

СИНТЕЗ НОВОГО БЕНЗОАТНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА ОСНОВЕ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОИЗВОДСТВА 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛА

© И. О. Майданова¹, С. Н. Лакеев¹, О. В. Ишалина^{2*}, А. П. Никитина³

¹ ООО «Инновационный центр «Химтэк»,

450105, Приволжский федеральный округ, г. Уфа, ул. Гагарина, д. 43/1-29

² Тюменский индустриальный университет, Тобольский индустриальный институт (филиал), 626158, Уральский федеральный округ, Тюменская обл., г. Тобольск, Зона Вузов № 5, корп. 1

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, Приволжский федеральный округ, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

* E-mail: davydova-o-v@mail.ru; may.rina2013@gmail.com

Поступила в Редакцию 28 февраля 2020 г.

После доработки 2 августа 2020 г.

Принята к публикации 10 августа 2020 г.

При получении 2-этилгексилового спирта методом оксосинтеза пропилена образуется многотоннажный побочный продукт — кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ). Мониторинг различных партий этого побочного продукта производства ООО «Газпром нефтехим Салават» показал, что в нем кроме основного вещества 2-этилгексанола в значительном количестве (15–25%) присутствует 2,4-диэтил-1,3-октандиол. Целью работы являлось изучение возможности получения бензоатного пластификатора на основе выделенной из КОРЭГ фракции, обогащенной 2,4-диэтил-1,3-октандиолом. В результате исследований синтезирован продукт, содержащий 76.2% эфиров бензойной кислоты, в том числе 53.1% смеси монобензоатов 2,4-диэтил-1,3-октандиола и моноспиртов C₈, C₁₂ и 23.1% дибензоата 2,4-диэтил-1,3-октандиола. Продукт показал хорошую совместимость с поливинилхлоридом и пластифицирующие свойства.

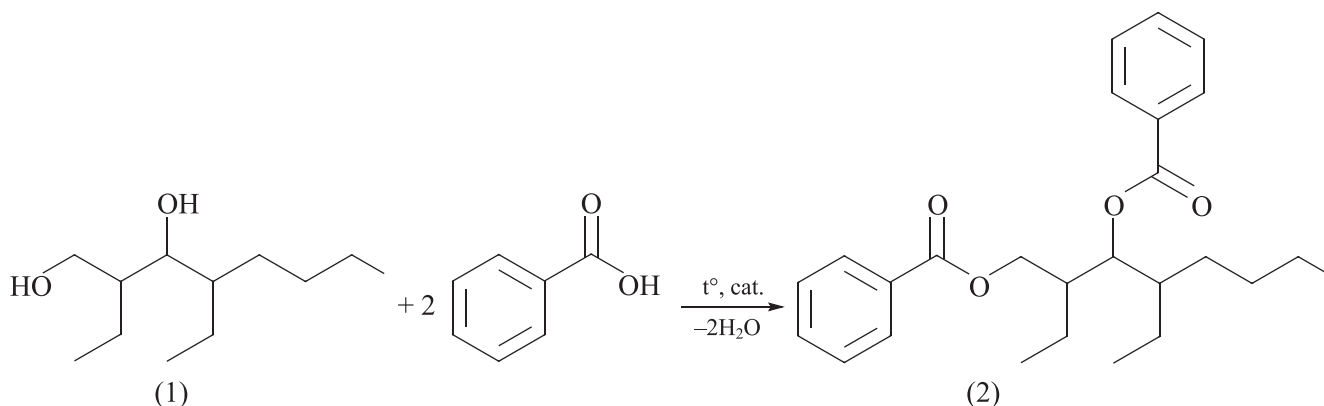
Ключевые слова: бензоатный пластификатор поливинилхлорида; кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола; 2,4-диэтил-1,3-октандиол; бензойная кислота; реакция этерификации

DOI: 10.31857/S0044461820120105

Переработка и использование отходов и побочных продуктов химических производств является актуальной задачей, так как позволяет не только снизить уровень загрязнения окружающей среды, но и более рационально использовать сырьевые ресурсы. Низкая стоимость побочных продуктов и использование современных инновационных технологий их переработки создают предпосылки для организации высокомаржинальных производств.

