

## ВЫСОКОКИПЯЩИЕ ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ СИНТЕЗА ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА И ИХ ПЕРЕРАБОТКА В СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

© Д. В. Марочкин, О. Г. Карчевская, Т. Е. Крон, Ф. В. Рыжков,  
Г. А. Корнеева, Ю. Г. Носков

ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН-ЦИР»),  
119333, г. Москва, Ленинский пр., д. 55/1, стр. 2  
E-mail: MarochkinDV@rdc.rosneft.ru

Поступила в Редакцию 8 апреля 2022 г.  
После доработки 14 июля 2022 г.  
Принята к публикации 25 июля 2022 г.

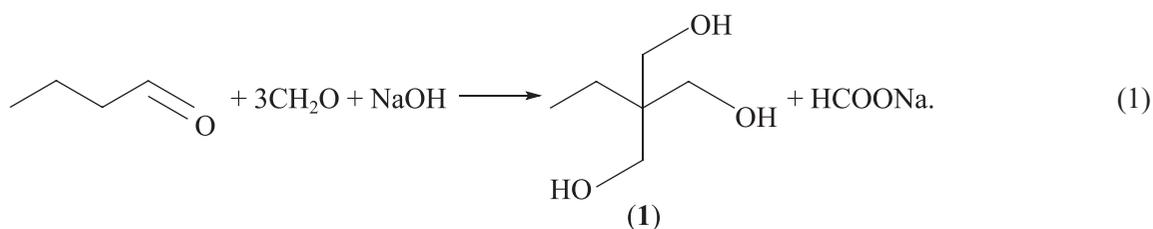
По данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии основными составляющими кубового остатка после вакуумной перегонки триметиллолпропана-сырца, полученного в технологическом процессе конденсации *n*-бутирала с формальдегидом по реакции Канниццаро–Тищенко, являются триметиллолпропан, ди(триметиллолпропан), линейные формали и структуры, включающие фрагмент циклического формала. Содержание остальных примесей носит минорный характер. Тяжелый кубовый остаток может быть превращен с высоким выходом в смесь полных сложных эфиров триметиллолпропана и ди(триметиллолпропана) этерификацией с *n*-пентановой кислотой. Такие эфиры характеризуются низкой температурой застывания, обладают высокой химической стойкостью, термостабильностью и хорошими вязкостно-температурными свойствами, а также достаточной совместимостью с различными пластическими материалами, в связи с чем могут найти применение в качестве смазывающих материалов, пластификаторов полимеров и других продуктов.

Ключевые слова: триметиллолпропан; ди(триметиллолпропан); полиолы; сложные эфиры *n*-пентановой кислоты и полиолов

DOI: 10.31857/S0044461822050127, EDN: DJLXHN

Триметиллолпропан (1) является сырьем для производства сложноэфирных смазочных материалов, алкидных и эпоксидных смол, эмалей, полиэфиров и пенополиуретанов, пластификаторов полимеров, а также клеев для металлов и других продуктов. Наиболее распространенным способом синтеза три-

метиллолпропана [1, 2] является конденсация *n*-бутирала с формальдегидом по перекрестной реакции Канниццаро–Тищенко в присутствии гидроксида щелочного металла, например NaOH, с образованием в качестве сопряженного продукта соответствующего формиата:



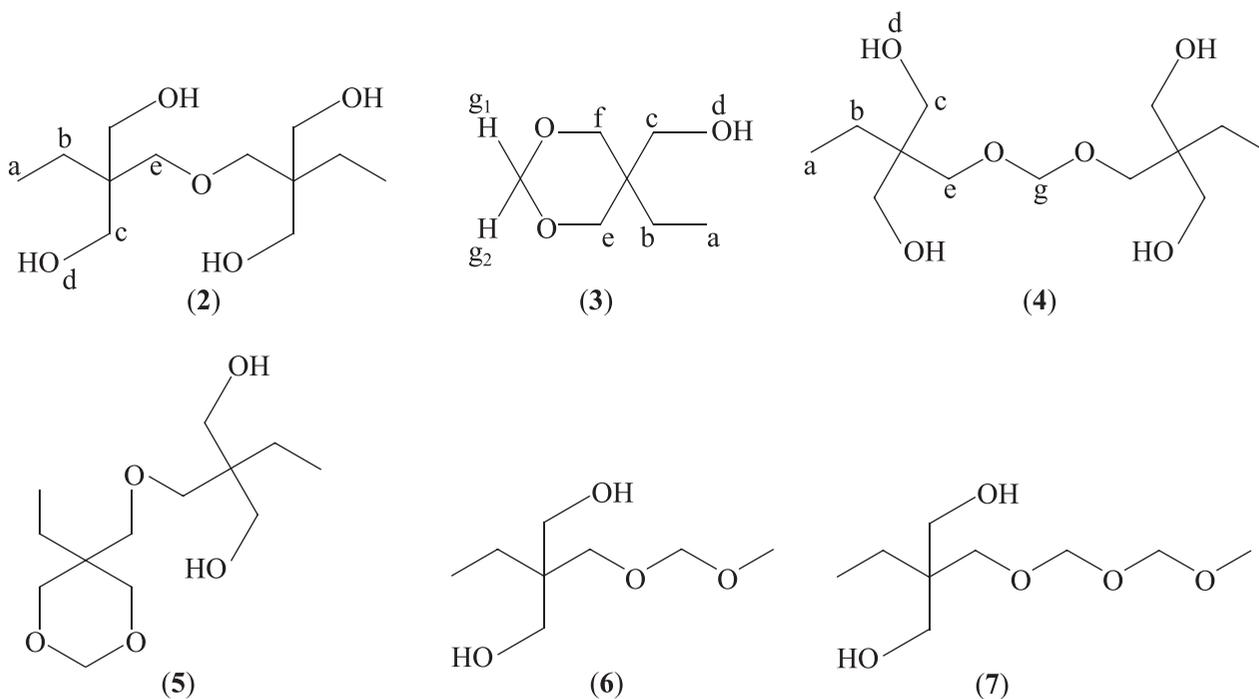
В ходе синтеза триметиллолпропана наряду с целевым продуктом образуется до 10–13% (в расчете на исходный *n*-бутираль) высококипящих побочных продуктов, которые составляют основу кубового остатка

