

С. Н. Лакеев (д.х.н., проф.)¹, О. В. Ишалина (к.т.н., доц.)¹, Е. С. Кочкина (магистрант)¹,
Р. З. Миннигулов (асп.)¹, С. С. Гатауллин (к.х.н., с.н.с.)², И. О. Майданова (к.х.н., с.н.с.)³

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ

¹ ФГБОУ ВО «Уфимский 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

² ООО «Инновационный центр «Химические технологии и оборудование»

450105, г. Уфа, а/я 142, ул. Гагарина 43/1-29; e-mail: chemteq@mail.ru

³ ООО «ХИМТЕХ-ИНЖИНИРИНГ»

450105, г. Уфа, ул. Путейская, 25; тел. (347) 2164135; e-mail: chemteq@mail.ru

S. N. Lakeev¹, O. V. Ishalina¹, E. S. Kochkina¹, R. Z. Minnigulov¹,
S. S. Gataullin², I. O. Maydanova³

INVESTIGATION OF INFLUENCE OF ULTRASOUND ON THE INTENSIFICATION OF REACTION OF ESTERIFICATION TEREPHTHALIC ACID BY 2-ETHYLHEXANOL

¹ Ufa State Petroleum Technological University

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

² LLC «Innovation Center «Chemical Technologies and Equipment»

43 / 1, Gagarina St., 450105, Ufa, Russia; e-mail: chemteq@mail.ru

³ LLC «KHIMTEKH-INZHINIRING»

25, Puteiskaya Str., 450105 Ufa, Russia; ph. (347) 2164135, e-mail: chemteq@mail.ru

Представлены результаты исследования влияния ультразвука на интенсификацию реакции этерификации терефталевой кислоты 2-этилгексанолам. Рассмотрено два варианта применения ультразвука: воздействие в течение всего процесса этерификации и только для предварительной обработки суспензии терефталевой кислоты в 2-этилгексанол. Установлено, что воздействие ультразвука позволяет сократить время реакции этерификации в 2 раза, причем можно ограничиться непродолжительной предварительной обработкой реакционной массы ультразвуком перед проведением реакции этерификации.

Ключевые слова: ди(2-этилгексил)терефталат; диоктилтерефталат; ДОТФ; пластификатор ПВХ; реакция этерификации; терефталевая кислота; ультразвук; 2-этилгексанолам.

Работа выполнена на средства Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере – государственной некоммерческой организации в форме федерального государственного бюджетного учреждения, образованной в соответствии с постановлением Правительства РФ от 3 февраля 1994 г. №65

Presents the results of the study of ultrasound influence on the intensification of the esterification reaction of terephthalic acid by 2-ethylhexanol. Two version use of ultrasound were considered: influence throughout the esterification process, and only for preliminary treatment of suspension of terephthalic acid in 2-ethylhexanol. It is established that application of ultrasound reduces the reaction time of esterification 2 times, and it is possible to confine a brief pre-treatment of the reaction mass by ultrasound prior to the esterification reaction.

Keys words: di-(2-ethylhexyl) terephthalate; dioctyl terephthalate; DOTP; 2-ethylhexanol; esterification reaction; plasticizer for PVC; terephthalic acid; ultrasound.

The work was carried out with the funds of the Foundation for the Promotion of Small Forms of Enterprises in the Scientific and Technical Sphere, a state-owned non-profit organization in the form of a federal state budget institution formed in accordance with Resolution No. 65 of the Government of the RF of 3 February 1994