При получении 2-этилгексилового спирта методом оксосинтеза пропилена образуется многотоннажный побочный продукт — кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ). На ООО «Газпром нефтехим Салават», одном из крупнейших российских производителей 2-этилгексанола, этот побочный продукт реализуется как «Растворитель. Тяжелый продукт ректификации 2-этилгексанола» по ТУ 2421-120-05766575–2005. Продукт имеет температур-

Схема



ные пределы перегонки 120–350°C и представляет собой смесь 2-этилгексанола (в количестве 30–65%) и более тяжелых продуктов — спиртов C₈ и выше, сложных и простых эфиров, альдегидов, ацеталей, олефинов. Мониторинг различных партий КОРЭГ производства ООО «Газпром нефтехим Салават» показал, что в нем неизменно в значительном количестве (15–25%) присутствует 2,4-диэтил-1,3-октандиол (1) (см. схему). В работе [1] диол (1) был выделен, идентифицирован и предложен механизм его образования.

В настоящее время КОРЭГ не находит квалифицированного применения и используется либо как добавка к дизельному топливу, либо как растворитель. Одним из путей квалифицированной утилизации КОРЭГ может стать его применение в производстве недорогих сложноэфирных пластификаторов поливинилхлорида. Так, авторами разработана технология получения нетоксичного и недорогого пластификатора поливинилхлорида диоктилтерефталата на основе обогащенной 2-этилгексанола спиртовой фракции, выделяемой из КОРЭГ ректификацией при пониженном давлении [2].

Более тяжелая кубовая фракция, обогащенная диолом (1) (диольная фракция), также может найти применение в качестве дешевого сырья для синтеза пластификатора. В промышленности на основе гликолей получают преимущественно дибензоатные пластификаторы (например, торговой марки Benzoflex), которые используются в качестве вторичных сольватирующих пластификаторов в поливинилхлоридных композициях. Они улучшают эксплуатационные характеристики пластификаторов общего назначения, понижая температуры желатинизации и плавления и, как следствие, увеличивая скорость переработки виниловых композиций. Пластификатор может состоять из смеси различных дибензоатов. Например, Benzoflex 2088 включает дибензоаты дипропилен-

гликоля, ди- и триэтиленгликоля. Для регулирования вязкости в поливинилхлоридных пластизолях используют монобензоаты, например 2-этилгексилбензоат (Benzoflex 181) или изодецилбензоат (Benzoflex 131). В последнее время наблюдается сокращение применения традиционных фталатных пластификаторов в связи с их выявленной токсичностью [3, 4], что стимулирует разработку и наращивание производства альтернативных пластификаторов, способных заменить или уменьшить использование фталатов в различных областях применения. Бензоаты являются очень перспективными в этом плане [5].

Цель работы — изучение этерификации 2,4-диэтил-1,3-октандиола (1), содержащегося в тяжелой фракции КОРЭГ, бензойной кислотой в присутствии катализатора с получением нового недорогого дибензоатного пластификатора 3-(бензоилокси)-2,4-диэтил-октилбензоата (2) (см. схему).

Экспериментальная часть

В работе использовали образец КОРЭГ, полученный на ООО «Газпром нефтехим Салават», катализатор тетрабутоксититан технический по ТУ 6-09-2738–89 и бензойную кислоту реактивной чистоты.

Хроматографический и масс-спектральный анализ проводили на приборе Shimadzu QP-2010SE. Колонка Restek Rxi-5MS 30 м x 0.25 мм x 0.25 мкм, скорость потока газа-носителя (гелия) 1.0 мл·мин⁻¹. Температуру термостата поддерживали 50°C в течение 1 мин, затем осуществляли подъем температуры со скоростью 6 град·мин⁻¹ до 300°C.

Кислотные числа определяли по ГОСТ 5985 «Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа», температуру вспышки в открытом тигле — по ГОСТ 4333 «Нефтепродукты. Методы

определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле».