вакуумной перегонки триметиллолпропана-сырца. Их появление обусловлено взаимодействием в различных комбинациях целевого триметиллолпропана с формальдегидом, промежуточными веществами,

легкокипящими побочными продуктами и присутствующими в реакционной среде следами метанола (образуется в результате диспропорционирования формальдегида).

Опубликован ряд патентов по переработке побочных продуктов синтеза триметилпропана с целью их превращения в триметилпропан или выделения ценного полиола ди(триметилпропана) (2). Например, предложена обработка кубовых остатков перегонки триметилпропана гидрированием в присутствии рутениевого катализатора при температурах 200–280°C [3, 4] и окислением с последующим гидролизом [5]. Такие процедуры позволяют несколько

повысить суммарный выход триметилпропана и частично выделить побочный ди(триметилпропан). К аналогичному результату приводит трансалкоголиз моноциклического формаля триметилпропана (3) и линейного бисформаля триметилпропана (4), обнаруженных среди высококипящих побочных продуктов синтеза триметилпропана, с избытком одноатомного или двухатомного спирта при повышенной температуре в присутствии кислотного катализатора. Наряду с триметилпропаном в этом случае образуются и дополнительные продукты — ацетали формальдегида [6].



(2) — ди(триметилпропан), (3) — моноциклический формаль триметилпропана, (4) — линейный бисформаль триметилпропана, (5) — моноциклический формаль ди(триметилпропана), (6) — монометилформаль триметилпропана, (7) — метилполиформаль триметилпропана.

Ранее нами показано [7], что этерификацию тяжелых побочных продуктов синтеза триметилпропана можно проводить органическими кислотами без какой-либо предварительной обработки с практически количественным выходом. При этом образующиеся сложные эфиры триметилпропана и ди(триметилпропана) с соответствующими карбоновыми кислотами характеризуются низкими температурами застывания, обладают высокой химической стойкостью, термостабильностью и хорошими вязкостно-температурными свойствами, а также совместимостью с различными пластическими материалами, в связи с чем они могут находить применение в качестве смазывающих материалов, пластификаторов полимеров и др.

Цель работы — изучение природы основных высококипящих компонентов кубового остатка после вакуумной перегонки триметилпропана-сырца и выделения основной части ди(триметилпропана) кристаллизацией и переработка указанных высококипящих компонентов в сложные эфиры триметилпропана и ди(триметилпропана) — ценное сырье для производства синтетических смазочных материалов и пластификаторов с привлекательными эксплуатационными свойствами. В качестве карбоновой кислоты использовали *n*-пентановую кислоту, сложные эфиры которой с полиолами входят в состав коммерческих масел [8].

### Экспериментальная часть

Метил-*трет*-бутиловый эфир (х.ч., АО «ЛенРеактив»), параформальдегид (96%, Acros Organics, кат. номер 416780010), *para*-толуолсульфо-кислоту моногидрат ( $\geq 98.5\%$ , Sigma-Aldrich, кат. номер 402885) и *n*-пентановую кислоту (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 800821) использовали без дополнительной очистки. Катионообменную смолу Amberlyst 15 (dry) (Merck, кат. номер 06423), содержание сульфогрупп  $>4.7$  экв·кг<sup>-1</sup> использовали в H-форме. Для получения дистиллированной воды использовали дистиллятор Autostill 4000X (Jencons). Анализ и идентификацию компонентов кубового остатка проводили методами газожидкостной хроматографии и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE 300. Рабочая частота для ядер <sup>1</sup>H — 300.17 МГц, растворитель — CD<sub>3</sub>CN. Расчет спектра ЯМР <sup>1</sup>H линейного бисформала триметилпропана (**4**) выполняли в программном комплексе ACD/Labs. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS50, снабженном приставкой НПВО с алмазным элементом, в диапазоне частот 4000–500 см<sup>-1</sup>. Температуру застывания синтезированных соединений определяли по ГОСТ 20287 (метод Б),\* плотность при 20°C — по ASTM D4052,\*\* кинематическую вязкость при -40, 40 и 100°C — по ASTM D445.\*\*\*