Дата поступления 25.12.16

Ди(2-этилгексил)терефталат (торговое название диоктилтерефталат или ДОТФ) является эффективным пластификатором ПВХ. В последнее время его популярность и производство в мире растет, так как он является нетоксичным аналогом ди(2-этилгексил)фталата — основного и самого распространенного пластификатора ПВХ, известного под торговым названием диоктилфталат или ДОФ¹. Ранее авторами были разработаны технологии получения пластификатора ДОТФ на основе побочных продуктов производства — технической терефталевой кислоты обводненной и кубового остатка ректификации 2-этилгексанола^{2,3}, а также из терефталевой кислоты, выделенной из вторичного ПЭТФ⁴. Основным отличием синтеза терефталатов является то, что терефталевая кислота (ТФК) в отличие от фталевого ангидрида не растворяется в спирте, и поэтому процесс этерификации идет медленнее (8–12 ч). Это стимулирует проведение исследований и применение дополнительных устройств для интенсификации процесса и сокращения времени реакции. Например, в патентах^{5,6} для увеличения площади взаимодействия реагентов и сокращения времени реакции предлагается измельчение ТФК до размера частиц от 5 до 20 мкм и использование псевдооживленного (кипящего) слоя, создаваемого действием циркуляционного насоса в коническом реакторе. Еще одно направление ускорения реакции связано с использованием ионных жидкостей, которые работают и как катализаторы процесса, и как растворители ТФК^{7–9}. Во всех случаях применения ионных жидкостей удалось достичь высокой скорости реакции, уменьшения энергоемкости процесса, улучшения качества и цветности продукта, однако высокая стоимость ионных жидкостей и отсутствие их промышленного производства пока не позволяют использовать их широко. Известно также успешное применение микроволнового облучения для интенсификации процессов этерификации, позволяющее в несколько раз увеличить скорость реакции^{10–12}.

Задачей настоящего исследования являлось изучение влияния ультразвука на скорость реакции этерификации ТФК 2-этилгексанолам (схема 1) с целью интенсификации процесса.

Ультразвук успешно применяется в химической технологии в процессах смешения, диспергирования, растворения, флотации, эмульгирования, получения суспензий, экстракции, сорбции, фильтрации, сушки, полимеризации

и деполимеризации и т.д. Звуковые и ультразвуковые волны могут ускорять химические реакции за счет диспергирования твердых компонентов или катализаторов, предотвращения осаждения или коагуляции, интенсивного перемешивания и т.д.

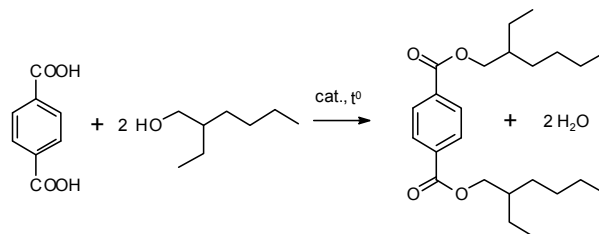


Схема 1

Ультразвуковое воздействие для интенсификации реакции этерификации ТФК 2-этилгексанолам в присутствии катализатора - тетраоктилтитаната (ТОТ) использовали в двух вариантах. В первом варианте ультразвуком воздействовали в течение всего процесса этерификации. Во втором варианте ультразвук использовали для предварительной обработки суспензии ТФК в 2-этилгексаноле, далее проводили реакцию в классическом ее исполнении. Для контроля была также проведена реакция с теми же количествами ТФК, 2-этилгексанола и ТОТ без ультразвука в стандартном режиме. Ход реакции во всех вариантах контролировали по количеству выделяемой реакционной воды в насадке Дина-Старка (табл. 1).

Необходимо отметить, что в случаях использования ультразвука реакция шла бурно и интенсивно до достижения объема воды в насадке, равного 9.4 мл в противовес реакции без применения ультразвука, когда последние несколько часов скорость этерификации значительно замедлялась. Как видно из данных табл. 1, применение ультразвука позволяет сократить время реакции этерификации практически в 2 раза.

Таблица 1

Этерификация ТФК 2-этилгексанолам в присутствии и в отсутствии воздействия ультразвука

Время реакции, ч	Количество выделившейся воды, мл		
	Вариант 1	Вариант 2	Контрольный вариант
1	4.5	4.5	3.8
2	2.8	2.9	2.8
3	2.1	2.0	2.0
4	-	-	0.2
5	-	-	0.15
Всего	9.4	9.4	8.95

Таким образом, анализ полученных данных позволяет сделать вывод об эффективном воздействии ультразвука на скорость и интенсификацию реакции этерификации ТФК 2-этилгексанолам, причем можно ограничиться непродолжительной предварительной обработкой реакционной массы ультразвуком перед проведением реакции этерификации. Необходимо отметить, что лабораторные опыты с увеличенной загрузкой ингредиентов показали важность определения эффективной мощности ультразвукового аппарата в случае его использования в промышленном масштабе, так как при недостаточной мощности эффект от воздействия ультразвука незначителен.