Спиртовую фракцию, обогащенную 2,4-диэтил-1,3-октандиолом (1), выделяли фракционной перегонкой КОРЭГ при давлении 10–12 мм рт. ст. и температуре паров в интервале 145–180°C. Количество выделенной диольной фракции составило 30.3 мас% от загрузки КОРЭГ.

Методика получения бензоатного пластификатора. В трехгорлую круглодонную колбу, оборудованную термометром и обратным холодильником с насадкой Дина–Старка, загрузили 310.10 г спиртовой фракции и 97.70 г (0.8 моль) бензойной кислоты. Содержание диола (1) во фракции 93.0 г, или 0.47 моль, мольное соотношение диола (1) и кислоты 1:1.7. Нагревали смесь при перемешивании. При 90°C бензойная кислота полностью растворилась. Реакцию этерификации проводили при температуре 200–250°C с одновременной отгонкой реакционной воды в насадку Дина–Старка в течение 7 ч. За это время выделилось 10 г воды. Кислотное число реакционной смеси — 12.5 мг КОН/г. К реакционной смеси добавили 0.21 г катализатора тетрабутоксититана из расчета 0.2% к массе бензойной кислоты и продолжали процесс этерификации при 220–260°C в течение 4.5 ч. За это время выделилось еще 5 г воды. Общее количество выделившейся в процессе этерификации воды составило 15.0 г. Расчетное количество воды — 14.4 г. После завершения реакции этерификации кислотное число реакционной смеси — 0.25 мг КОН/г, масса — 367.9 г. При давлении 10–12 мм рт. ст. и температуре паров 50–162°C отогнали непрореагировавшие соединения. Масса отгона — 227.5 г (61.8 мас%). В кубе получили 139.2 г (37.8 мас%) продукта в виде коричневой жидкости плотностью 0.9865, с кислотным числом 0.2 мг КОН/г, температурой вспышки 190°C.

Обсуждение результатов

Проведенная газожидкостная хроматография (ГЖХ) и хроматомасс-спектрометрический анализ образца КОРЭГ показали, что в нем содержится сложная смесь соединений, из которых основными являются 2-этилгексанол (34.87%) и диол (1) (15.35%), а также присутствуют в заметных количествах 2,4-диэтилоктанол (6.97%) и ди-2-этилгексильный эфир (6.73%). Концентрации остальных соединений в смеси (спиртов, сложных и простых эфиров, альдегидов, ацеталей, олефинов) колеблются в пределах от 0.08 до 3.27%. Фракционной перегонкой при 10–12 мм рт. ст. из КОРЭГ выделили 2-этилгексанольную фракцию (51.6 мас%) при температуре паров 90–145°C и ди-

ольную фракцию (30.3 мас%) при температуре паров 145–180°C. 2-Этилгексанольная фракция далее может использоваться в качестве спиртовой компоненты в реакциях этерификации с двухосновными кислотами или их ангидридами для получения пластификаторов, например диоктилтерефталата [2]. Выделенная диольная фракция представляла собой бесцветную про-

Таблица 1

Содержание эфиров бензойной кислоты в продукте по данным хроматомасс-спектрометрического анализа