Хроматографический анализ триметилпропана, высококипящих побочных продуктов процесса получения триметилпропана, а также сложных эфиров триметилпропана и ди(триметилпропана) проводили на хроматографе Thermo Finnigan Trace GC с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Zebron ZB-5HT Inferno (30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм). Режим работы испарителя: температура 350°C, давление газа-носителя (гелий) на входе в колонку 130 кПа, поток деления 75 мл·мин<sup>-1</sup>. Режим работы детектора: температура 350°C, расход воздуха 350 мл·мин<sup>-1</sup>, водорода — 40 мл·мин<sup>-1</sup>, гелия — 30 мл·мин<sup>-1</sup>. Программирование температуры колонки: начальная температура 80°C (3 мин) — нагрев до 340°C со скоростью 6 град·мин<sup>-1</sup>, постоянная темпе-

ратура 340°C (40 мин). Идентификацию соединений проводили путем сравнения с хроматограммами индивидуальных веществ. Состав смесей определяли методом внутренней нормализации.

*Синтез триметилпропана, выделение ди(триметилпропана) и кубового остатка.* Синтез триметилпропана проводили аналогично [2]. В реактор с термостатируемой рубашкой, снабженный обратным холодильником и механической мешалкой, загружали 62.5 г параформальдегида, 0.09 г NaOH и 420 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали при температуре 60°C в течение 1 ч до образования однородного прозрачного раствора. Полученный раствор охлаждали до 45°C, после чего при интенсивном перемешивании в реактор одновременно дозировали 46.9 г *n*-бутирала и 71.5 г 40 мас% водного раствора NaOH. Дозирование реагентов вели с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 45°C, а значение pH находилось в интервале 9–10.5. После добавления всего количества *n*-бутирала и раствора щелочи массу в реакторе нагревали до 50°C и перемешивали в течение 1 ч. Далее массу охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали муравьиной кислотой до значения pH 5.5, затем при атмосферном давлении отгоняли 415 г дистиллята формальдегид-вода. Остаток — концентрированный водный раствор продуктов синтеза — загружали в вертикальный трубчатый экстрактор и экстрагировали органические продукты метил-*трет*-бутиловым эфиром при 90°C под давлением 2.7 МПа. После дросселирования выходного потока экстракта до атмосферного давления метил-*трет*-бутиловый эфир отгоняли и возвращали циркуляционным насосом в экстрактор. Процесс контролировали методом газожидкостной хроматографии по наличию триметилпропана в потоке экстракта. Упаренный экстракт (триметилпропан-сырец) перегоняли в вакууме, отделяя легкокипящую «предэтриольную» фракцию ( $T_{\text{кип}} = 70\text{--}183^\circ\text{C}/19$  мм рт. ст.) и собирая целевую фракцию триметилпропана с  $T_{\text{кип}} = 184\text{--}185^\circ\text{C}/19$  мм рт. ст. Выход 75.7 г (86.8% в расчете на *n*-бутираль).  $T_{\text{пл}} = 57\text{--}58^\circ\text{C}$  (58°C [9]), содержание основного вещества 99.7 мас% (газожидкостная хроматография). ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3210, 2922, 1460, 1377, 1255, 1159, 1060, 1022. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м. д.): 0.81 т ( $J = 7.5$  Гц, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 кв ( $J = 7.5$  Гц, 2H, CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>), 3.22 с (3H, OH), 3.45 с (6H, CH<sub>2</sub>—O).

Неотогнанный высококипящий остаток вакуумной перегонки триметилпропана-сырца последовательно перекристаллизовывали сначала из 40 мл этилацетата, затем из 30 мл ацетона, выпавший белый

\* ГОСТ 20287. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.

\*\* ASTM D4052. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.

\*\*\* ASTM D445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).

кристаллический осадок отфильтровывали. Получили 7.6 г ди(триметилпропана) с чистотой 98.8 мас%.  $T_{пл} = 108–109^{\circ}\text{C}$  ( $106–115^{\circ}\text{C}$  [9]). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3254, 2960, 2930, 2875, 1254, 1130, 1024. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.86 т ( $J = 7.7$  Гц, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 кв ( $J = 7.7$  Гц, 4H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.91 т ( $J = 5.5$  Гц, 4H, OH), 3.35 с (4H,  $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ ), 3.47 д ( $J = 5.5$  Гц, 8H,  $\text{CH}_2-\text{OH}$ ).

