

# Zastosowanie produktów odpadowych jako źródło składników do otrzymywania żelowych preparatów do usuwania starych powłok lakierniczych

Grzegorz KUROWSKI\*, Otmar VOGT, Jan OGONOWSKI – Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 2, 99–104

## Wstęp

Eliminacja powstawania produktów ubocznych jest ważnym aspektem wielu współczesnych technologii. Jednak nie w każdym przypadku możliwe jest całkowite wyeliminowanie powstających substancji, które nie mają bezpośredniego zastosowania w syntezie głównego produktu danego procesu. Istotne jest wówczas znalezienie innego procesu, w którym powstający produkt uboczny pełniłby rolę surowca lub składnika produktu końcowego. Takim procesem jest technologia Cyklopol, której produkty uboczne zastosowano do otrzymania składników preparatu do usuwania powłok lakierniczych.

Są również procesy i technologie, w których niemożliwe jest wyeliminowanie powstających odpadów. Należy do nich proces usuwania powłok lakierniczych, w którym końcowym produktem jest odpad, stanowiący mieszaninę składników usuwanej powłoki oraz czynnika użytego do jej usunięcia.

We współcześnie produkowanych preparatach do usuwania powłok lakierniczych, opartych na rozpuszczalnikach organicznych, rolę substancji aktywnej odgrywają takie związki, jak: alkohol benzylový [1], węglany alkilenowe [2], estry kwasów karboksylowych [3 ÷ 5], cykliczne etery [6] i wiele innych [7]. Do preparatów dodawane są ponadto takie substancje pomocnicze, jak: rozpuszczalniki pomocnicze (alkohole małowcząsteczkowe, ketony, etery), aktywatory, substancje opóźniające parowanie, substancje zagęszczające czy substancje powierzchniowo czynne; większość z tych związków są to indywiduala specjalnie do tego celu otrzymywane. Z punktu widzenia ochrony środowiska, korzystne jest zatem zastosowanie do produkcji preparatów do usuwania powłok lakierniczych produktów ubocznych powstałych w pojedynczej technologii lub w technologiach realizowanych w jednym zakładzie produkcyjnym. Przykładem takiej technologii może być proces Cyklopol realizowany w Grupie Azoty S.A. w Tarnowie. Jest to technologia, która umożliwia syntezę cykloheksanonu z cykloheksanu; została uruchomiona w Zakładach Azotowych w Tarnowie w 1974 r., a w kolejnych latach była modyfikowana w celu eliminacji różnego rodzaju problemów technologicznych [8 ÷ 11]. Jednak wprowadzone zmiany nie pozwoliły na całkowite wyeliminowanie wszystkich odpadów i produktów ubocznych powstających w tym procesie. Niektóre z tych produktów, powstające w węzle destylacyjnego rozdzielu mieszaniny cykloheksanol–cykloheksanon, mogą, po odpowiednim przygotowaniu, zostać użyte jako składniki do produkcji preparatów do usuwania powłok lakierniczych. Są to: frakcja alkoholowa *frakol* i frakcja kwasów monokarboksylowych MKM. Frakcja uboczna *frakol* stanowi mieszaninę alkoholi i związków cyklicznych z niewielką zawartością wody. Jest ona wydzielana ze strumienia cykloheksanol–cykloheksanon w procesie destylacji. Głównym alkoholem w tej mieszaninie jest n-pentanol (50–70%) [12]. Frakcja MKM wydzielana jest na etapie rozdzielu, poddanych hydrolizie produktów utleniania cykloheksanu.

Głównymi składnikami tej mieszaniny są: kwas walerianowy (52–60%), kwas masłowy (10–14%), kwas kapronowy (8–12%), kwas propionowy (2–3%), kwas octowy (0,4–0,8%), kwas mrówkowy (0,1–0,2%) oraz wielocząsteczkowe związki organiczne (10%) [12].

## Część eksperymentalna

Do otrzymania preparatu do usuwania powłok lakierniczych można, bez dodatkowej obróbki, zastosować frakcję alkoholową *frakol*. Aby zastosować drugą z wymienionych frakcji ubocznych, czyli frakcję kwasów monokarboksylowych, należy najpierw otrzymać z niej mieszaninę estrów w procesie estryfikacji z frakcją alkoholową *frakol*. W wyniku tego procesu otrzymuje się mieszaninę estrów, która stanowi składnik bezpośrednio wprowadzany do preparatu. Opis syntezy rozpuszczalnika estrowego przedstawiono w [13].