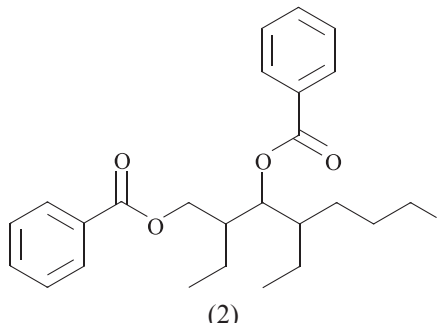
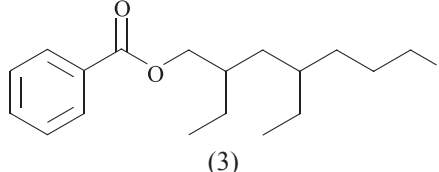
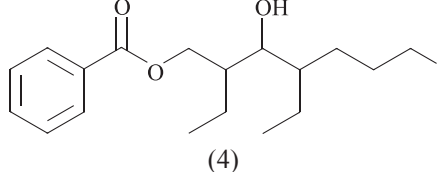
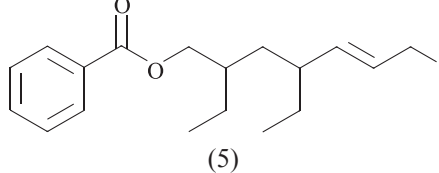
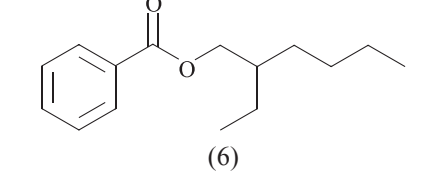
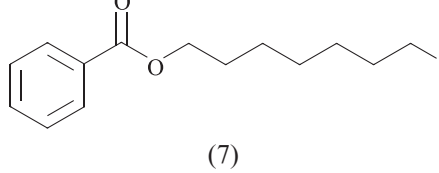
Компонент	Массовая доля, %
	23.1
	22.3
	15.6
	10.4
	4.3
	0.5

Таблица 2

Сравнительные характеристики полученного пластификатора и известного пластификатора Benzoflex 1046

Показатель	Benzoflex 1046	Полученный пластификатор
Внешний вид	Маслянистая жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета	Маслянистая жидкость коричневого цвета
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0.2	0.2
Температура вспышки, °С	177	190
Температура застывания, °С	-34	< -20
Массовая доля летучих веществ, %		0.06

зрачную жидкость и, по данным хроматомасс-спектрометрии, содержала диол (1) в количестве 30.0%, а также 2.6% 2-этилгексанола, 16.6% 2,4-диэтилоктанола, 13.9% ди-2-этилгексилового эфира и примеси других соединений в незначительных количествах. Дальнейшей очистке фракция не подвергалась, так как предполагалось, что присутствие в получаемом пластификаторе наряду с дибензоатом (2) эфиров бензойной кислоты с моноспиртами не ухудшит его свойств. На практике часто используют смеси моно- и дибензоатов, так как они, как правило, более функциональны и удобны в применении, имеют более низкие температуры замерзания, чем индивидуальные соединения, придают полимерным композициям дополнительные полезные свойства [6]. Примеси же соединений, не вступающих в реакцию этерификации (например, ди-2-этилгексилового эфира), удаляются на стадии очистки продукта.

Получение бензоатного пластификатора осуществляли при кипячении смеси бензойной кислоты и диольной фракции с одновременной отгонкой реакционной воды для смещения равновесия реакции в сторону образования продукта. Расчет необходимого количества бензойной кислоты проводили исходя из содержания 2,4-диэтил-1,3-октандиола во фракции. Оптимальное мольное соотношение 2,4-диэтил-1,3-октандиола и бензойной кислоты находится в интервале 1:(1.5–1.8), уменьшение приводит к необоснованному расходу диольной фракции, увеличение — к неполному расходованию бензойной кислоты. Спиртовую фракцию брали с некоторым избытком с учетом того, что часть фракции отгоняется азеотропом с выделяющейся реакционной водой. В качестве катализатора используется промышленный тетрабутоксититан в количестве 0.1–0.4% от массы бензойной кислоты. Уменьшение этого количества приводит к значительному увеличению времени и неполному протеканию реакции, увеличение — к необоснованному расходу катализатора.

Сначала реакция протекала интенсивно без использования катализатора, затем процесс замедлился, о чем можно было судить по уменьшению скорости выделения воды в насадке Дина–Старка, и для ускорения и завершения процесса этерификации в реакционную массу добавили катализатор тетрабутоксититан. Об окончании реакции судили по кислотному числу реакционной массы и прекращению выделения воды в насадке Дина–Старка. По завершении этерификации отогнали при пониженном давлении непрореагировавшие соединения и получили в кубе продукт в виде слегка вязкой прозрачной коричневой жидкости.