Фильтраты (маточные растворы) после выделения ди(триметилпропана) объединяли, упаривали и получили 22.4 г вязкого масла, содержащего высококипящие побочные продукты синтеза триметилпропана. Далее указанное масло обозначено как кубовый остаток. Усредненный состав (мас%): триметилпропан — 43.7, ди(триметилпропан) — 20.4, остальные примеси — 35.9.

*Синтез моноциклического формаль триметилпропана (5-этил-5-гидроксиметил-1,3-диоксана).* Синтез проводили аналогично [10]. Целевой продукт в виде бесцветной маслянистой жидкости выделяли вакуумной перегонкой, собирая фракцию с  $T_{кип} = 95–97^{\circ}\text{C}/3$  мм рт. ст. ( $92–94^{\circ}\text{C}/5$  мм рт. ст. [10]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.85 т ( $J = 7.7$  Гц, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 кв ( $J = 7.7$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.75 с (1H, OH), 3.49 д ( $J = 11.6$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.61 с (2H,  $\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 3.79 д ( $J = 11.6$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.67 д ( $2J = 5.9$  Гц, 1H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ ), 4.85 д ( $2J = 5.9$  Гц, 1H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ ).

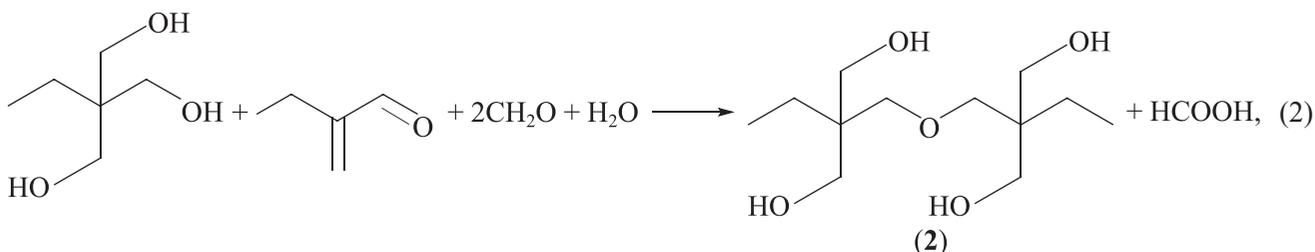
*Синтез сложных эфиров из кубового остатка и n-пентановой кислоты.* В колбу емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой и насадкой Дина–Старка с обратным холодильником, загружали 22.4 г кубового остатка. Затем прибавляли 59.1 г

n-пентановой кислоты, 110 мл толуола и 3.0 г безводной катионообменной смолы Amberlyst 15. Массу кипятили в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании, отделяя реакционную воду в насадке Дина–Старка. Через 8 ч добавляли 2 г свежего катионита Amberlyst 15 и продолжали кипячение еще 12 ч, что обеспечивает количественное протекание этерификации. После фильтрования реакционную смесь подвергали фракционной вакуумной перегонке; с первой фракцией дистиллята (15.9 г,  $T_{кип} = 50–130^{\circ}\text{C}/0.06$  мм рт. ст.) из смеси удаляли остаток непрореагировавшей n-пентановой кислоты, применявшейся в избытке относительно полиолов. Затем собирали фракцию сложных эфиров — смесь трипентаноата триметилпропана (8) и тетрапентаноата ди(триметилпропана) (9) ( $T_{кип} = 180–230^{\circ}\text{C}/0.06$  мм рт. ст.). Получили 45.7 г эфиров, физико-химические свойства которых приведены в таблице.

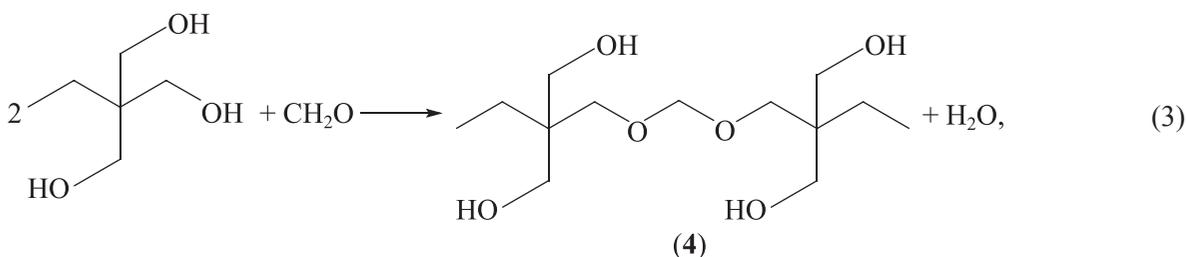
### Обсуждение результатов

Согласно литературным данным [11–13] синтез триметилпропана сопровождается рядом реакций с образованием побочных соединений. «Легкие» продукты с температурой кипения ниже, чем у триметилпропана, в том числе моноциклический формаль триметилпропана, составляют основу «предэтриольной» фракции вакуумной перегонки триметилпропана-сырца. Другая часть побочных продуктов представлена высококипящими соединениями (2), (4)–(7), образование которых может быть проиллюстрировано следующими уравнениями реакций:

