

УДК 628.4.038, 61.744.24

Л. Ю. Степанова, Я. М. Абдрашитов, А. В. Зиганшина,  
Н. Р. Файзуллина, А. Н. Иванов

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛА ИЗ ТЯЖЕЛЫХ ПРОДУКТОВ РЕКТИФИКАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА ПЛАСТИФИКАТОРА ДИОКТИЛТЕРЕФТАЛАТА

Ключевые слова: пластификатор, диоктилтерефталат, 2-этилгексанол, ректификация, очистка.

*Проведены исследования по использованию тяжелых продуктов ректификации производства 2-этилгексанола с целью выделения и очистки данного спирта для синтеза диоктилтерефталата. Извлечение производилось с применением вакуумной и азеотропной перегонки с получением фракций, содержащих до 90% 2-этилгексанола. Полученный продукт очистки был испытан в качестве сырья процесса этерификации с терефталевой кислотой в присутствии различных каталитических систем. Проанализированы свойства синтезированного пластификатора – диоктилтерефталата.*

Key words: plasticizer, dioctyl terephthalate, 2-ethylhexanol, distillation, purification.

*Conducted research on the use of heavy products of the distillation of 2-ethylhexanol production with the purpose of isolation and purification of this alcohol for the synthesis of dioctyl terephthalate. The extraction was carried out using the vacuum and azeotropic distillations with obtaining fractions containing 90% of 2-ethylhexanol. The obtained purification product was tested as a raw material of the process of esterification of terephthalic acid in the presence of different catalytic systems. Analyzed properties of the synthesized plasticizer dioctyl terephthalate.*

### Введение

Диоктилтерефталат (ДОТФ) является пластификатором для различных полимерных материалов, обладающим высокими пластифицирующими способностями. Основной объем производимого в мире ДОТФ идёт на пластификацию поливинилхлорида (ПВХ).

Диоктилтерефталат служит заменой так называемым фталатным пластификаторам, в основе которых лежит молекула ортофталевой кислоты. Наиболее широко распространенным представителем данного класса пластификаторов является диоктилфталат (ДОФ). Относительно доступное сырьё и лёгкость проведения процесса послужили условием его активного применения для пластификации полимеров. Однако диоктилфталат является высокотоксичным пластификатором из-за постепенного выделения данного соединения из полимера вследствие летучести и относится к 2-му классу опасности. В связи с этим происходит постепенный отказ от ДОФ в пользу других более безопасных и не менее эффективных пластифицирующих добавок [1].

Диоктилтерефталат относится к 4-му классу опасности – малоопасным соединениям, в связи с чем переход на данный пластификатор позволяет повысить безопасность применения полимеров с его использованием, снизить вредное экологическое воздействие при его производстве, создавать полимерные материалы, удовлетворяющие гигиеническим требованиям [2]. Изделия, полученные с помощью диоктилтерефталата, становятся более прочными и износостойкими из-за малолетучести продукта [3]. Также пластифицируемый с его помощью материал обладает повышенной морозостойкостью, а сам пластификатор – низкой вязкостью [4].

Однако процесс синтеза ДОТФ идёт в более жёстких условиях, нежели процесс синтеза ДОФ. Реакция получения диоктилтерефталата проводится

при более высоких температурах – свыше 180°C с применением специально подобранных катализаторов и протекает дольше по времени. Приведенные факторы не позволяют практически осуществить синтез как непрерывный процесс: необходимо выполнять операции загрузки исходных реагентов (терефталевой кислоты и 2-этилгексанола), прогрева реакционной смеси до необходимой температуры, добавление катализатора, проведение синтеза, охлаждение полученного продукта и его выгрузку. Всё это приводит к удорожанию производства данного пластификатора. Более высокая себестоимость диоктилтерефталата ограничивает его применение и тормозит процесс замены других более токсичных пластификаторов.

Снизить затраты на производство диоктилтерефталата возможно путём перехода от химически чистых исходных соединений к сырью, получаемому на основе отходов различных химических производств [5, 6]. В частности, изучается вопрос об использовании вместо чистого 2-этилгексанола фракций с его содержанием. К содержащим 2-этилгексанол фракциям относятся тяжелые продукты ректификации 2-этилгексанола и тяжелые продукты ректификации бутиловых спиртов [7, 8].