Для продолжения исследований влияния ультразвука на этерификацию технической ТФК и возможности использования ультразвука в технологической линии при масштабировании процесса был сделан обзор рынка производителей ультразвуковых установок и выбрана российская инновационная инженеринговая компания ЗАО «АТЛАНТ», которая занимается разработкой и реализацией производственных инновационных проектов на основе внедрения уникального запатентованного оборудования: ультразвуковой кавитационной установки «Молот» проточного типа в технологические линии предприятий различного профиля. Принцип действия установки «Молот» основан на воздействии ультразвуком и возникновении кавитации внутри реактора в непрерывном потоке обрабатываемого материала в жидкой среде. С помощью ультразвуковой установки «Молот» становится доступным измельчение материалов различной степени твердости до наноразмерного уровня. Конструкционные особенности установки позволяют скорректировать настройки мощности и скорость потока жидкости под параметры, задаваемые конечным потребителем. Установка проста в монтаже и эксплуатации, экологически безопасна для окружающей среды, относится к энергосберегающим технологиям.

Экспериментальная часть

Исследование влияния ультразвука на процесс этерификации ТФК 2-этилгексанолам проводилось на лабораторном ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т. Основные его характеристики приведены в табл. 2. В исследованиях использовали товарные продукты: терефталевую кислоту по ТУ 2477-012-00209421-2003, 2-этилгексильный спирт по ГОСТ 26624-85 и

катализатор тетраоктилтитанат (ТОТ) по ТУ 2435-053-50284764-2012.

Таблица 2

Технические данные ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т

Характеристики	Значение
1. Номинальное напряжение питания от сети однофазного переменного тока частотой 50 Гц	220 В
2. Номинальная потребляемая электрическая мощность, Вт, не более	1000
3. Номинальная выходная электрическая мощность генератора в рабочем диапазоне частот на активной нагрузке, Вт	400
4. Регулировка выходной мощности	плавная
5. Номинальные рабочие частоты генератора и излучателей, кГц	22 и 44
6. Пределы плавного регулирования частоты генератора, кГц: - для частоты 22 кГц - для частоты 44 кГц	± 1.65 ± 1.65
7. Расход воды для охлаждения излучателей, л/мин, не менее	0.5

Описание эксперимента

Процесс этерификации проводили кипячением суспензии ТФК (43.5 г, 0.26 моль) в 2-этилгексаноле (91.4 г, 0.7 моль) в присутствии 0.61 г (0.0012 моль) катализатора ТОТ с одновременной отгонкой реакционной воды в виде азеотропа с 2-этилгексанолам в насадку Дина-Старка. Реакцию заканчивали после прекращения выделения воды.

Ультразвук использовали в двух вариантах. В первом варианте ультразвуком воздействовали в течение всего процесса этерификации, для чего шток диспергатора поместили в колбу таким образом, чтобы его конец был у самого дна колбы (не более 1 см от дна), но не касался его. Использовали ультразвук с частотой 22 кГц. Кавитационное поле, создаваемое ультразвуком, интенсивно перемешивало гетерогенную смесь внутри колбы, разогревая ее содержимое до 80–90 °С. Реакционную смесь нагревали дополнительно до кипения с помощью колбонагревателя. Выделение реакционной воды началось через 20 мин после начала кипения и через 3 ч процесс выделения воды завершился. Всего в ходе реакции выделилось 9.4 мл воды (из 9.42 мл теоретических), причем наибольшее количество выделилось за первый час проведения этерификации.

В результате получили прозрачный раствор с кислотным числом 0.42 мг КОН/г. Ультразвуковой аппарат во время реакции дважды отключали на 20 мин во избежание его

перегрева. После вакуумной отгонки растворителя куб отфильтровали на фильтре Шотта через слой силикагеля, добавили 7.4 мл 5%-го раствора бикарбоната натрия, прокипятили при 90–100 °С в течение 30 мин. Далее раствор обработали острым паром и после фильтрации получили бесцветный прозрачный пластификатор ДОТФ с кислотным числом 0.05 мг КОН/г и температурой вспышки 221 °С.