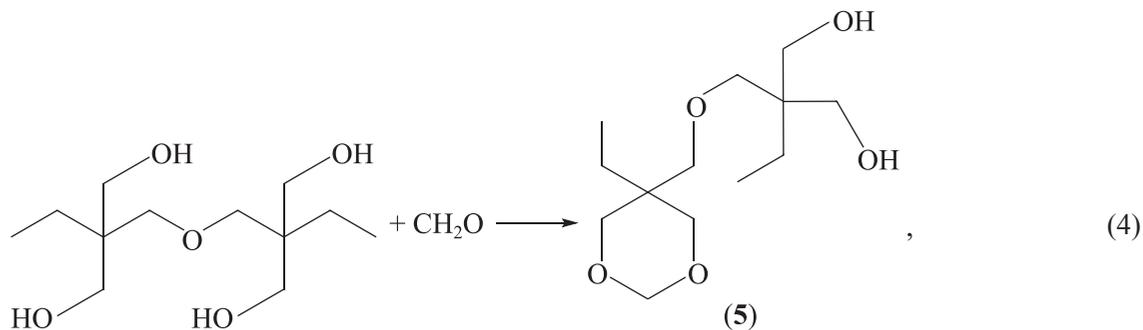
— ди(триметилпропан) [13]



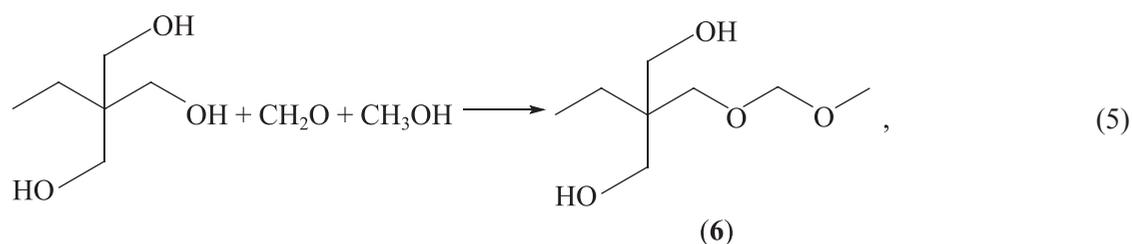
— линейный бисформаль триметилпропана



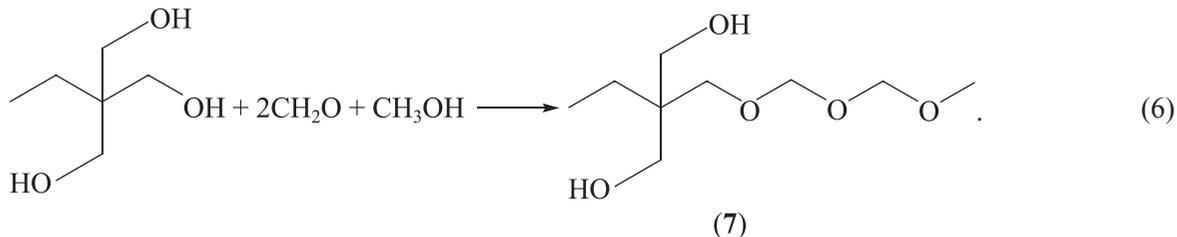
– моноциклический формаль ди(триметиллолпропана)



– монометилформаль триметиллолпропана



– метилполиформаль триметиллолпропана



Физико-химические свойства сложных эфиров — индивидуальных пентаноатов триметиллолпропана, ди(триметиллолпропана) и продукта этерификации кубового остатка, а также коммерческого сложноэфирного масла Synative® ES 2920

Сложный эфир	Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>			Температура кипения, °С/мм рт. ст.	Индекс вязкости	Температура застывания, °С	Плотность при 20°С, г·см <sup>-3</sup>
	100°С	40°С	-40°С				
Трипентаноат триметиллолпропана**	2.553	9.554	699.4*	167–170/0.03	92	ниже -60	1.0010
Тетрапентаноат ди(триметиллолпропана)**	5.737	32.11	23143	230–235/0.50	121	-56	1.0052
Продукт этерификации кубового остатка	3.269	13.41	2737	189–230/0.06	112	ниже -60	0.9950
Synative® ES 2920	4.0	17.3	—	—	132	-69	0.9510

\* Измерено при температуре -35°С.

\*\* Индивидуальные пентаноаты триметиллолпропана и ди(триметиллолпропана) синтезированы известными методами [17].