### Экспериментальная часть

В лабораторных условиях были проведены исследования по замене чистого спирта на фракцию 2-этилгексанола, полученного из тяжелого продукта его ректификации, изучены аспекты проведения синтеза и характеристики получаемого пластификатора. Также планируется проведение аналогичных исследований с применением тяжелых продуктов ректификации бутиловых спиртов.

Тяжелые продукты ректификации 2-этилгексанола являются побочными в производстве чистого спирта и представляют собой

многокомпонентную смесь от светло-желтого до коричневого цвета с переменным составом [9]. Достаточно высокая массовая доля приходится на чистый 2-этилгексанол, концентрация которого варьируется в пределах от 30 до 65 % [10]. Также наблюдается относительно высокое содержание ди(2-этилгексилового) эфира. Данное соединение способно оказывать негативное влияние на свойства пластификатора, снижая его технические и эксплуатационные характеристики. Однако в результате проведения гидролиза эфира будет выделено дополнительное количество 2-этилгексанола. Таким образом, с применением соответствующей обработки из тяжелых продуктов ректификации 2-этилгексанола возможно получить фракцию с содержанием до 70–80 % чистого спирта.

Для проведения серии исследований был использован тяжелый продукт ректификации 2-этилгексанола производства ООО «Газпром нефтехим Салават», который находит свое применение как растворитель [10]. Согласно данным, полученным в заводской лаборатории, предоставленная партия кубового остатка при 20 °С обладает плотностью 866 кг/м<sup>3</sup> (плотность тяжелых продуктов ректификации в целом варьируется в пределах 840–900 кг/м<sup>3</sup>). Кроме того, для данной фракции были выявлены температуры начала и конца перегонки, которые равны 182 и 331 °С соответственно. Массовая доля 2-этилгексанола составила порядка 35 %, при этом содержание влаги обнаружено не было.

Дополнительно, были проведены анализы на хроматографе «Кристаллюкс-4000» с использованием изопропилового спирта в качестве метки и без метки. Содержание 2-этилгексанола

составило 29,10 % и 54,97 % соответственно. Исходя из результатов материального баланса последующих опытов, использование метки дает наиболее приближенное к действительному значение.

Повышение концентрации спирта возможно с применением широкого спектра физических и физико-химических методов, из которых наибольший интерес с точки зрения простоты технологического оформления и затрат представляют процессы вакуумной и азеотропной перегонки.

Вакуумная перегонка тяжелых продуктов ректификации 2-этилгексанола проводилась с применением водоструйного насоса, который поддерживал давление в пределах 0,026–0,038 кгс/см<sup>2</sup>. При этом температура кипения смеси составляла порядка 82 °С. Первая фракция 2-этилгексанола идет с концентрацией около 81,97±1,16 % масс., а вторая фракция содержит уже спирт в пределах 65,85±3,64 % масс. Далее вторая фракция направлялась на азеотропную перегонку для повышения концентрации выше 70 %. Это обусловлено тем, что при указанном содержании 2-этилгексанола в сырье не наблюдается снижение скорости реакции и отсутствует ухудшение качества получаемого пластификатора. При этом загрузка компонентов производится в пересчете на содержание спирта в полученной после перегонки фракции.

Был рассчитан материальный баланс вакуумной перегонки тяжелых продуктов ректификации 2-этилгексанола при вышеуказанных условиях. Данные приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Материальный баланс вакуумной перегонки тяжелых продуктов ректификации 2-этилгексанола**

