

О. В. Давыдова (ст. преп.)¹, С. Н. Лакеев (д.х.н., проф.)¹,
А. М. Калимгулова (магистрант)¹, Р. Р. Ахтямова (студ.)¹,
И. О. Майданова² (к.х.н., с.н.с.), С. Г. Карчевский² (н.с.)

Исследование применения технической терефталевой кислоты обводненной (ТТФК) в процессе получения пластификатора диоктилтерефталата (ДОТФ)

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, S. N. Lakeev¹, A. M. Kalimulova¹, R. R. Akhtyamova¹,
I. O. Maidanova², S. G. Karchevskii²

Investigation of technical terephthalic acid water-flooded (TTFK) use in dioctylterephthalate (DOTF) plasticizer production

¹Ufa State Petroleum Technological University

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

²Innovative Centre «Chemteq»

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

На ОАО «Полиэф» образуется отход технической терефталевая кислота обводненная (ТТФК), которая не находит квалифицированного применения. В статье представлено исследование по использованию данного отхода в процессе получения пластификатора диоктилтерефталата (ДОТФ). Установлено, что входящая в состав ТТФК *n*-толуиловая кислота образует сложный эфир — октил-*n*-толуилат. Этот продукт с чистотой ~79% выделяется при отгонке растворителя из реакционной массы в интервале температур 215–235 °С при давлении 10 мм.рт.ст. и может применяться при получении репеллентов.

Ключевые слова: диоктилтерефталат; отходы нефтехимических предприятий; пластификатор; ПВХ; полимерный материал; *n*-толуиловая кислота; терефталевая кислота; утилизация отходов; этерификация; 2-этилгексанола; 2-этилгексиловый эфир *n*-толуиловой кислоты.

Пластификаторы (от греч. *plastos*-пластичный и лат. *facio*-делаю) — органические соединения, которые применяют с целью модификации свойств полимерных материалов — придания им пластичности, морозостойкости, снижения температурного диапазона переработки. Пластификаторы занимают значительную долю в общем объеме производимых полимерных добавок.

At OJSC «Polief» technical terephthalic acid water-flooded (TTFK) waste appears that does not find any competent application. The article presents a study of TTFK waste use in production of dioctylterephthalate (DOTP) plasticizer. It was discovered that *p*-toluic acid (compose of the TTFK) forms an octyl-*p*-toluylate ester. This product with a purity of ~79% is evolved by distilling the solvent from reaction mass at the temperature range of 215–235 °C at 10 mm Hg can be used in the process of preparation repellents.

Key words: dioctylterephthalate; esterification; 2-ethylhexanol; 2-ethylhexyl ester *p*-toluic acid; plasticizer; PVC; plastic; *p*-toluic acid; recycling of waste; terephthalic acid; waste petrochemical plants.

Основным классом пластификаторов являются эфиры фталевой кислоты, которые составляют порядка 90% от общего объема.

В настоящее время на рынке РФ сложилась ситуация, когда потребление пластификаторов превышает объемы производства, а их ассортимент представлен дорогими и дешевыми, в то время как ниша средних по качеству и цене продуктов отечественного производства пустует. В этой связи пластификаторы вынужденно заменяют в полимерных композициях

Дата поступления 18.11.13

органическими растворителями, наполнителями, что значительно снижает качество, области применения, срок службы пластифицированных полимерных изделий.

В тоже время имеется большое количество отходов нефтехимических предприятий, которые не находят квалифицированного применения. 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 ^{2,3}. Недостатком получаемого пластификатора является относительно низкая температура вспышки (190 °С), что затрудняет его использование при повышенных температурах.

Известно, что при производстве терефталевой кислоты образуются отходы (~70 т в месяц) технической терефталевой кислоты обводненной (ТТФК) (табл. 1). В настоящее время на предприятии отсутствует технология ее доочистки и сушки до требуемых норм для дальнейшего использования в производстве ПЭТФ, и данный отход не находит квалифицированного применения.