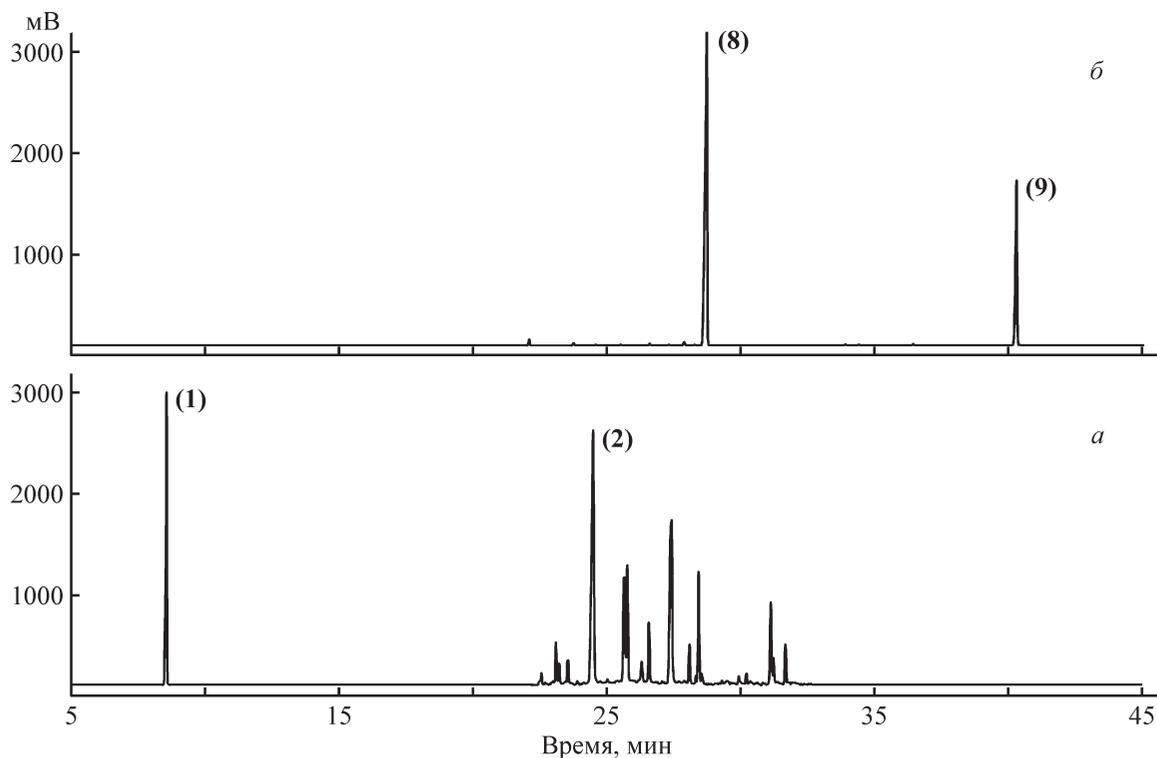


Рис. 1. Хроматограммы кубового остатка (*a*) и фракции сложных эфиров — продуктов этерификации *n*-пентановой кислотой компонентов кубового остатка (*б*).

На хроматограмме кубового остатка (рис. 1, *a*) хроматографические пики с временем удерживания меньшим, чем время удерживания триметилпропана, не фиксируются. Температуры кипения побочного продукта монометилформала триметилпропана и самого триметилпропана практически совпадают [14], поэтому их разделение трудноосуществимо. При этом содержание монометилформала в образцах выделенного триметилпропана, определенное хроматографическим методом, составляет 0.1–0.4 мас%. Монометилформаль как трудноотделяемая примесь также может быть одним из компонентов кубового остатка (ввиду очень низкой концентрации данная примесь на хроматограмме не фиксируется). Среди более 15 присутствующих на хроматограмме компонентов доминируют триметилпропан и ди(триметилпропан) (проведено сопоставление времени удерживания с эталонными образцами).

Для определения природы компонентов, входящих в состав кубового остатка, был проанализирован его спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 2, *a*). Ввиду значительного содержания примесей резонансные сигналы этильной группы (протоны **a** и **b**) проявляются в виде наложенных мультиплетных сигналов близких по природе веществ. В области 3.35–3.45 м. д. протонов с

метилольных фрагментов наблюдается наложение нескольких сигналов, принадлежащих, вероятно, триметилпропану (на рис. 2, *б* приведен спектр ЯМР  $^1\text{H}$  триметилпропана-сырца до вакуумной перегонки) и ди(триметилпропану) (рис. 2, *в*). Узкий интенсивный синглет 3.29 м. д., накладывающийся на широкий сигнал **d** в области 3.0–3.35 м. д. гидроксильных групп, может свидетельствовать о наличии протонов типа **e** фрагмента — $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$  как ди(триметилпропана), так и бисформала триметилпропана. Выделение или встречный синтез этого бисформала в индивидуальном состоянии затруднительны, поэтому для идентификации использован расчетный спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , в котором протоны типа **e** имеют химический сдвиг 3.32 м. д. Достаточно интенсивный синглет 4.61 м. д. также может быть отнесен к протонам типа **g** этого соединения, в расчетном спектре химический сдвиг этих протонов составляет 4.59 м. д.

В слабополюсной области можно выделить хорошо различимые дублеты малой интенсивности с  $\delta_{\text{H}}$  4.49 и 4.96 м. д. Эти сигналы, по-видимому, могут

Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  кубового остатка (*a*), триметилпропана-сырца (*б*), ди(триметилпропана) (*в*).