W prezentowanych badaniach określono wpływ temperatur wrzenia frakcji estrowej, na właściwości użytkowe otrzymanego, żelowego preparatu do usuwania powłok lakierniczych.

W badaniach przeprowadzono estryfikację dwóch frakcji odpadowych z procesu Cyklopol. Były to: frakcja alkoholowa *frakol* oraz frakcja kwasów monokarboksylowych MKM. Estryfikację prowadzono przy stosunku wagowym *frakol*:MKM 1,75:1, przez 10 godzin, w obecności (1% wag.) stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora. W celu uzyskania maksymalnego stopnia przereagowania zastosowanych kwasów, odbierano w sposób ciągły wytwarzaną wodę, stosując destylację azeotropową. Po zakończeniu procesu estryfikacji, z mieszaniny poroakcyjnej oddestylowano gotowy produkt w postaci mieszaniny zawierającej głównie estry i nieprzereagowane alkohole. W celu dobrania najkorzystniejszych właściwości użytkowych produktu, przeprowadzono destylację odbierając żądane frakcje w różnych temperaturach. Podczas pierwszej estryfikacji odbierano frakcję 1.1 w zakresie temp. od 50 do 140°C. W drugiej estryfikacji otrzymane estry zostały podzielone na 3 frakcje o różnych zakresach temperatury wrzenia. Frakcja 2.1 od temp. 45 do 65°C, frakcja 2.2 – od 90 do 130°C, frakcja 2.3 – od 130 do 140°C. W kolejnej estryfikacji rozpuszczalnik estrowy podzielono na dwie frakcje, dzieląc otrzymany rozpuszczalnik na frakcję 3.1 z zakresu temp. od 90 do 120°C oraz frakcję 3.2 z zakresu temp. od 120 do 140°C.

Tablica I

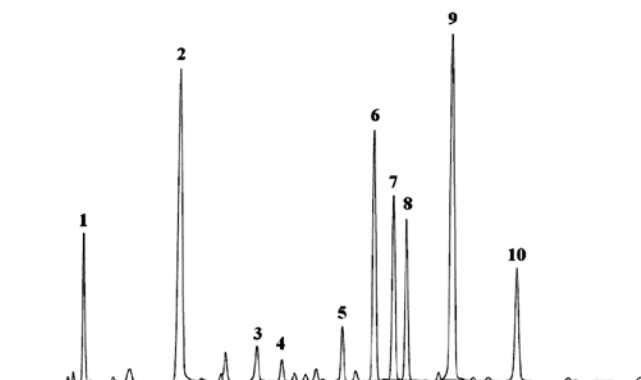
Zakres temperatury wrzenia dla poszczególnych frakcji

Frakcja	Zakres temperatury wrzenia, °C
1.1	50–140
2.1	45–65
2.2	90–130
2.3	130–140
3.1	90–120
3.2	120–140

Autor do korespondencji:

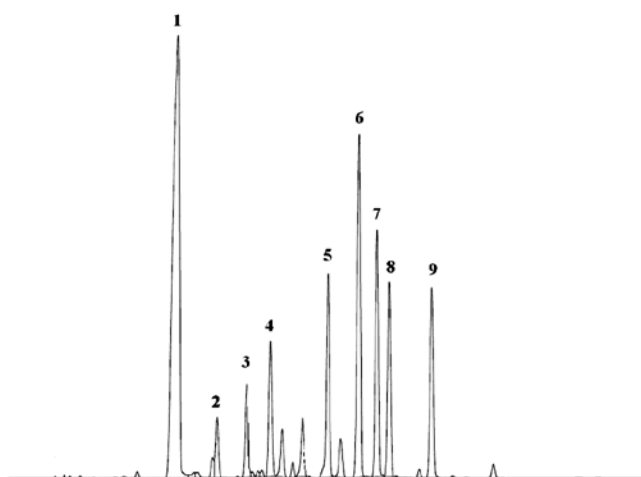
Mgr inż. Grzegorz KUROWSKI, e-mail: kurowski@chemia.pk.edu.pl

Wykonano analizę chromatograficzną GC otrzymanych rozpuszczalników. Badania chromatograficzne przeprowadzono za pomocą Chromatografu Gazowego SRI 8610C, stosując kolumnę MXT 502.2 60 metrów 0,53 mm. Początkową temperaturę zwiększono od 80°C do 120°C z szybkością 10°C na minutę. Po osiągnięciu tej temperatury szybkość narostu temperatury zwiększono do 20°C na minutę. Po osiągnięciu 200°C temperaturę utrzymywano przez 15 min.



