

О. В. Давыдова (ст. преп.)¹, Г. Г. Гимранова (магистрант), А. А. Федорова (магистрант),
И. О. Майданова (к.х.н., с.н.с.)², С. Н. Лакеев (д.х.н., проф.)

2,4-Диэтил-1,3-октандиол – неизвестный побочный продукт производства 2-этилгексанола

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

²ООО «Инновационный центр «Химтэк»

450105, г. Уфа, ул. Гагарина, 43/1, оф. 29; тел. (347) 2649008, e-mail: chemteq@mail.ru

O. V. Davydova¹, G. G. Gimranova¹, A. A. Fedorova¹, I. O. Maydanova², S. N. Lakeev¹

2,4-Diethyl-1,3-oktandiol – unknown by-product of the production 2-ethylhexanol

¹Ufa State Petroleum Technological University

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

²Innovative Centre «Chemteq»

ap. 29, 43/1, Gagarin Str., 450105 Ufa, Russia; ph. (347) 2649008, e-mail: chemteq@mail.ru

Промышленным отходом производства диоктилфталата на ОАО «Газпром нефтехим Салават» является кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ), который представляет собой смесь 2-этилгексанола и более тяжелых продуктов реакции. Он может применяться как товарный продукт без дальнейшей переработки, например, в качестве добавки к дизельному топливу, растворителя или в качестве спиртовой компоненты для производства недорогих пластификаторов. С целью диверсификации путей использования КОРЭГ проведено исследование его состава и выделен неописанный ранее 2,4-диэтил-1,3-октандиол, содержание которого в КОРЭГ может достигать 25%.

Ключевые слова: 2,4-диэтил-1,3-октандиол; квалифицированная утилизация; кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола; определение состава.

Industrial waste of production of dioctyl phthalate in OAO «Gazprom neftekhim Salavat» is the stillage bottoms of rectification 2-ethyl hexanol (KOREG), which is a mixture of 2-ethylhexanol and the heavy reaction products. It can be used as a commercial product without further processing, for example, as an additive to diesel fuel, solvent or as an alcohol component for the production of inexpensive plasticizers. In order to diversify the ways to using KOREG was conducted research its chemical composition and selected not the previously described 2,4-diethyl-1,3-oktandiol whose concentration in KOREG can reach 25%.

Key words: 2,4-diethyl-1; 3-oktandiol; identification of chemical composition; skilled utilization; stillage bottoms of rectification 2-ethyl hexanol.

Тенденцией последнего времени является интенсификация переработки и использования отходов и побочных продуктов химических производств, что обусловлено как экологическими, так и экономическими аспектами. Кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ) – крупнотоннажный отход производства пластификатора диоктилфталата (ДОФ) на ОАО «Газпром нефтехим Салават». КОРЭГ представляет собой смесь 2-этилгекса-

нола и более тяжелых продуктов реакции и может использоваться как товарный продукт без дальнейшей переработки, например, в качестве добавки к дизельному топливу или растворителя. Кроме того, исследовано применение КОРЭГ в качестве спиртовой компоненты для производства более дешевых пластификаторов ПВХ – аналогов ДОФ¹ и диоктилтерефталата (ДОТФ)^{2,3}. Определение основных соединений в составе КОРЭГ необходимо для более квалифицированной утилизации этого отхода.

Дата поступления 18.11.11

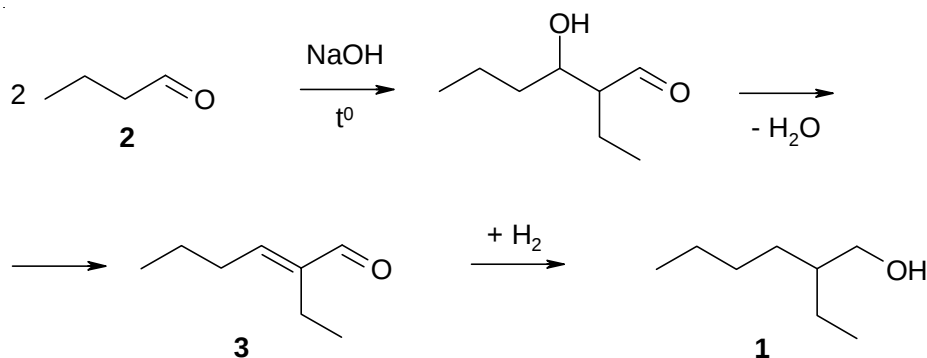


Схема 1.