быть отнесены к геминальным протонам фрагмента  $\text{—O—CH}_2\text{—O—}$  1,3-диоксанового цикла [15] моноциклического формаль ди(триметилпропана) по аналогии с моноциклическим формалем триметилпропана (см. Экспериментальную часть). Наряду с указанными структурами спектр ЯМР  $^1\text{H}$  кубового остатка не противоречит наличию в смеси других формалей подобной природы, образующихся при взаимодействии триметилпропана и ди(триметилпропана) с формальдегидом и метанолом, присутствующими в реакционной массе на стадии синтеза, например, метилполиформаль триметилпропана.

На основании данных хроматографии и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии можно заключить, что основными компонентами кубового остатка являются сам триметилпропан и его димер, а также побочные формали, наиболее вероятные из которых — линейный бисформаль триметилпропана и моноциклический формаль ди(триметилпропана).

Ввиду близости физико-химических свойств компонентов кубового остатка выделение из него востребованных товарных продуктов триметилпропана и ди(триметилпропана) значительно затруднено. По этой причине кубовый остаток в непереработанном виде невостребован, что отрицательно сказывается на экономических показателях и технологичности процесса получения целевого триметилпропана в целом. В то же время известно, что сложные эфиры полиолов и карбоновых кислот находят применение в качестве высокоиндексных смазочных материалов с широким температурным диапазоном эксплуатации, например Synative® ES 2920, Synative® ES 2925 компании BASF.\*

В настоящей работе предложено подвергать кубовый остаток взаимодействию с *n*-пентановой кислотой с целью перевода его компонентов, в том числе формалей, в сложные эфиры. Образующиеся при такой обработке эфиры представлены смесью двух веществ — трипентаноатом триметилпропана и тетрапентаноатом ди(триметилпропана) (рис. 1, б). По-видимому, тяжелые компоненты кубового остатка, включающие полиольные фрагменты с линейными и (или) циклическими структурами формалей, в условиях этерификации, подвергаясь гидролизу, превращаются в целевой триметилпропан и его димер, которые при взаимодействии с *n*-пентановой кислотой дают соответствующие эфиры. Это не противоречит, в частности, данным [6], согласно которым

моноциклический формаль триметилпропана и линейный бисформаль ди(триметилпропана) в присутствии кислотного катализатора при температуре 30–300°C превращаются в триметилпропан. Кроме того, возможно прямое взаимодействие карбоновой кислоты с формальями с выделением формальдегида и образованием сложных эфиров триметилпропана и ди(триметилпропана). Легкие продукты распада формалей (формальдегид, метанол) и реакционная вода удаляются из зоны реакции в виде азеотропа с толуолом.

Смесевая композиция сложных эфиров, полученная этерификацией кубового остатка, имеет вязкостно-температурные характеристики, промежуточные между таковыми для индивидуальных эфиров, и является низкозастывающей. Можно полагать, что смазывающие, пластифицирующие и другие свойства обсуждаемой смесевой композиции эфиров также будут соответствовать типовым эксплуатационным свойствам сложных эфиров этих полиолов [16]. Следует отметить, что подобную обработку различными карбоновыми кислотами можно, по-видимому, проводить и с остатком, полученным сразу после вакуумной перегонки триметилпропана-сырца без дополнительного выделения его димера кристаллизацией. В любом случае такой подход является одним из путей безотходной переработки и рационального использования побочных продуктов процесса получения триметилпропана.

## Выводы

Главными компонентами кубового остатка после вакуумной перегонки триметилпропана-сырца, полученного конденсацией *n*-бутирала с формальдегидом в присутствии гидроксида натрия, после выделения основной части ди(триметилпропана) кристаллизацией являются триметилпропан и ди(триметилпропан). Остальные примеси с высокой вероятностью представлены формальями (4)–(7). Показана возможность практически безотходной переработки высококипящих побочных продуктов процесса получения триметилпропана путем этерификации компонентов кубового остатка *n*-пентановой кислотой с селективным получением смеси полных сложных эфиров триметилпропана и ди(триметилпропана). Смесевая композиция сложных эфиров, полученная из кубового остатка, имеет вязкостно-температурные характеристики, промежуточные между характеристиками индивидуальных эфиров триметилпропана и ди(триметилпропана), и,

\* URL: [https://cdn.website-editor.net/61024071e2e048f499c0dc27deb2b46a/files/uploaded/B\\_Base\\_Stocks-6P\\_Esters\\_02\\_2016.pdf](https://cdn.website-editor.net/61024071e2e048f499c0dc27deb2b46a/files/uploaded/B_Base_Stocks-6P_Esters_02_2016.pdf) (дата обращения: 07.04.2022).

