

С. Н. Лакеев (д.х.н., проф.)¹, О. В. Давыдова (асс.)¹,
С. Г. Карчевский (н.с.)², И. О. Майданова (к.х.н., с.н.с.)², М. С. Лакеев (м.н.с.)²
**Пластификатор диоктилтерефталат из отходов производства
ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» и ОАО «Полиэф»**

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420932, e-mail: davydova-o-v@mail.ru

²Инновационный центр «Химические технологии и оборудование»
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; тел. (347) 2355983, e-mail: chemteq@mail.ru

S. N. Lakeev¹, O. V. Davydova¹,
S. G. Karchevskii², I. O. Maydanova², M. S. Lakeev²
**Dioktylterephthalate from industrial wastes
of Salavatnefteorgsintez OJSC and Polyef OJSC as plasticizing agent**

¹Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062 Ufa, Russia; ph. (347) 2420932, e-mail: davydova-o-v@mail.ru

²Innovative Centre «Chemical Technologies and Equipment»
69, Oktyabrya Pr., 450054 Ufa, Russia; ph. (347) 2355983, e-mail: chemteq@mail.ru

Разработана технология получения пластификатора диоктилтерефталата (ДОТФ) из отходов производства диоктилфталата и терефталевой кислоты. Продукт получают реакцией этерификации в присутствии катализатора $Ti(OBu)_4$ предварительно подготовленной обводненной технической терефталевой кислоты спиртовой фракцией, выделенной из кубовых остатков ректификации 2-этилгексанола. Опыт совместимости продукта с ПВХ подтвердил возможность его использования в качестве пластификатора и показал хорошие пластифицирующие свойства полученного ДОТФ.

Ключевые слова: диоктилтерефталат; ПВХ; пластификатор; производственные отходы; терефталевая кислота; этерификация; 2-этилгексанол.

Пластификаторы — вещества, вводимые в полимерный материал для придания ему эластичности и пластичности при переработке и эксплуатации, они могут понижать температуру текучести, хрупкости (морозостойкости) и стеклования, некоторые могут повышать свето-, огне- и термостойкость полимеров.

В 2003 г. мировой рынок пластификаторов составлял более 4.6 млн т, 90% из которых являлись пластификаторами для ПВХ. Сложные эфиры фталевых кислот составляют порядка 80% общего объема пластификаторов. Наиболее распространенным промышленным пластификатором ПВХ в России и в мире является ди-(2-этилгексил)фталат (диоктилфталат, ДОФ).

Близким по строению, но имеющим несколько отличающиеся технические характе-

The technology of preparation of plasticizer dioktylterephthalate (DOTP) from wastes of production of dioktylphthalate and terephthalic acid was developed. The product is obtained by esterification reaction in the presence of catalyst $Ti(OBu)_4$ of preliminary prepared aqueous technical terephthalic acid with the alcohol fraction obtained from stillage bottoms of rectification 2-ethyl hexanol. Experience of compability of product with PVC confirmed ability of its usage as plasticizer and obtained DOTP showed good plasticizing properties.

Key words: dioktylterephthalate; PVC; plasticizer; industrial wastes; terephthalic acid; esterification; 2-ethyl hexanol.

ристики, является другой известный пластификатор — ди-(2-этилгексил)терефталат (диоктилтерефталат, ДОТФ). ДОТФ обеспечивает лучшие низкотемпературные свойства, пониженную летучесть и более низкую вязкость ПВХ пластизолов по сравнению с ДОФ.

Общим методом получения фталатных пластификаторов является реакция этерификации кислот или ангидридов жирными спиртами преимущественно с числом углеродных атомов $n=7-9$ ¹. Выбор спиртов в этих пределах определяется тем, что при увеличении числа атомов углерода n в алкильном радикале спиртовой компоненты снижается летучесть пластификаторов, что, в свою очередь, улучшает качество пластифицированных ПВХ композиций — возрастает срок службы материалов

и допустимый верхний предел температуры эксплуатации. С другой стороны, при возрастании числа атомов углерода в спиртовом радикале ухудшается сродство пластификаторов к ПВХ, а начиная с $n=10$ уменьшается и эффективность пластифицирующего действия. Наиболее доступным и отвечающим необходимым требованиям является 2-этилгексанол (C_8), что и обуславливает его преимущественное использование для получения фталатных пластификаторов. Реакцию проводят в присутствии кислых² или нейтральных³ катализаторов, из них наибольшее применение находят тетралкилтитанаты^{1,4}.