Таблица 1

**Характеристики ТТФК
по ТУ 2477-007 39989731-2007
с изменениями №1, №2**

Наименование показателя	Норма
1. Массовая доля воды, %, не более	60
2. Кислотное число, мг КОН/г продукта	610–700
3. Массовая доля 4-карбоксибензальдегида, %, не более	1.5
4. Массовая доля <i>n</i> -толуиловой и бензойной кислоты, %, не более	20

Примечание: показатели 2, 4–6 даны в пересчете на абсолютно сухое вещество

Ранее в ¹ было рассмотрено получение сложноэфирного пластификатора ДОТФ (3) на основе ТТФК (отход ОАО «ПОЛИЭФ») и кубового остатка ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ) (отход ОАО «Газпром нефтехим Салават») по схеме 1:

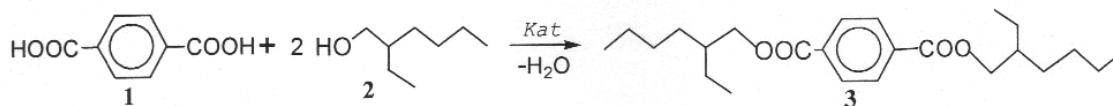


Схема 1

На предприятии терефталевую кислоту (ТФК) получают жидкофазным окислением параксилола. При этом в продуктах окисления, кроме ТФК, содержатся *n*-толуиловый альдегид, *n*-толуиловая кислота, бензойная кислота и *n*-карбоксибензальдегид.

При взаимодействии ТФК с этиленгликолем образуется сложный полиэфир — полиэтилентерефталат. Техническая ТТФК не полностью подвергается этерификации, а только та часть, которая пригодна для прямой этерификации этиленгликолем, предъявляемой жесткие требования по содержанию основного вещества не менее 99.997% мас. и по содержанию *n*-карбоксибензальдегида (*n*-КБА) — не более 0.0025% мас. (25 ppm).

Сущность процесса очистки ТФК заключается в гидрировании *n*-КБА до *n*-толуиловой кислоты — в более водорастворимое вещество, которое отделяется от кристаллов ТФК центрифугированием. Это объясняет, почему согласно ТУ 2477-007 39989731-2007 в отходе обводненной ТТФК допускается массовое содержание *n*-толуиловой и бензойной кислот до 20%.

Интересно было проанализировать, что происходит с этой примесью в процессе получения пластификатора ДОТФ. С этой целью была проведена этерификация ТТФК 2-этилгексанола и изучены основные полученные продукты. Реакция проводилась по методике, описанной в статье ¹, кипячением смеси ТТФК с 2-этилгексанола в присутствии 1% мас. катализатора $(C_4H_9O)_4Ti$, при мольном соотношении исходных соединений 1:3 соответственно. При отгонке избытка 2-этилгексанола из реакционной массы было замечено присутствие фракции, кипящей при более высокой температуре, чем 2-этилгексанол (215–235 °С при давлении 10 мм.рт.ст.). Количество этой фракции незначительно и при некоторых синтезах ДОТФ не столь ярко выражено, что объясняется использованием различных партий ТТФК и, соответственно, широким диапазоном варьирования концентрации *n*-толуиловой кислоты в используемом сырье. ГЖХ выделенной фракции (рис. 1) показало наличие вещества, не совпадающего по времени удержания с 2-этилгексанола (2) и ДОТФ

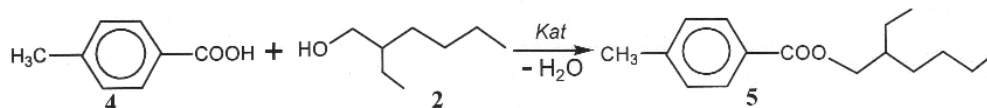


Схема 2

(3), содержание которого во фракции составляет ~79%. Анализ спектров ЯМР ^{13}C и ^1H позволил однозначно определить его структуру, как 2-этилгексилового эфира *n*-толуиловой кислоты (5) (схема 2).