Во втором варианте ультразвук с частотой 22 кГц использовали для предварительной обработки суспензии ТФК в 2-этилгексаноле в колбе в течение 22-х мин. Под действием ультразвука смесь разогрелась до 80–90 °С. Далее проводили реакцию в классическом ее исполнении, перенесли реакционную массу в лабораторную установку для этерификации, добавив 0.6 г катализатора ТОТ, включив перемешивание и нагрев. После начала кипения до начала выделения азеотропа с водой в насадке про-

шло 15 мин. Процесс этерификации прошел за 2 ч 45 мин, выделилось 9.4 мл воды (табл. 1). Получили прозрачный гомогенный раствор с кислотным числом 0.53 мг КОН/г. После очистки получили ДОТФ в виде прозрачной светлой жидкости с кислотным числом 0.06 мг КОН/г и температурой вспышки 221 °С.

Для контроля была также проведена реакция с теми же количествами ТФК, 2-этилгексанола и ТОТ без ультразвука в стандартном режиме. После начала кипячения до начала выделения азеотропа с водой в насадке прошло 20 мин, но реакция шла с меньшей скоростью и за 5 ч выделилось 8.95 мл воды (табл. 1). В результате получили гомогенный раствор с кислотным числом 0.33 мг КОН/г. После очистки получили ДОТФ в виде прозрачной светлой жидкости с температурой вспышки 220 °С и кислотным числом 0.06 мг КОН/г.

Литература

1. Lakeev S.N., Mullakhmetov R.F., Davydova O.V., Maydanova I.O. Ester plasticizers for polyvinyl chloride // *Russian Journal of Applied Chemistry*.— 2016.— V.89, Is.1.— P.1-15. DOI: 10.1134/S1070427216010018
2. Пат. 2404156 РФ Пластификатор для поливинилхлоридных композиций / Лакеев С.Н., Карчевский С.Г. // Опубликовано. 20.11.2010.
3. Давыдова О.В., Лакеев С.Н., Калимгулова А.М., Ахтямова Р.Р., Майданова И.О., Карчевский С.Г. Исследование применения технической терефталевой кислоты обводненной (ТТФК) в процессе получения пластификатора диоктилтерефталата (ДОТФ) // *Баш. хим. ж.*— 2013.— Т.20, №4.— С.95-97.
4. Давыдова О.В., Лакеев С.Н., Майданова И.О., Карчевский С.Г., Ахтямова Р.Р., Калимгулова А.М. Получение пластификатора диоктилтерефталата на основе вторичного полиэтилентерефталата // *Промышленное производство и использование эластомеров.*— 2013.— №4.— С.44-47.
5. Pat. CN 103242164 Continuous preparation process for environment-friendly plasticizer and device used in process / Jiang Jianchun, Li Ke, Chen Jie, Xu Yu, Xu Junming, Chen Shuigan // 2013.
6. Pat. CN 103435488 Process for producing environment-friendly plasticizer employing conical fluidized bed and device thereof / Jiang Jian-Chun, Xu Yu, Xu Bin, Ying Hao, Dai Wei-Di, Huang Yong, Chen Shui-Gen, Gao Yi-Wei, Li Ke, Xu Jun-Ming // 2013.
7. Pat. CN 102001948 Method for synthesizing dioctyl terephthalate through esterification / Sun Yafei, Zuo You, Zhang Xiaoling, Fang Guoyang, Li Li, Lin Wenjun, Lin Jinjing, Jin Chunying, Qian Cheng, Chen Ying // 2010.