Тенденцией последнего времени является постоянный рост стоимости сырья, что приводит к удорожанию конечной продукции. С другой стороны, растет и количество химических отходов производств, которые пока не находят квалифицированного применения. В то же время, есть целый ряд производств, в которых оправдано использование пластификаторов с показателями, несколько отличающимися от существующих в госстандарте, но при этом более дешевых. Все это стимулирует разработку методов получения пластификаторов с использованием отходов или побочных продуктов химических производств⁵⁻⁸.

Так, например, предложен способ получения пластификатора этерификацией отхода производства капролактама, представляющего собой водный раствор смеси эфиров дикарбоновых кислот C_2-C_6 , спиртовой фракцией (отход этого же производства), содержащей 75–85 % нормальных и изоамиловых спиртов^{5,6}. Недостатком получаемого пластификатора является относительно низкая температура вспышки ($190\text{ }^{\circ}\text{C}$), что затрудняет его использование при повышенных температурах.

Известен также способ получения пластификатора из кубового остатка производства бутиловых спиртов и кубового продукта дистилляции фталевого ангидрида в присутствии металлоорганического или кислотного катализатора⁷. Себестоимость этого пластификатора невысокая, однако темный цвет, относительно низкая температура вспышки ($185\text{ }^{\circ}\text{C}$) и наличие в продукте тяжелых неэфирных примесей ухудшают его пластифицирующие свойства.

В 1978 г. запатентован способ получения ДОТФ переэтерификацией 2-этилгексанолом метиловых эфиров терефталевой и других фталевых кислот, содержащихся в побочном продукте производства диметилтерефталата, в присутствии 2-изобутилтитаната⁸. В результате получают пластификатор с содержанием

эфиров 94.2% в пересчете на ДОФ и температурой вспышки $213\text{ }^{\circ}\text{C}$. К недостаткам этого способа следует отнести выделение метанола в процессе реакции, что усложняет технологический процесс и требует дополнительных затрат на его утилизацию.

Нами исследован способ получения пластификатора ДОТФ из крупнотоннажных отходов — кубового остатка ректификации 2-этилгексанола производства ДОФ ОАО «Салават-нефтеоргсинтез» и кислоты терефталевой технической обводненной (ТТФК), являющейся побочным продуктом производства терефталевой кислоты на ОАО «ПОЛИЭФ». Технология включает две стадии подготовки сырья и стадию получения пластификатора реакцией этерификации ТТФК спиртовой фракцией в присутствии катализатора. Кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ) представляет собой коричневую жидкость и содержит в среднем 25–40 % 2-этилгексанола, 15–25 % ди-2-этилгексилового эфира, а также небольшое количество диоктилфталата, спиртов выше C_8 и другие примеси. Основные характеристики КОРЭГ в соответствии с ТУ 2421-120-05766575-2005 приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Характеристики кубового остатка
2-этилгексанола
по ТУ 2421-120-05766575-2005**

Наименование показателя	Норма
1. Массовая доля воды, %, не более	0.3
2. Плотность при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, кг/м^3	840–900
3. Температурные пределы, $^{\circ}\text{C}$:	
– начало перегонки	120
– конец перегонки	350

Для получения спиртовой фракции КОРЭГ подвергали вакуумной перегонке и выделяли фракцию с температурой паров $145\text{--}185\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении 10–20 мм рт.ст., которую далее использовали для получения пластификатора. Выделенная спиртовая фракция (65–75 % от массы куба) содержит преимущественно 2-этилгексанол и небольшое количество примесей. Содержание спирта оценивали по гидроксильному числу. ТТФК представляет собой светло-серый влажный пастообразный продукт, содержащий в среднем от 15 до 60 % воды, до 15% (в пересчете на абсолютно сухой продукт) толуиловой кислоты и до 2% других примесей. Основные характеристики ТТФК в соответствии с ТУ 2477-007-39989731-2007 приведены в табл. 2. Воду из ТТФК удаляли азеотропной сушкой — кипячением смеси ТТФК и спиртовой фракции при массовом соотношении кислота (в пересчете на сухую) : спирт — 1 : 3–5 до тех пор, пока не прекращалось выделение воды.