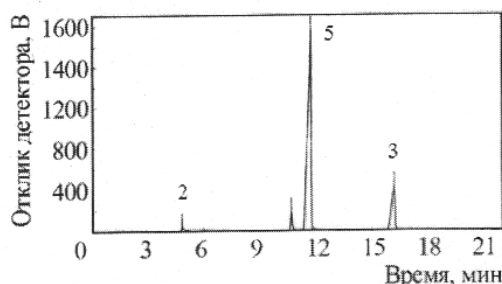


Рис. 1. Результаты ГЖХ фр. 215–235 °С

Номер пика	Время, мин	Концентрация, % мас.
2	4.85	1.75
5	11.79	79.2
3	16.23	15.4

нумерация пиков соответствует нумерации соединений

Так, в ИК спектре наиболее характерной является полоса в области 1720 см^{-1} , соответствующая карбонилу в сложноэфирной группе. Сравнение спектров ЯМР ^{13}C и ^1H выделенного соединения (5) и ДОТФ (3) показало, что основным отличием является наличие сигналов метильной группы в спектрах эфира (5), которые проявляются в виде синглета в области $\delta_{\text{H}} 2.39$ м.д. в спектре ЯМР ^1H , и в области $\delta_{\text{C}} 21.55$ м.д. в спектре ЯМР ^{13}C . Остальные сигналы, а именно бензольного кольца, карбоксильной и изооктильной групп, имеют близкие значения с сигналами аналогичных групп ДОТФ.

Таким образом, установлено, что *n*-толуиловая кислота, содержащаяся в виде примеси в

ТТФК, вступает в реакцию этерификации с 2-этилгексаноном, образуя 2-этилгексиловый эфир *n*-толуиловой кислоты.

Экспериментальная часть

Диоктилтерефталат: плотность $\rho_{20}=0.986$; $t_{\text{всп}}=214\text{ °C}$; кислотное число 0.1 мг КОН/г . ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1380.49; 1461.01; 1612.95; 1720.22 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 10.89; 13.83; 13.85; 22.85; 23.89; 28.86; 30.47; 38.82; 67.41; 76.88; 77.20; 77.52; 129.29; 134.11; 165.37; 165.41. Спектр ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): узкий мультиплет 0.79–0.86 (CH_3), мультиплет 1.22–1.37 (CH_2), мультиплет 1.59–1.61 (CH_2), узкий мультиплет 2.01–2.1 (CH), узкий мультиплет 4.14 (CH_2O), синглет 7.99 (C_6H_4).

Октил-*n*-толуилат: ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1381.03; 1462.04; 1612.95; 1722 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.82; 21.55; 23.68; 28.48; 30.31; 38.70; 68.40; 128.47; 129.03; 143.80; 165.51. Спектр ПМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.398; 0.92–0.98; 1.276; 1.337–1.54; 1.7–1.75; 2.15; 2.237; 4.23–4.296; 7.22; 7.24; 7.936; 7.957.

Таким образом установлено, что нежелательная в производстве ПЭТФ примесь – *n*-толуиловая кислота – при использовании в качестве сырья ТТФК при получении пластификатора ДОТФ вступает в реакцию этерификации с образованием 2-этилгексилового эфира. Этот продукт может быть выделен при отгонке растворителя из реакционной массы в интервале температур 215–235 °С при давлении 10 мм.рт.ст., содержание эфира в выделенной фракции достигает ~79%. Известно, что эфиры толуиловой кислоты находят применение в получении *N,N*-диэтилтолуамидов, которые в свою очередь широко применяются в качестве репеллентов.

Литература

1. Давыдова О. В., Лакеев С. Н., Карчевский С. Г., Майданова И. О., Лакеев М. С. // Баш. хим. ж. – 2010. – Т.17, №4. – С.85.
2. Леванова С. В., Герасименко В. И., Глазко И. Л., Соколов А. Б., Сумарченкова И. А., Канаев А. В. // Рос. хим. ж. – 2006. – Т.1, №3. – С.37.
3. Пат. №2171267 РФ / Леванова С. В., Соколов А. Б., Печатников М. Г. // Б.И. – 27.07.01.

References

1. Davydova O. V., Lakeev S. N., Karchevskii S. G., Maidanova I. O., Lakeev M. S. *Bash. khim. zh.* 2010. V.17, no.4. P.85.
2. Levanova S. V., Gerasimenko B. I., Glazko I. L., Sokolov A. B., Sumarchenkova I. A., Kanaev A. V. *Ros. khim. zh.* 2006. V.1, no.3. – P.37.
3. Levanova S. V., Sokolov A. B., Pechatnikov M. G. *Plasticizer for polyvinyl chloride compositions.* Patent RF, no.2171267, 2001.