

О. В. Давыдова (ст. преп.)¹, С. Н. Лакеев (проф., д.х.н.)¹, Д. В. Батраков (асп.)¹,
И. О. Майданова (к.х.н., с.н. с.)², С. Г. Карчевский (н.с.)², Р. Р. Калмантаев (ст. менеджер)³

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ – ГОЛОВНОГО ПОГОНА ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА, КУБОВОГО ОСТАТКА РЕКТИФИКАЦИИ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛА И КУБОВОГО ОСТАТКА ГЛИКОЛЕЙ – В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА

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

³ООО «ЛЛК-Интернешнл»

119180, г. Москва, ул. Малая Якиманка, д. 6; тел. (495) 6274020, e-mail: kalmantaevRR@lukoil.com

O. V. Davydova¹, S. N. Lakeev¹, D. V. Batrakov¹, I. O. Maydanova²,
S. G. Karchevsky², R. R. Kalmantaev³

INVESTIGATION OF PETROCHEMICAL PRODUCTION WASTES AND BY-PRODUCTS: OVERHEAD DISTILLATE OF PHTHALIC ANHYDRIDE, BOTTOM RESIDUES OF 2-ETHYLHEXANOL DISTILLATION, GLYCOLS DISTILLATION BOTTOMS – USE IN PLASTICIZER PREPARATION PROCESS

¹Ufa State Petroleum Technological University

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

²Innovative Centre «Chemteq» LLC

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

³«LLK-International» LLC

6, Malaya Yakimanka Str., 119180, Moscow, Russia; ph. (495) 6274020, e-mail: KalmantaevRR@lukoil.com

Представлен способ получения смесового пластификатора на основе отходов нефтехимических предприятий: головного погона фталевого ангидрида, кубового остатка ректификации 2-этилгексанола и кубового остатка гликолей. Процесс проводится в две стадии, полученный пластификатор, включающий продукты этерификации фталевого ангидрида и бензойной кислоты 2-этилгексанолам и двух-атомными спиртами (ди- и триэтиленгликолем), был исследован и показал высокую температуру вспышки и хорошие пластифицирующие свойства.

Ключевые слова: бензойная кислота; гликоли; отходы нефтехимических предприятий; ПВХ; пластификатор; спиртовые отходы; утилизация отходов; фталевый ангидрид; 2-этилгексанол; этерификация.

The article is about preparation process of mixed plasticizer based on petrochemical production wastes: overhead distillate of phthalic anhydride, bottom residues of 2-ethylhexanol distillation and glycols distillation bottoms. The process consists of two stages, the prepared plasticizer including products of phthalic anhydride and benzoic acid esterification by 2-ethylhexanol and dihydric alcohols (di- and triethylene glycol) has been investigated. The plasticizer showed a high flash point and good plasticizing properties.

Key words: alcohol waste; benzoic acid; esterification; 2-ethylhexanol; glycols; phthalic anhydride; plasticizer; PVC; recycling of waste; waste recycling; petrochemical industry wastes.

Дата поступления 28.04.14

Для современных технологий переработки нефти и газов характерно образование побочных продуктов и отходов, в связи с чем важнейшей и актуальной задачей промышленности является сведение к минимуму их количества, а если они неизбежно образуются, то организация их вторичного использования.

Поскольку, добиться абсолютно безотходных технологий сложно, отдается предпочтение малоотходным технологиям, внедрение которых позволит увеличить полноту использования ресурсов, первично взятых у природы, и, как следствие, уменьшить техногенную нагрузку на окружающую среду.

Материальные затраты в себестоимости готовой химической продукции занимают 60–80 %, в то время, как до 20 % в их составе могут занимать отходы, применяемые в качестве сырья для производства различных продуктов. Квалифицированное использование промышленных отходов становится одним из решений проблем ресурсосбережения. Потенциальные возможности химической промышленности в этом очень велики, но, к сожалению, реализуются они пока не в полной мере.

В представленной работе исследована возможность вовлечения в производство пластификаторов побочных продуктов и отходов нефтехимических предприятий Республики Башкортостан, а именно:

- головного погона фталевого ангидрида (ГПФА), образующегося в производстве фталевого ангидрида на ОАО «Газпромнефтехим Салават»;

- кубового остатка ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ), образующегося в производстве 2-этилгексанола на ОАО «Газпромнефтехим Салават»;

- кубового остатка гликолей (гликойл-1), образующегося в производстве этиленгликоля на ОАО «Нижекамскнефтехим».