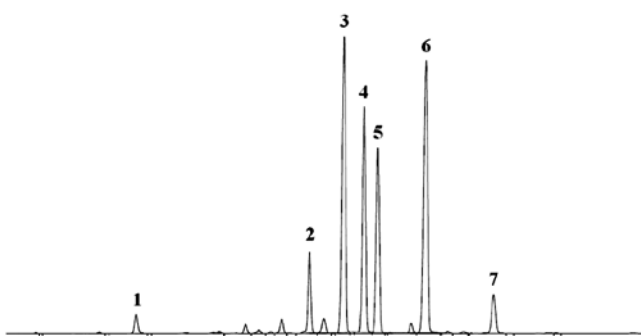
Rys. 1. Chromatogram frakcji 1.1

Skład jakościowy mieszaniny ustalono na podstawie analizy porównawczej z chromatogramem wzorcowym: (1) niezidentyfikowany pik; (2) pentanol; (3) mrówczan pentylu; (4) 2-metylocyklopentanon; (5) octan pentylu; (6) propionian pentylu; (7) eter dipentylowy; (8) maślan pentylu; (9) walerian pentylu; (10) kapronian pentylu.



Rys. 2. Chromatogram frakcji 3.1

Podobnie, skład jakościowy mieszaniny ustalono na podstawie analizy porównawczej z chromatogramem wzorcowym: (1) pentanol; (2) niezidentyfikowany pik; (3) mrówczan pentylu; (4) 2-metylocyklopentanon; (5) octan pentylu; (6) propionian pentylu; (7) eter dipentylowy; (8) maślan pentylu; (9) walerian pentylu.



Rys. 3. Chromatogram frakcji 3.2

Również w tym przypadku skład jakościowy mieszaniny ustalono na podstawie analizy porównawczej z chromatogramem wzorcowym: (1) pentanol; (2) octan pentylu; (3) propionian pentylu; (4) eter dipentylowy; (5) maślan pentylu; (6) walerian pentylu; (7) kapronian pentylu.

Następnie otrzymano serię preparatów do usuwania powłok lakierniczych. Stałymi składnikami preparatów były: substancje aktywne zawierające dioksolan w ilości 45% i frakcja alkoholowa *frakol* w ilości 14%; regulator reologii – metylohydroksypropyloceluloza (MHPC) w ilości 5% oraz substancje dodatkowe, czyli addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem oraz woda destylowana, w ilości 14,5%. Składnikiem aktywnym, który zmieniał się w poszczególnych kompozycjach, były frakcje otrzymanych estrów, różniące się zakresem temperatury wrzenia. Frakcje te zostały użyte w ilości 7%.

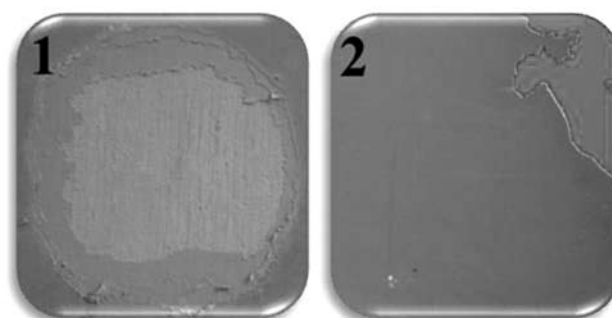
Na podstawie przeprowadzonych analiz chromatograficznych, do otrzymania preparatu do usuwania powłok lakierniczych wybrano frakcje 1.1 (Preparat I), 2.2 (Preparat II), 2.3 (Preparat III) oraz 3.1 (Preparat D). Następnie sporządzono trzy preparaty z użyciem mieszanin frakcji 2.2, 3.1 oraz 3.2, których składy przedstawiono w Tabelcy 2.

Tabela 2

Ilości frakcji estrowych użytych do sporządzenia poszczególnych preparatów

Frakcja estrowa	Preparat						
	I	II	III	A	B	C	D
	Zawartość, % mas.						
1.1	7	-	-	-	-	-	-
2.2	-	7	-	3,5	3,5	3,5	-
2.3	-	-	7	-	-	-	-
3.1	-	-	-	3,5	-	1,75	7
3.2	-	-	-	-	3,5	1,75	-
Suma mieszaniny estrów	7	7	7	7	7	7	7