так же как и индивидуальные эфиры, является низкозастывающей.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Вклад авторов

Д. В. Марочкин — сбор и анализ научно-технической информации по синтезу и выделению триметиллолпропана, синтез триметиллолпропана, проведение вакуумной перегонки триметиллолпропана-сырца, выделение кубового остатка, отработка условий проведения газо-жидкостного хроматографического анализа; О. Г. Карчевская — отработка методик синтеза моноциклического формала триметиллолпропана, проведение хроматографического анализа кубового остатка; Т. Е. Крон — интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса, анализ и систематизация результатов работы; Ф. В. Рыжков — отработка методик и проведение реакций этерификации кубового остатка, проведение хроматографического анализа сложных эфиров; Г. А. Корнеева — сбор и анализ литературных (в том числе патентных) данных по побочным продуктам синтеза триметиллолпропана, интерпретация результатов работы; Ю. Г. Носков — постановка методик синтеза и хроматографического анализа триметиллолпропана и моноциклического формала триметиллолпропана, методики этерификации, интерпретация спектральных данных, результатов газо-жидкостного хроматографического анализа.

### Информация об авторах

Марочкин Дмитрий Вячеславович, к.х.н., заместитель заведующего лабораторией ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7982-7980>

Карчевская Ольга Георгиевна, н.с. ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5382-1262>

Крон Татьяна Евгеньевна, к.х.н., в.н.с. ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5861-4142>

Рыжков Федор Владимирович, к.х.н., ст.н.с. ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5844-6019>

Корнеева Галина Александровна, д.х.н., г.н.с. ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7000-1143>

Носков Юрий Геннадьевич, к.х.н., заведующий лабораторией ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0101-2495>

### Список литературы

- [1] Беляева Е. Ю., Тархов Л. Г., Чекрышкин Ю. С. Этриол: изучение отдельных стадий конденсации *n*-масляного альдегида с формальдегидом // *Хим. пром-сть*. 2005. Т. 82. № 7. С. 329–333.
- [2] Пат. РФ 2560156 С1 (опубл. 2015). Способ получения этриола.
- [3] Pat. US 6265623 B1 (publ. 2001). Process for the reductive cleavage of linear and cyclic acetals especially formals.
- [4] Pat. US 7301058 B2 (publ. 2007). Method for increasing yield in the production of polyvalent alcohols by splitting by-products containing acetal.
- [5] Pat. US 8759593 B2 (publ. 2014). Recovery of alcohols from purification residue.
- [6] Пат. РФ 2247704 С2 (опубл. 2005). Обработка композиции, включающей триметиллолалкан бис-монолинейный формаль.
- [7] Пат. РФ 2616004 С1 (опубл. 2017). Способ переработки высококипящих побочных продуктов процесса получения этриола.
- [8] Randles S. J. Esters / Synthetic lubricants and high-performance functional fluids / Eds L. R. Rudnick, R. L. Shubkin. New York; Basel: Marcel Dekker, INC, 1999. Ch. 3. P. 63–101.
- [9] Werle P., Morawietz M., Lundmark S., Sörensen K., Karvinen E., Lehtonen J. Alcohols, Polyhydric / Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th Ed. Weinheim: Wiley, 2012. P. 263–284.
- [10] Опарина Л. А., Высоцкая О. В., Паршина Л. Н., Хилько М. Я., Гусарова Н. К. Винилирование ацетиленом гидроксилсодержащих циклических формалей // *ЖОХ*. 2008. Т. 44. № 10. С. 1458–1461 [Oparina L. A., Vysotskaya O. V., Parshina L. N., Khil'ko M. Ya., Gusarova N. K. Vinylation of hydroxy-containing cyclic formaldehyde acetals with acetylene // *Russ. J. Org. Chem.* 2008. V. 44. N 10. P. 1434–1437. <https://doi.org/10.1134/S1070428008100060>].
- [11] Pat. US 2013/0131391 A1 (publ. 2013). Method for obtaining ditrimethylolpropane and trimethylolpropane-enriched product streams from the side-streams in trimethylolpropane production.
- [12] Рудковский Д. М., Кецлах М. М., Эппель Ф. А. Многоатомные спирты. Л.: Химия, 1972. С. 92.
- [13] Pat. US 5840994 A (publ. 1998). Process for producing ditrimethylolpropane.
- [14] Pat. GB 1290036 A (publ. 1972). Method for purification of crude trimethylolpropane.

- [15] Ramey K. C., Messik J. Stereospecific long range couplings in the NMR spectra of substituted 1,3-dioxanes // *Tetrahedron Lett.* 1965. V. 6. P. 4423–4428. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)71681-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)71681-9).
- [16] Динцес А. И., Дружинина А. В. Синтетические смазочные масла. М.: Гостоптехиздат, 1958. С. 113–147.
- [17] Марочкин Д. В., Носков Ю. Г., Крон Т. Е., Карчевская О. Г., Корнеева Г. А. Продукты оксо-синтеза в производстве сложноэфирных смазочных масел // *Науч.-техн. вестн. ОАО «НК «Роснефть»*. 2016. № 4. С. 74–81.
-