Продукт представляет собой сложную смесь, при этом общее количество эфиров бензойной кислоты составляет 76.2%. Основными соединениями являются 3-(бензоилокси)-2,4-диэтилоктилбензоат (2) и 2,4-диэтилоктилбензоат (3). Кроме того, в смеси идентифицированы продукты моноэтерификации диола 2,4-диэтил-3-гидроксиоктилбензоат (4), 2,4-диэтил-5-октенилбензоат (5), 2-этилгексилбензоат (6) и октилбензоат (7) (табл. 1).

Для изучения пластифицирующих свойств продукт и поливинилхлорид в массовом соотношении 1:1 смешали, перелили полученную однородную жидкую массу в стеклянный бюкс толщиной слоя 5 мм и подвергли желатинизации при температуре 180°С в течение 5 мин. В результате получили однородную эластичную резинку желтого цвета без признаков выпотевания пластификатора, что свидетельствует о хорошей совместимости пластификатора с поливинилхлоридом и его пластифицирующей способности.

В табл. 2 приведены сравнительные характеристики полученного пластификатора и известного пластификатора Benzoflex 1046, представляющего собой смесь 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолдиизобутирата, бензоат/изобутирата и дибензоата. Полученный пластификатор не уступает известному, а по температуре

вспышки даже имеет лучший показатель, обеспечивающий более безопасное его применение.

Выводы

Проведено исследование возможности применения тяжелой фракции кубового остатка ректификации 2-этилгексанола, выкипающей в интервале 145–180°C при 10–12 мм рт. ст. и содержащей 30% 2,4-диэтил-1,3-октандиола и 16.6% 2,4-диэтилоктанола, для получения нового бензоатного пластификатора. В результате синтезирован продукт, содержащий 76.2% эфиров бензойной кислоты, в том числе 53.1% смеси монобензоатов диола (1) и спиртов C₈, C₁₂ и 23.1% 3-(бензоилокси)-2,4-диэтилоктилбензоата (2). Полученный продукт показал хорошую совместимость с поливинилхлоридом и пластифицирующие свойства.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Майданова Ирина Олеговна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6036-068X>

Лакеев Сергей Николаевич, д.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2409-1029>

Ишалина Ольга Владимировна, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6096-8908>,

Никитина Анна Петровна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8390-5902>

Список литературы

- [1] Лакеев С. Н., Давыдова О. В., Карчевский С. Г., Майданова И. О. 2,4-Диэтил-1,3-октандиол — неизвестный побочный продукт производства 2-этилгексанола // Башк. хим. журн. 2012. Т. 19. № 1. С. 35–37.
- [2] Давыдова О. В., Гимранова Г. Г., Федорова А. А., Майданова И. О., Лакеев С. Н. Пластификатор диоктилтерефталат из отходов производства ОАО «СалаватНефтеоргсинтез» и ОАО «ПОЛИЭФ» // Башк. хим. журн. 2010. Т. 17. № 4. С. 85–87.
- [3] Malarvanna G., Onghena M., Verstraete S., van Puffelen E., Jacobs A., Vanhorebeek I., Covaci A. Phthalate and alternative plasticizers in indwelling medical devices in pediatric intensive care units // J. Hazard. Mater. 2019. V. 363. P. 64–72.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.087>
- [4] Piche C. D., Sauvageau D., Vanlian M., Erythropel H. C., Robaire B., Leask R. L. Effects of di-(2-ethylhexyl) phthalate and four of its metabolites on steroidogenesis in MA-10 cells // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2012. V. 79. P. 108–115.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.12.008>
- [5] Erythropel H. C., Börmann A., Nicell J. A., Leask R. L., Maric M. Designing green plasticizers: Linear alkyl diol dibenzoate plasticizers and a thermally reversible plasticizer // Polymers. 2018. V. 10. N 6. P. 646–660.
<https://doi.org/10.3390/polym10060646>
- [6] Pat. US 20160017119 A1 (publ. 2016). Novel plasticizer blends and plastisol compositions comprised thereof.