КОРЭГ образуется на стадии производства 2-этилгексан-1-ола (**1**), который получают альдольной конденсацией масляного альдегида **2** с последующим гидрированием 2-этилгексенала (**3**) ⁴ (схема 1).

Помимо основной, на всех стадиях протекают также побочные реакции, в результате которых образуется сложная смесь соединений ^{4,5}. Состав побочных продуктов исследовался в работе ⁵ методом ГЖХ, однако, не все соединения были идентифицированы корректно, а многие вообще не были определены. Кроме того, необходимо учитывать, что количество и состав отходов со временем изменяется, что связано с проведением процессов оптимизации существующих технологий: применением других более эффективных катализаторов, изменения температурного режима, увеличением селективности процесса и т. д.

Для уточнения состава КОРЭГ методом ГЖХ были исследованы образцы КОРЭГ различных партий производства ОАО «Газпром нефтехим Салават». Оказалось, что в смеси соединений можно выделить два основных продукта – 2-этилгексанол (30–65 %) и более тяжелый продукт, содержание которого колеблется в пределах 20–25 %. Для идентификации этого продукта была проведена фракционная разгонка образца КОРЭГ. При температуре 138–176 °С и 10 мм рт. ст. выделили фракцию с преимущественным содержанием искомого соединения. Повторной фракционной разгонкой получили продукт с чистотой 95%, строение которого установили с использованием методов ИК и ЯМР спектроскопии.

По спектру ИК было определено, что выделенное соединение является спиртом, о чем свидетельствует наличие сигнала гидроксильной группы в области 3354 см⁻¹. По спектрам ЯМР ¹H и ¹³C и сравнению их со спектрами, смоделированными в программе ACD, выделенному продукту было приписано строение

2,4-диэтил-1,3-октандиола (**4**). Продукт представляет собой вязкую жидкость, что характерно для диолов. Результат оказался неожиданным, так как ранее это соединение нигде не упоминалось в составе побочных продуктов 2-этилгексанолола. В структуре **4** присутствуют три асимметрических центра, поэтому диол **4** существует в виде смеси диастереомеров, что хорошо видно на спектре ЯМР ¹³C по нескольким сигналам для одних и тех же атомов углерода. Образование **4** можно объяснить следующим образом: 2-этилгексен-2-аль **3** реагирует с масляным альдегидом, давая аддукт 2,4-диэтил-3-гидроксиокт-4-еналь (**5**), который при гидрировании образует диол **4** (схема 2). Процесс дегидратации вторичной ОН группы затруднен, вероятно, вследствие стерического экранирования.

Характерными сигналами в спектре ЯМР ¹³C диола **4** являются сигналы углеродов третичной СН и вторичной СН₂ групп, связанных с гидроксилами, в области δ_С 72.79–73.92 м.д. и 64.68–65.55 м.д. соответственно. Эти сигналы проявляются в виде четырех пиков, свидетельствующих о наличии нескольких диастереомеров.

В спектре ЯМР ¹H СН и СН₂ группы, связанные с гидроокислами, проявляются в виде двух мультиплетов в области δ_Н 3.45–3.72 м.д.