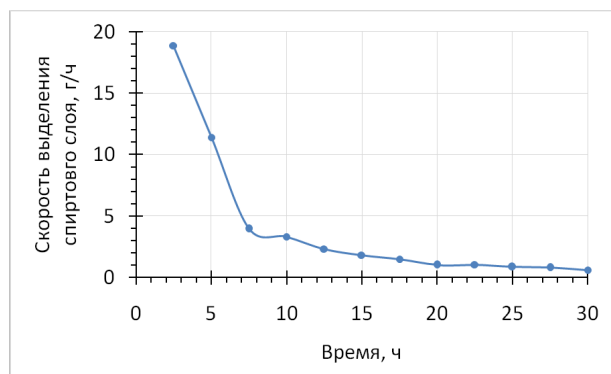
Приход			Расход		
Состав	Масса, кг	Содержание, %	Состав	Масса, кг	Содержание, %
2-этилгексанол	350,000	35,00	I фракция		
тяжелая фракция	650,000	65,00	2-этилгексанол	243,277	81,70
			тяжелая фракция	54,492	18,30
			ИТОГО	297,769	100,00
			II фракция		
			2-этилгексанол	68,568	65,85
			тяжелая фракция	35,560	34,15
			Кубовые остатки		
			2-этилгексанол	31,618	5,34
			тяжелая фракция	559,949	94,66
			Потери		
			2-этилгексанол	6,537	100,00
ИТОГО	1000,000	100,00	ИТОГО	1000,000	100,00

Азеотропная перегонка основана на свойстве 2-этилгексанола образовывать азеотроп – нераздельно кипящую жидкую смесь вместе с водой. При этом содержание влаги в таком азеотропе составляет 2,6 % масс. Перегонка тяжелых остатков ректификации 2-этилгексанола с водой осуществляется при

температурах 100 °С внизу колонны и 99 °С вверху колонны.

Для выявления временной зависимости азеотропной перегонки было взято 282,2 г. тяжелых продуктов ректификации 2-этилгексанола и столько же воды. Сбор фракций производился через каждые

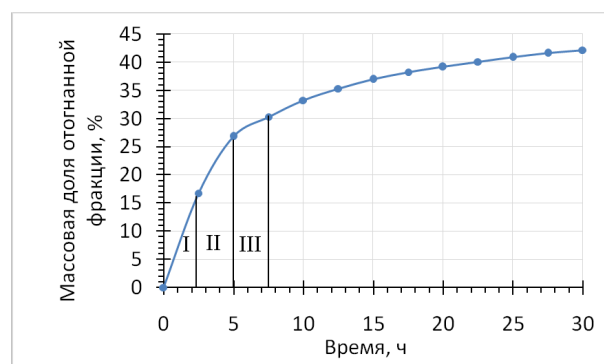
2,5 часа. В ходе перегонки дистиллят представлял собой два отдельных слоя воды и 2-этилгексанолсодержащей фракции. Общее время перегонки составило 30 часов. За это время удалось выделить 117,8 г. фракции 2-этилгексанола. Скорость выделения спиртового слоя дистиллята представлена на рисунке 1.



**Рис. 1 – График скорости выделения фракции 2-этилгексанола при азеотропной перегонке, г/ч**

В ходе азеотропной перегонки удастся выделить до 3-х фракций с достаточным содержанием спирта. Среднее значение концентрации 2-этилгексанола при этом составляет около 72,49 % масс. Последующие фракции требуют длительного времени перегонки и содержат недостаточное количество 2-этилгексанола. Временная

зависимость доли отгона из исходной смеси с обозначением отдельных фракций представлена на рисунке 2.



**Рис. 2 – График массовой доли отогнанной фракции при азеотропной перегонке в %**

Был рассчитан материальный баланс получения 2-этилгексанола ректификацией в присутствии воды в соотношении тяжелый остаток ректификации 2-этилгексанола : вода = 1 : 1. Орошение ректификационной колонны осуществляется водой, которая отгоняется из куба колонны и в виде флегмы участвует в рецикле.