Таблица 2
**Основные характеристики кислоты
терефталевой технической обводненной
по ТУ 2477-007-39989731-2007**

Наименование показателя	Норма
1. Массовая доля воды, %, не более	60
2. Кислотное число, мг КОН/г продукта	620–638
3. Цветность, ед. Хазена, не более	450
4. Массовая доля 4-карбоксибензальдегида, %, не более	1.5
5. Массовая доля бензойной кислоты, %, не более	0.2
6. Массовая доля <i>p</i> -толуиловой кислоты, %, не более	15
Примечание: показатели 2, 4-6 даны в пересчете на абсолютно сухое вещество	

Далее проводили этерификацию осушенной ТТФК спиртовой фракцией в присутствии тетрабутоксититана $Ti(OBu)_4$. В реакционную массу, охлажденную до 150 °С, при перемешивании вносили катализатор в количестве 0.5% мас. от реакционной массы. Смесь кипятили при температуре 200–210 °С в течение 5–10 ч с одновременной отгонкой реакционной воды. По завершении процесса этерификации получили прозрачный светло-желтый раствор. Из реакционной массы отогнали непрореагировавший спирт и примеси при температуре в кубе 200–220 °С и давлении 8–15 мм рт.ст. и получили пластификатор, представляющий собой светло-коричневую жидкость. В табл. 3 приведены основные характеристики полученного пластификатора и для сравнения характеристики ДОФ (ГОСТ 8728) и ДОТФ по патенту ⁸.

Полученный пластификатор был испытан в пластизольной композиции, для чего пластификатор смешали с эмульсионным ПВХ в соотношении 1:1. При нагревании смеси при 180 °С в течение 3–5 мин был осуществлен процесс желатинизации и получена прочная, эластичная матовая, светло-коричневая пленка. Выпотевания пластификатора не наблюдалось.

Экспериментальная часть

1. Подготовка спиртовой фракции. В колбу поместили 500 г КОРЭГ (гидроксильное число 125 мг КОН/г) и отогнали фракцию с температурой паров 145–164 °С при давлении 10 мм рт.ст. Получили 370 г (74%) прозрачной

жидкости с легким желто-зеленым оттенком и гидроксильным числом 259 мг КОН/г.

2. Осушка ТТФК. В колбу с магнитной мешалкой, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, загрузили 70г ТТФК технической с содержанием H_2O 22.5% и 255г спиртовой фракции. Смесь получается гетерогенной, т. к. ТТФК нерастворима в спирте. Смесь нагрели до 190–200 °С и кипятили при перемешивании с одновременной отгонкой азеотропа воды и спирта (≈16 мл). После прекращения выделения H_2O верхний органический слой из насадки возвратили в реакционную массу.

3. Этерификация ТТФК. В слегка остывшую реакционную массу (≈150 °С) осторожно прикапали 1.4 г (0.5% мас. от реакционной массы) катализатора $Ti(OBu)_4$ при перемешивании и кипятили при температуре 200–210 °С с одновременной отгонкой реакционной воды. Количество реакционной воды составило 11мл. Общее время этерификации – 5 ч.

По окончании реакции в колбе образовался гомогенный прозрачный светло-желтый раствор. Из реакционной массы отогнали избыток спирта и примесей (170.5 г) при давлении 8 мм рт.ст., температуре в кубе ≈ 215 °С и в парах 164–167 °С. В результате получили 129.3 г светло-коричневой жидкости, которая может использоваться как пластификатор.

Литература

1. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия. – 1982. – 200 с.
2. Куценко А. И., Барштейн Р. С., Рубцова И. К., Носовский Ю. Е. // Пр-во и перераб. пластмасс и синт. смол. – 1977. – №9. – С.25.
3. Носовский Ю. Е., Куценко А. И., Осинцева С. А. // Пластмассы. – 1980. – №4. – С.31.
4. Болотина Л. М., Нагаткина Г. И., Куценко А. И. // Хим. пром. – 1978. – №8. – С. 580.
5. Леванова С. В., Герасименко В. И., Глазко И. Л., Соколов А. Б., Сумарченкова И. А., Канаев А. В. // Российский хим. ж. – 2006. – Т. L, №3. – С. 37.
6. Пат. 2171267 РФ / Леванова С. В., Соколов А. Б., Печатников М. Г. // Б. И. – 27.07.01.
7. Пат. 2235716, Россия. / Пантелеев Е. В. // Б. И. – Оpubл. 10.09.04.
8. Пат. 98748 ПНР. / Penczek P., Matynia T. // РЖХ. – 1979. – 14Т55П.

Таблица 3

Сравнительные характеристики пластификаторов

Наименование показателя	ДОФ (ГОСТ 8728)	ДОТФ ⁸	Полученный пластификатор
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.982–0.986	1.008	0.985
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0.1	0.4	0.5
Температура вспышки, °С, не менее	205	213	198–204
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0.1	0.1	0.2
Число омыления, мг КОН/г	284–290	–	217