Спиртовые отходы КОРЭГ и гликойл-1 в настоящее время используются в качестве топлива и растворителей, что удаляет их из цепочки дальнейших превращений и уничтожает заложенный химический потенциал.

В литературе описаны технологии получения пластификаторов с использованием отходов, например, этерификацией ГПФА одноатомными жирными спиртами ¹ или кубовой остаток ректификации бутиловых спиртов (КОРБС) ² в присутствии металлоорганического или кислотного катализатора при нормальном или пониженном давлении и температуре 100–220 °С с одновременной отгонкой азеотропа. Одним из недостатков таких плас-

тификаторов является относительно низкая температура вспышки (менее 200 °С), что затрудняет переработку ПВХ при повышенных температурах. Мы решили расширить ассортимент пластификаторов, получаемых на основе ГПФА, предполагая получить продукт с улучшенными технологическими характеристиками, в частности с более высокой температурой вспышки. С этой целью был изучен процесс получения смесового сложноэфирного пластификатора из ГПФА, КОРЭГ и гликойл-1.

В синтезе использовались следующие продукты.

Головной погон фталевого ангидрида (ГПФА). Фталевый ангидрид получают паровым каталитическим окислением *о*-ксилола или нафталина при котором наряду с целевым образуются побочные продукты окисления — преимущественно бензойная кислота. Содержание фталевого ангидрида в ГПФА по данным производителей составляет обычно от 80 до 97 %, бензойной кислоты — от 3 до 20 %. Кроме того, возможно присутствие незначительного количества малеинового ангидрида и других примесей. Для исследований был взят образец ГПФА по ТУ 38-602-22-59-97 производства ОАО «Газпромнефтехим Салават», представляющий собой чешуйки или куски от светло-коричневого до черного цвета.

Для определения состава исследуемого образца ГПФА была проведена газожидкостная хроматография (ГЖХ) с использованием в качестве меток фталевого ангидрида, бензойной кислоты и малеинового ангидрида. В результате установлено, что образец ГПФА имеет следующий состав: 82% фталевого ангидрида, 17% бензойной кислоты, 1% других примесей.

Кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ). Данный побочный продукт был подробно изучен ³ и представляет собой коричневую жидкость, в составе которой помимо основного спиртового компонента 2-этилгексанола (35–65 %), обнаружены ди(2-этилгексильный) эфир (до 15%) и 2,4-диэтил-1,3-октандиол (22–25 %), который также способен участвовать в реакции этерификации.

Кубовый остаток гликолей (гликойл-1). Представляет собой физическую смесь кубовых продуктов производства этиленгликоля и моноэфиров гликолей с олигомерами окисей этилена и пропилена. Это подвижная жидкость темного цвета, содержащая в основном триэтиленгликоль и диэтиленгликоль.

Ранее ⁴ нами был разработан путь синтеза пластификатора **1** исходя из фталевого ангидрида, 2-этилгексанола и ди-этиленгликоля, ко-

