снижает скорость образования ДИФА, что в

конечном итоге вызывает уменьшение содержания ДИФА в готовом продукте. Проведение процесса конденсации

фурфуrolа с ацетоном без добавления воды обогащает реакционную смесь ДИФА до

92÷95%. Это особенно проявляется при высоких температурах (рис.2).

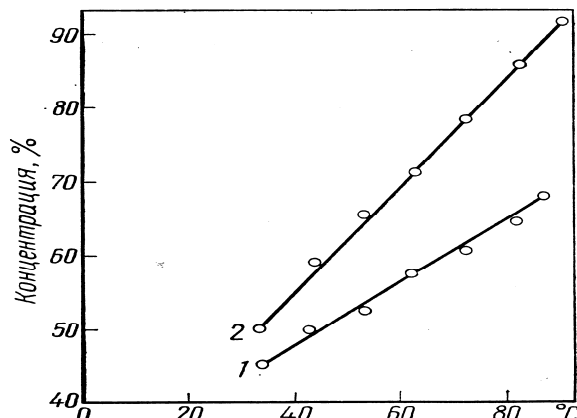


Рис-2. Влияние температуры реакции на содержание ДИФА в реакционной смеси через 30 мин.: 1кр.1-моль воды через 2кр. без воды.

С целью получения максимального содержания ДИФА в конечном продукте, проводили конденсацию двух молей фурфуrolа с одним молем ацетона при температуре  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  в присутствии 6,25 моля гидроокиси натрия, водно-спиртовом растворе (рис-3). В исследуемых системах как МФА с фурфуrolом (рис-3, кр.1), так и конденсация двух молей фурфуrolа с одним молем ацетона (рис-3, кр.2), с увеличением

количества спирта скорость образования ДИФА увеличивается. Таким образом было выяснено, что для усовершенствования технологии получения мономера с максимальным содержанием ДИФА, необходимо вести процесс при температуре  $(80-90)^\circ\text{C}$ , в присутствии водно-спиртового раствора гидроокиси натрия при мольном соотношении фурфуrolа к ацетону 2:1 соответственно.

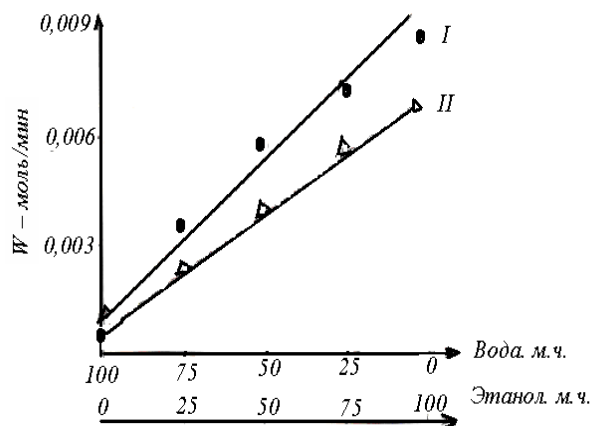


Рис-3. Скорость образования ДИФА в зависимости от соотношения воды к спирту в присутствии 6,25 ммоль гидроокиси натрия при  $30^\circ\text{C}$ :  
I – Скорость образования ДИФА в реакции МФА с фурфуrolом;  
II – Скорость образования ДИФА в реакции фурфуrolа с ацетоном;

Процесс конденсации фурфуrolа с ацетоном проводили в трех полых колбах, снабженных механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали фурфуrol и ацетон в соотношении 2:1, затем добавляли 3 г. 20% - ного спиртового раствора NaOH (в три приема).

Температуру экзотермической реакции поддерживали на уровне  $75-90^\circ\text{C}$  с помощью

водяного охлаждения и проводили конденсацию в течение 60 минут и сушили при температуре  $95-100^\circ\text{C}$  при остаточном давлении  $10,7-13,3$  кПа.

В полученном мономере содержание ДИФА  $92-98\%$  и продуктов частичного осмоления, остальные - реакционные массы. Эта смесь условно была названа мономером ДИФА-М, в котором были разработаны и

выпущены опытные партии мономера ДИФА-М. Сравнительная характеристика мономера ДИФА и ДИФА-М приведена в таблице 1.

Таблица 1.

## Сравнительная характеристика ДИФА и ДИФА-М

п/п №	Наименование показателей	По существующему технологическому процессу получения ДИФА	По новому технологическому процессу получения ДИФА-М
1	Содержание фурфурола, %	отсутствует	Отсутствует
2	Содержание ДИФА, %	80-90	92-98
3	Содержание золы, %	0.3÷0.6	0.1÷0.2
4	Температура пл., °С	54÷58	57÷61
5	рН водной вытяжки	5.0÷6,5	7,5÷8,5
6	Внешний вид	Порошок желтого или оранжевого цвета	Иглообразные кристаллы оранжевого цвета
7	Срок хранения, месяц	3÷4	12÷18
8	Растворимость в спирте	Полная	Полная
Расход исходных компонентов на тонну мономера			
9	Фурфурол 100%-й, кг	897,2	897,2
10	Ацетон 100%-й, кг	271,0	271,0
11	Едкий натр. 100%-й, кг   95÷100	50÷55	3,0÷4,0
12	Этанол 100%-й, кг	800÷805	12÷11
13	Кислота серная 100%-ная для нейтрализации, кг	40÷45	Не нейтрализует
14	Вода для промывки, кг	12.000÷13.000	Не промывается
15	Образование сточных вод, кг Кг	13.000÷14.000	200÷220
16	Общая затрата времени, ч.	32÷35	3,5÷4,0
	Выход мономера от теоретического, %	75÷90	90÷98