Po otrzymaniu każdego preparatu oceniono jego stabilność oraz skuteczność jego działania. Badania skuteczności działania przeprowadzono na płytkach wykonanych z różnych materiałów (drewno, metal) pokrytych wybranymi rodzajami powłok lakierniczych. Płytkę drewnianą pomalowaną została kilkoma warstwami emalii olejno-ftalowych. Wiek zewnętrznej powłoki oszacowano na 12 lat. Płytkę metalową została pomalowana powłoką antykorozyjną i trzema warstwami lakierów akrylowych, zgodnie z techniką stosowaną do malowania autobusów w firmie MAN Polska. Wiek powłoki lakierniczej wynosił 2,5 roku. Gotowe preparaty nałożono na płytki i pozostawiono na 30 min, w przypadku płytki drewnianej i 24 godziny, w przypadku płytki metalowej. Po tym czasie usunięto warstwę preparatu i oceniono jego działanie na poszczególnych powłokach. Badania skuteczności działania wykonywano bezpośrednio po otrzymaniu preparatu.



Rys. 4. Efekt działania preparatu D na płytkę (1) drewnianą i (2) metalową

## Omówienie wyników

Przeprowadzone analizy chromatograficzne wykazały, że otrzymane rozpuszczalniki estrowe składają się głównie z nieprzereagowanego alkoholu pentylowego oraz jego estrów. W zależności od zakresu temperatur wrzenia frakcji, różnią się one zawartością poszczególnych składników. We frakcjach odbieranych w zakresie od 120 do 140°C, głównym składnikiem są estry alkoholu pentylowego (mrowczan pentyłu, octan pentyłu, propionian pentyłu, maślan pentyłu, walerian pentyłu, kapronian pentyłu). Natomiast we frakcji odbieranej w temp. od 90 do 120°C, oprócz wymienionych estrów, stwierdzono obecność znacznych ilości nieprzereagowanego alkoholu pentylowego.

Preparat I, do otrzymania którego użyto frakcję 1.1, rozwarstwił się po upływie ok. 24 godzin od sporządzenia. Podobnie preparat II, do otrzymania którego użyto frakcję 2.2, rozwarstwił się po upływie ok. 48 godzin. Zarówno preparat I jak i preparat II po ponownym zamieszaniu nie przyjmowały jednolitej formy żelowej. Preparat A otrzymany z użyciem mieszaniny frakcji 2.2 oraz 3.1 wykazywał stabilność przez ok. dwa tygodnie od sporządzenia. Po tym czasie preparat zaczął się rozwarstwiać. Po ponownym wymieszaniu preparat ten przyjmował postać jednolitego żelu, trwałego przez ok. 24 godziny. Po tym czasie nastąpiło jego rozwarstwienie. Tylko preparat D otrzymany z użyciem frakcji 3.1 wykazywał stabilność przez ok. trzy miesiące.

W przeprowadzonych badaniach nie udało się otrzymać stabilnego preparatu zawierającego frakcję 2.3 (preparat I). Podobnie, preparaty B i C sporządzone z użyciem mieszaniny frakcji 2.2 i 3.2 oraz frakcji 2.2, 3.1 i 3.2 rozwarstwiały się od razu po otrzymaniu.

Badania skuteczności działania wykonano bezpośrednio po otrzymaniu preparatu. Do badań wybrano produkty, które miały formę żelową. Wszystkie przebadane preparaty wykazywały wysoką skuteczność w usuwaniu powłok lakierniczych. Powodowały one spulchnienie powłoki i w konsekwencji jej odspojenie od podłoża, dzięki czemu możliwe było usunięcie powłoki, stosując niewielką siłę mechaniczną. Ponadto, preparaty te usuwały wszystkie warstwy nałożonej powłoki.

jest obecność nieprzereagowanego alkoholu pentylowego we frakcji użytej do otrzymania produktu. Zbyt duże stężenie estrów, lub zbyt niskie stężenie alkoholu pentylowego w preparacie powoduje jego rozwarstwianie.

Na podstawie otrzymanych wyników określono zakres temperatur, w którym powinna być odbierana frakcja estrowa (aby preparat wykazywał stabilność) na 90 do 120°C. Badania wykazały, że zmniejszenie ilości estrów dodawanych do kompozycji nie powoduje w widocznym stopniu obniżenia skuteczności preparatu. Badania wykazały również, iż po odpowiednim przygotowaniu, wybrane frakcje odpadkowe pochodzące z technologii Cyklopol mogą zostać użyte jako składniki stabilnych żelowych preparatów o wysokiej skuteczności działania, przeznaczonych do usuwania starych powłok lakierniczych typu emalii olejno-ftalowej oraz powłok akrylowych.