References

1. Lakeev S.N., Mullakhmetov R.F., Davydova O.V., Maydanova I.O. [Ester plasticizers for polyvinyl chloride]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol.89, is.1, pp.1-15. DOI: 10.1134/S1070427216010018
2. Lakeev S.N., Karchevskij S.G. *Plastifikator dlya polivinilkhlorigidnykh kompozitsii* [Plasticizer for polyvinyl chloride compositions] Patent RF, no. 2404156, 2010.
3. Davydova O.V., Lakeev S.N., Kalimgulova A.M., Akhtyamova R.R., Maidanova I.O., Karchevskii S.G. *Issledovanie primeneniya kisloty tereftalevoi tekhnicheskoi obvodnennoi (TTFK) v protsesse polucheniya plastifikatora dioktiltereftalata (DOTF)* [Investigation of technical terephthalic acid water-flooded (TTFK) use in dioctylterephthalate (DOTF) plasticizer production]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2013, vol.20, no.4, pp. 95-97.
4. Davydova O.V., Lakeev S.N., Maydanova I.O., Karchevskiy S.G., Akhtyamova R.R., Kalimgulova A.M. *Polucheniye plastifikatora dioktiltereftalata na osnove vtorichnogo polietilentereftalata* [Receiving plasticiser dioctylterephthalate (DOTP) on the basis of secondary polyethyleneterephthalate summary] *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov* [Industrial production and use elastomers], 2013, no.4, pp.44-47.
5. Jiang Jianchun, Li Ke, Chen Jie, Xu Yu, Xu Junming, Chen Shuigan. [Continuous preparation process for environment-friendly plasticizer and device used in process]. Pat. CN, no.103242164, 2013.
6. Jiang Jian-Chun, Xu Yu, Xu Bin, Ying Hao, Dai Wei-Di, Huang Yong, Chen Shui-Gen, Gao Yi-Wei, Li Ke, Xu Jun-Ming. [Process for producing environment-friendly plasticizer employing conical fluidized bed and device thereof]. Pat. CN, no.103435488, 2013.

8. Pat. CN 102329233 Method for catalytically synthesizing diisooctyl terephthalate under action of ionic liquid / Zhang Xiaoling, Fang Guoyang, Li Hanjiang, Li Li, Yang Hongfei, Lin Wenjun, Lin Jinqing, Wang Congcong, Luo Fengfei, Jin Chunying // 2011.
9. Pat. CN 102824929 Preparation method of dioctyl terephthalate and used catalyst / Wu Zhipeng // 2014.
10. Yuan P., Xiangfeng G., Lihua J. Synthesis of diethylene glycol dibenzoate under microwave irradiation // *Speciality Petrochemicals*.— 2009.— V. 6.— P.014.
11. Zhang L. F., Liu X., Wang S. Study on the Synthesis of Triisoamyl Citrate with Microwave Irradiation Heating Method // *Chem. Bioengin.*— 2007.— V. 6.— P.007.
12. Liu X., Zeng Y. Synthesis of Plasticizer Trioctyl Citrate Catalyzed under Microwave Irradiation // *Guangzhou Chem. Ind.*— 2011.— V. 4.— P.030.
7. Sun Yafei, Zuo You, Zhang Xiaoling, Fang Guoyang, Li Li, Lin Wenjun, Lin Jinqing, Jin Chunying, Qian Cheng, Chen Ying [Method for synthesizing dioctyl terephthalate through esterification]. Pat. CN, no.102001948, 2010.
8. Zhang Xiaoling, Fang Guoyang, Li Hanjiang, Li Li, Yang Hongfei, Lin Wenjun, Lin Jinqing, Wang Congcong, Luo Fengfei, Jin Chunying [Method for catalytically synthesizing diisooctyl terephthalate under action of ionic liquid]. Pat. CN, no.102329233, 2011.
9. Wu Zhipeng. Preparation method of dioctyl terephthalate and used catalyst. Pat. CN, no.102824929, 2014.
10. Yuan P., Xiangfeng G., Lihua J. [Synthesis of diethylene glycol dibenzoate under microwave irradiation]. *Speciality Petrochemicals*, 2009, vol.6, p.014.
11. Zhang L. F., Liu X., Wang S. [Study on the Synthesis of Triisoamyl Citrate with Microwave Irradiation Heating Method]. *Chem. Bioengin.*, 2007, vol.6, p.007.
12. Liu X. Zeng Y. [Synthesis of Plasticizer Trioctyl Citrate Catalyzed under Microwave Irradiation]. *Guangzhou Chem. Ind.*, 2011, vol.4, p.030.