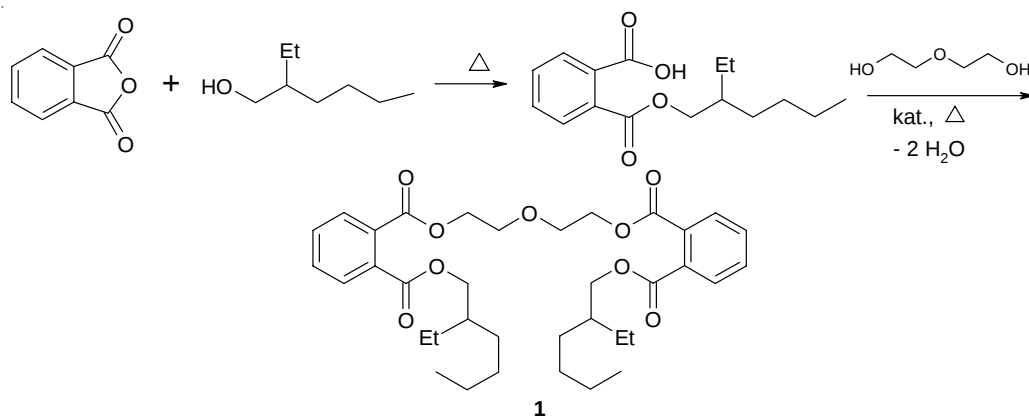


Схема 1

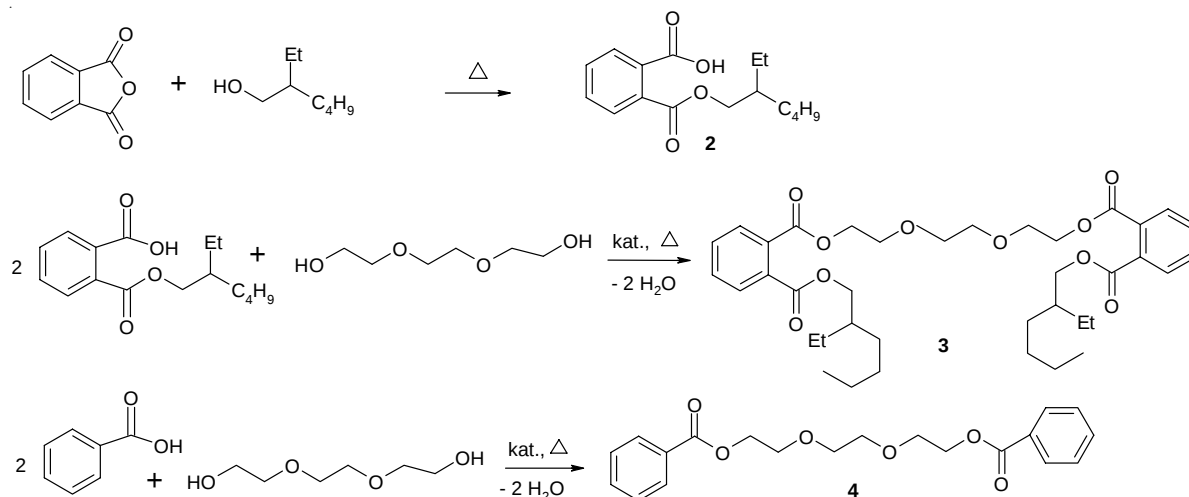


Схема 2

торый показал хорошие пластифицирующие свойства и высокую температуру вспышки 228 °С (схема 1).

Необходимо отметить, что применение в качестве реагента гликолей позволяет вовлечь в реакцию этерификации помимо фталевого ангидрида еще и бензойную кислоту, содержание которой в ГПФА может достигать 30%, что может придать дополнительные полезные свойства пластификатору. Как известно, дибензоаты гликолей используются в смеси с другими пластификаторами, повышая УФ- и термостабильность ПВХ композиций⁵.

Процесс состоит из двух стадий. Основные реакции и образующиеся продукты можно представить следующим образом (схема 2).

Первоначально ГПФА кипятят в течение 1 ч с КОРЭГ. На этом этапе образуется только моноэфир фталевой кислоты (**2**), тогда как содержащаяся в ГПФА бензойная кислота не вступает в реакцию.

На втором этапе в слегка охлажденную реакционную массу добавляют триэтиленгликоль (ТЭГ), катализатор $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, подсоединяют насадку Дина-Старка и доводят реакци-

онную массу до кипения. Выделяющуюся воду удаляют азеотропной перегонкой. Реакцию проводят до тех пор, пока не заканчивается образование азеотропа. В этих условиях в процесс этерификации вовлекается моноэфир фталевой кислоты **2** и бензойная кислота. Основными продуктами реакции являются сложные эфиры фталевой (**3**) и бензойной кислот (**4**). Состав полученной смеси идентифицировали по спектрам ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C , сравнивая со спектрами индивидуальных соединений **1** и **4**, синтезированных из чистых реагентов, а также используя симулированные в программе ACD спектры.

После обработки реакционной массы получается вязкая темная жидкость с температурой вспышки 208 °С и хорошими пластифицирующими свойствами. При нагревании при 150 °С смеси ПВХ : пластификатор в соотношении 1:1 получена пленка темного цвета с хорошими эластичными свойствами без видимых признаков выпотевания пластификатора.

Таким образом, одними из главных показателей для пластификаторов, используемых для переработки ПВХ, являются температура

вспышки и температура застывания. Чем выше температура вспышки, тем при более высокой температуре может перерабатываться полимерная композиция, и чем ниже температура застывания, тем лучше морозоустойчивость ПВХ пластификата. Проведенные исследования позволили получить смесевой пластификатор, включающий продукты этерификации как фталевого ангидрида, так и бензойной кислоты одноатомным спиртом — 2-этилгексано-лом, и двухатомными спиртами — ди- и три-этиленгликолем. Применение в качестве спиртового реагента кроме моноатомного спирта еще и гликолей позволило получить продукт с улучшенными технологическими характеристиками, в частности, с более высокой температурой вспышки за счет присутствия в молекуле двух фталатных фрагментов. Применение в качестве реагента гликолей позволило вовлечь в реакцию этерификации помимо фталевого ангидрида еще и бензойную кислоту, что, согласно исследованиям, приведенным в литературе ⁵, это должно повысить УФ- и термостабильность ПВХ композиций.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе «UR-20» и «Спекторд-М80» (в тонком слое). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре «Bruker-AM-300» с рабочей частотой 300 и 75 МГц соответственно, внутренний стандарт ТМС.