## Literatura

1. Zgłoszenie patentowe nr WO9729158, Europa.
2. Zgłoszenie patentowe nr US6548464, USA.
3. Zgłoszenie patentowe nr US6624222, USA.
4. Zgłoszenie patentowe nr US6797684, USA.
5. Zgłoszenie patentowe nr US6797077, USA.
6. Zgłoszenie patentowe nr WO03052004, Europa.
7. Kurowski G., Vogt O., Ogonowski J.: *Substancje aktywne preparatów do usuwania powłok lakierniczych*. Wiadomości Chemiczne 2013, **67**, 345.
8. Gruszka M., Krzysztoforski A., Moniuk W., Oczkiewicz S., Pohorecki R., Wierchowski P.T., Zyliński M.: *CYCLOPOL-bis – druga młodość procesu utlenienia cykloheksanu*. Przemysł Chemiczny 2005, **84**, 7, 493.
9. Krzysztoforski A., Łonak B.: *Cyklopol – nowa specjalność eksportowa*. Przemysł Chemiczny 1987, **66**, 7, 326.
10. Zgłoszenie patentowe nr PL160841, Polska.
11. Zgłoszenie patentowe nr PL149206, Polska.
12. Zakłady Azotowe w Tarnowie Mościcach S.A., materiały ds. Ekologii, Tarnów 2002.
13. Vogt O., Ogonowski J., Michorczyk P.: *Application of the side stream from the Cyclopol process in paint stripping formulations*. Polish Journal of Chemical Technology 2012, **14**, 4, 7.

Tablica 3

### Efekt działania preparatów na płytki

Preparat	Efekt działania	
	Płytki drewniana	Płytki metalowa
Preparat I	Preparat powoduje spulchnienie powłoki, ułatwiając jej usunięcie. Usuwa wszystkie warstwy lakieru.	Preparat powoduje spulchnienie powłoki, ułatwiając jej usunięcie. Usuwa wszystkie warstwy lakieru.
Preparat II	Preparat powoduje spulchnienie powłoki, ułatwiając jej usunięcie. Usuwa wszystkie warstwy lakieru.	Preparat powoduje spulchnienie powłoki, ułatwiając jej usunięcie. Usuwa wszystkie warstwy lakieru.
Preparat III	Preparat rozwarstwiony	
Preparat A	Preparat powoduje spulchnienie powłoki, ułatwiając jej usunięcie. Usuwa wszystkie warstwy lakieru.	Preparat powoduje spulchnienie powłoki, ułatwiając jej usunięcie. Usuwa wszystkie warstwy lakieru.
Preparat B	Preparat rozwarstwiony	
Preparat C	Preparat rozwarstwiony	
Preparat D	Preparat powoduje spulchnienie powłoki, ułatwiając jej usunięcie. Usuwa wszystkie warstwy lakieru.	Preparat powoduje spulchnienie powłoki, ułatwiając jej usunięcie. Usuwa wszystkie warstwy lakieru.

## Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały istotny wpływ temperatury wrzenia rozpuszczalnika estrowego na stabilność otrzymanych preparatów. Stwierdzono, że bezpośredni wpływ na stabilność żelu ma zawartość nieprzereagowanego alkoholu pentylowego, pochodzącego z frakcji *frakol*. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że do utrzymania stabilnych preparatów konieczna

Mgr inż. Grzegorz KUROWSKI – absolwent Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, obecnie rozpoczął studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Prowadzi badania w zakresie syntezy nowoczesnych, przyjaznych środowisku preparatów do usuwania powłok lakierniczych.  
e-mail: kurowski@chemia.pk.edu.pl, tel.: 12 6282761

Dr inż. Otmar Z. VOGT – absolwent Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, doktoryzował się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jest adiunktem w Zakładzie Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych PK. Prowadzi prace badawcze z zakresu katalizy, proekologicznych technologii oraz zastosowania substancji pochodzenia naturalnego w kosmetykach i środkach ochrony roślin.  
e-mail: ozvogt@chemia.pk.edu.pl, tel.: 12 6282571

Prof. dr hab. inż. Jan OGONOWSKI – absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Doktorat z nauk technicznych uzyskał na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, habilitację w dziedzinie nauk technicznych uzyskał na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Od 2006 r. profesor nauk technicznych. Obecnie jest kierownikiem Katedry Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej. Prowadzi badania w zakresie technologii organicznej, w tym badania procesów katalitycznych, technologii produktów małotonazowych oraz technologii kosmetyków.  
e-mail: jogonow@pk.edu.pl, tel.: 12 6282744