Таким образом разработан принципиально новый технологический процесс получения мономера ДИФА-М, полимерные композиции на основе которого имеют высокую теплостойкость, улучшенные адгезионные свойства по отношению к

таким наполнителям, как графит, стекло, гравий, песок и др. Полимерные композиции на основе мономера ДИФА-М имеют высокие физико-механические свойства и химическую стойкость (таблица 2).

Таблица 2.

## Сравнительные свойства полимербетона и графитопласта на основе ДИФА и ДИФА-М

Тип связующего	Содержание ДИФА, %	Уд. уд. вязкость КДЖ/м <sup>2</sup>	Разрушающее напряжение МПа при:		Твердость по Бринеллю, МПа	Теплостойкость по Мартенсу, С°
			изгибе	сжатию		
Полимербетоны						
ФАМ	45±5	2-3	25-35	80-100	-	110-130
ДИФА	80±5	2-2,5	23-34	92-120	-	150-180
ДИФА-М	85±5	2-3	30-36	120-130	-	160-200
Графитопласты						
ФАМ	45±5	2-3	26-34	60-100	200-300	150-200
ДИФА	80±5	2-3	30-35	100-120	250-300	230-280
ДИФА-М	92±5	2,5-3,8	34-38	110-130	300-350	250-300

При получении полимербетонов предварительно подогревается масса до температуры  $60\pm 1^\circ\text{C}$  с целью расплавления мономеров ДИФА и ДИФА-М.

Проведенные сравнительные исследования свойств отвержденных образцов полимеров на основе ДИФА и ДИФА-М (табл.3) показывают, что они находятся примерно на одинаковом уровне. Приведенные в табл.3 результаты испытания графитопласта на стойкость в агрессивных средах в течение 500 часов, показали высокую

стойкость в испытанной среде. На основании проведенных экспериментальных исследований факторы, влияющие на образование ДИФА, дали возможность усовершенствовать технологический процесс получения мономера ДИФА, а полимерные материалы на основе нового мономера ДИФА-М по усовершенствованным технологическим методам имеют значительно высокое физико-механическое свойство и химическую стойкость.

Таблица 3.

Сравнительные свойства отвержденных ненаполненных полимеров ДИФА и ДИФА-М.

Наименование показателей	ДИФА		ДИФА-М	
	3% БСК	3% $\text{SnCl}_2$	3% БСК	3% $\text{SnCl}_2$
Разрушающее напряжение, при: сжатии, МПа при; стат. изгибе, МПа	63,0 26,9	69,0 24,5	69,4 27,0	80,0 32,0
Уд. ударная вязкость, кДж/м	1,5	1,8	1,8	2,5
Теплостойкость по Мартенсу, К	633	663	650	670
Твёрдость по Бринеллю, МПа	278	266	258	264,3
КТЛР град. ГОСТ 12020	8,9	9,5	9,1	9,7
$\text{H}_2\text{SO}_4$ . 10% водный раствор	Хор	Хор	хор	Хор
$\text{H}_2\text{SO}_4$ . 70% водный раствор	Хор	Хор	хор	Хор
$\text{NaOH}$ , 10% водный раствор	удов	Хор	хор	Хор
$\text{NaOH}$ , 40% водный раствор	Хор	Хор	хор	Хор

## References:

1. Axmadaliev M.A., Mamatov Yu.M., Kojevnikov V.S. Sposob polucheniya furfuroľno-atsetonovyx monomerov. 23.03.1981 g. DSP.
2. Axmadaliev M.A., Mamatov Yu.M., Sposob polucheniya difurfurilidenatsetona. Avt. svid. 27.03. 1981 g. DSP.
3. Axmadaliev M.A. Issledovanie kondensatsii furfuroľa s atsetonom. «FarDU. Ilimiy xabarlar-Nauchnıy vestnik. FerGU» jurnali. - 2015, № 4.
4. Mamatov Yu.M.i dr. Ximicheskaya promyshlennost. -1973, №8.
5. Axmadaliev M.A. FarDU, Respublika yosh olim va iqtidorli talabalarning "Ilim-zakovatimiz senga, ona Vatan!" mavzusidagi ilmiy-amaliy anjumani materiallari. – Farg'ona, 2015.

(Рецензент: А.Ибрагимов, доктор химических наук, профессор).