Методика получения смесового пластификатора. Смесь 150 г ГПФА с кислотным числом (к.ч.) 402 мг КОН/г и 150 г КОРБС кипятили в течение 1 ч. Затем реакционную

массу слегка охладили и добавили 2.3 г Ti(OBu)₄ (1.5% мас. от количества ГПФА) и 85.7 г ТЭГ (расчет количества ТЭГ проводили исходя из к.ч. реакционной массы). Подсоединили насадку Дина—Старка для отгонки воды и нагрели реакционную массу до кипения. Кипятили до тех пор, пока не прекратилось выделение воды. По окончании реакции отогнали непрореагировавшие соединения при 215–220 °С и давлении 8–10 мм рт.ст. В результате получили 319 г темной, достаточно вязкой жидкости. Соотношение **3:4** ≈ 3:1. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1718, 1728, 2872–2958. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.7–0.95 м, 1.15–1.37 м, 1.5–1.67 м, 1.9–2.0 м, 3.5 м, 3.61–3.72 м, 3.95–4.0 м, 4.05–4.15 м, 4.15–4.22 м, 4.3–4.4 м, 7.35–7.5 м, 7.6–7.7 м, 7.9–8.0 м. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 10.97; 13.73; 14.07; 22.99; 23.75; 28.92; 30.36; 38.73; 64.09; 64.70; 68.14; 68.97; 70.60; 71.77; 128.89; 128.97; 131.04; 131.97; 167.45; 167.65.

Этан-1,2-диилбис(окисэтан-2,1-диил)-дибензоат (4). Смесь бензойной кислоты 50 г (0.41 моля), триэтиленгликоля 31.5 г (0.21 моля), 35 мл о-ксилола, 0.73 г Ti(OBu)₄ (1.5% мас. от количества бензойной кислоты) кипятили с насадкой Дина—Старка до прекращения выделения воды (около 3 ч). Затем из реакционной массы отогнали непрореагировавшие соединения при давлении 5 мм рт.ст. и температуре 215–220 °С. Получили 106 г куба. Тпл. 43.5–49 °С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1274, 1720, 2872–2956. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 3.6 м; 3.7 м; 4.4 м; 7.4 м; 7.5 м; 8.0 м. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 64.16; 69.3; 70.69; 128.4; 129.1; 129.7; 133.07; 166.5.

Литература

1. Пат. 5534652 США Preparation of plasticizer esters from phthalic anhydride residue / Jones L. O., Daniels P. H., Krauskopf L. G., Rigopoulos K. R., Schlosberg R. H. // 1996.07.09
2. Пат. 2235716 РФ Способ получения пластификатора / Пантелеев Е. В. // Оpubл. 2004.10.09.
3. Давыдова О. В., Лакеев С. Н., Федорова А. А., Майданова И. О., Гимранова Г. Г. // Нефтегазовое дело.— 2012.— Т.10, №1.— С.165.
4. Лакеев С. Н., Утегалиев Б. М., Аглиуллин М. Р. /Материалы международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук».— Уфа: УГНТУ, 2010. Вып. 5.— С.196.
5. Гроссман Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ.— С-Пб: Научные основы и технологии, 2009.— 606 с.

References

1. Jones L.O., Daniels P.H., Krauskopf L.G., Rigopoulos K.R., Schlosberg R.H. *Preparation of plasticizer esters from phthalic anhydride residue*. Patent USA, no. 5534652, 1996.
2. Panteleev E.V. *Method for preparing plasticizer*. Patent RF, no.2235716, 2004.
3. Davydova O. V., Lakeev S. N., Fedorova A. A., Maidanova I. O., Gimranova G. G. *Neftegazovoe delo* [Oil and Gas Business]. 2012. V.10, no.1. P.165.
4. Lakeev S. N., Utegaliev B. M., Agliullin M. R. *Materialy mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Aktual'nye problemy tekhnicheskikh, estestvennykh i gumanitarnykh nauk»* [Proceedings of the international scientific conference «Actual problems of engineering, natural sciences and humanities»]. Ufa: USPTU Publ., 2010, Is. 5. P.196.
5. Grossman F. *Rukovodstvo po razrabotke kompozitsii na osnove PVKh* [Guide to the development of compositions based on PVC]. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2009. 606 p.