Таким образом, идентификация второго по содержанию в КОРЭГ продукта, как 2,4-диэтил-1,3-октандиола, позволяет сделать вывод, что он, как и 2-этилгексанол, может принимать участие в этерификации фталевого ангидрида и образовывать сложные эфиры с пластифицирующими свойствами. Поэтому при расчете соотношения исходных компонентов для получения пластификаторов этот продукт можно считать не балластом, а одним из составляющих спиртовой компоненты. Для подтверждения был проведен эксперимент получения ДОФ этерификацией фталевого ангид-

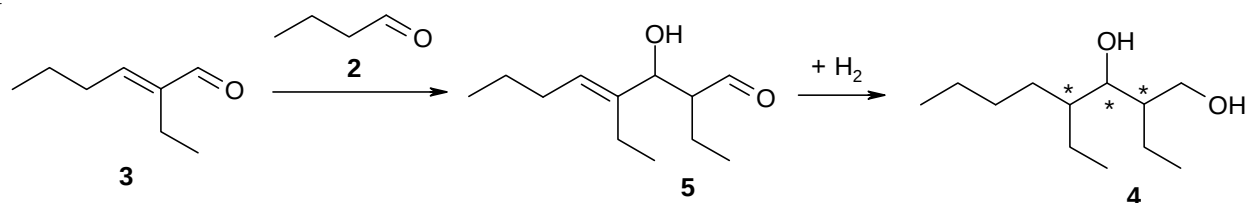


Схема 2.

рида одним из образцов КОРЭГ с содержанием по хроматограмме 2-этилгексанола 64% и диола — 22%. Как показал анализ реакционной смеси, образуются два основных продукта — ди(2-этилгексил)фталат (ДОФ) и продукт этерификации диола по первичной гидроксильной группе. Полученная смесь эфиров показала хорошие пластифицирующие свойства в ПВХ композиции.

Еще одним перспективным направлением квалифицированной утилизации КОРЭГ может стать его использование в качестве сырья для производства цетанповышающей присадки на основе 2-этилгексилнитрата⁶. Идентифицированный в составе КОРЭГ диол **4** также будет нитроваться с образованием моно- и диалкилнитратов, что, возможно, увеличит эффективность действия подобной присадки по сравнению с 2-этилгексилнитратом, полученным из чистого 2-этилгексанола.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе «UR-20» и «Speckord-M80» (в тонком слое). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре «Bruker-AM-300» с рабочей частотой 300 и 75 МГц соответственно, внутренний стандарт ТМС.

2,4-Диэтил-1,3-октандиол (4). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1039, 1379, 1462, 3354 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.79–1.0 (4 Me); 1.10–1.60 (4 CH_2 , 2 CH-Et); 3.45–3.72 (CH); 4.20–4.22 (ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 11.40; 11.71; 12.00; 12.17; 12.69; 14.13; 19.13; 19.45; 19.66; 23.98; 23.10; 23.25; 23.65; 23.85; 24.85; 30.02; 30.75; 31.02; 31.21; 38.98; 39.58; 39.79; 40.18; 40.76; 42.14; 42.61; 42.84; 42.98; 64.68; 65.14; 65.55; 72.79; 73.06; 73.48; 73.92.

Литература

1. Пат. 2235716, Россия. / Пантелеев Е. В. // Б.И.— Оpubл. 10.09.04.
2. Лакеев С. Н., Давыдова О. В., Карчевский С. Г., Майданова И. О., Лакеев М. С. // Баш. хим. ж.— 2010.— Т.17, №4.— С.85.
3. Пат. 2404156, Россия. / Лакеев С. Н., Карчевский С. Г. // Б. И.— Оpubл. 20.11.10.
4. Кацнельсон М. Г., Кагна С. Ш., Колесов М. Л. Промышленные методы производства 2-этилгексанола и перспективы развития.— М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981.— 47 с.
5. Зайцева З. В., Лихина А. С., Знаменская А. П., Упадышева А. В. // Химия и технология продуктов органического синтеза.— 1975.— вып.34.— С.79.
6. Пат. 2235118, Россия. / Порублева Т. П., Заказов А. Н., Гусаров С. В., Кузора И. Е., Томин В. П., Елшин А. И. // Б. И.— Оpubл. 27.08.2004.