Дисбаланс воды (потери при азеотропной перегонке) восполняется из системы. Данные приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Материальный баланс азеотропной перегонки тяжелых продуктов ректификации 2-этилгексанола**

Приход			Расход		
Состав	Масса, кг	Содержание, %	Состав	Масса, кг	Содержание, %
легкие продукты	0,200	0,02	Дистиллят		
2-этилгексанол	350,000	35,00	легкие продукты	0,200	0,05
тяжелая фракция	649,800	64,98	2-этилгексанол	311,707	72,49
			тяжелая фракция	118,093	27,46
			ИТОГО	430,000	100,00
			Тяжелая фракция (кубовые остатки)		
			легкие продукты	сл.	сл.
			2-этилгексанол	38,293	6,72
			тяжелая фракция	531,707	93,28
			ИТОГО	570,000	100,00
ИТОГО	1000,000	100,00	ИТОГО	1000,000	100,00

### Обсуждение результатов

Применение вышеописанных методов выделения 2-этилгексанола характеризуется близкими значениями доли отгона – порядка 43 % масс. для азеотропной перегонки и 40,19 % масс. для вакуумной. При этом возможно не только использование данных методик в отдельности, но и последовательная обработка тяжелых продуктов ректификации 2-этилгексанола в частности, проведение первоначально азеотропной перегонки, а после – вакуумной, которая будет дополнительно снижать долю влаги в отгоне, тем самым, исключая стадию сушки выделенного спирта.

В ходе проведения вакуумной и азеотропной перегонки удастся извлечь из тяжелых продуктов ректификации 89,10 и 89,06 % 2-этилгексанола соответственно. Тяжелые остатки перегонки, содержащие менее 6 % спирта, в свою очередь являются ценными продуктами и могут быть использованы в промышленности в качестве средства для обеспыливания угля и других сыпучих материалов, а также как исходное сырье для нефтехимического и тяжелого органического синтеза.

На основе выделенных фракций 2-этилгексанола был получен конечный продукт синтеза – диоктилтерефталат, который подвергли лабораторным испытаниям.

Образцы полученного пластификатора, обладают кислотным числом 0,045 мг КОН/г, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 8728-88, в котором для ближайшего аналога – диоктилфталата, установлен предел кислотного числа не более 0,100 мг КОН/г. Число омыления равно 263,0 мг КОН/г (теоретическое расчетное значение числа омыления для диоктилтерефталата составляет 286,8 мг КОН/г).

Таким образом, было выявлено, что тяжелые продукты ректификации 2-этилгексанола, являющиеся отходом производства ООО «Газпром нефтехим Салават», можно использовать для получения пластификатора диоктилтерефталата. Была выработана методика максимального извлечения 2-этилгексанола из данного сырья с выходом до 90 %. Полученная фракция является пригодным сырьем для синтеза пластификатора. Кроме того, тяжелые остатки перегонки в свою очередь являются ценными продуктами, находящими свое применение в различных отраслях промышленности.

### Литература

1. Д.И. Ягудина, И.Ф. Садретдинов, И.А. Султанбекова, А.С. Алябьев, Диизононил- и диизодецилфталаты - новые перспективные пластификаторы для отечественной промышленности, *Нефтегазовое дело*, **12**, 2, 113-132 (2014).
2. Б.П. Штаркман, *Пластификация поливинилхлорида*, Химия, Москва, 1975. 248 с.
3. С.Н. Лакеев, О.В. Давыдова, С.Г. Карчевский, И.О. Майданова, М.С. Лакеев, Пластификатор диоктилтерефталат из отходов производства ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» и ОАО «Полиэф», *Баш. Хим. Ж.*, **17**, 4, 85-87 (2010).
4. Р.С. Барштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский, *Пластификаторы для полимеров*, Химия, Москва, 1982. 200 с.
5. А.Н. Медведев, Е.Н. Черезова, Синтез пластификатора диоктилтерефталата на базе технических 2-этилгексанола и терефталевой кислоты, *Вестник технологического университета*, **18**, 15, 44-46 (2015).
6. С.В. Леванова, А.Б. Соколов, М.Г. Печатников, И.Л. Глазко, С.С. Сабитов, М.С. Сабитов, С.П. Коршунов, А.В. Канаев, А.С. Крижановский, В.И. Герасименко, Пластификатор для поливинилхлоридных композиций. Пат. RU 2171267 (1999).
7. Е.В. Пантелеев, Способ получения пластификатора. Пат. RU 2235716 (2003).
8. С.Н. Лакеев, С.Г. Карчевский, Пластификатор для поливинилхлоридных композиций. Пат. RU 2404156 (2010).
9. С.С. Никулин, В.С. Шеин, С.С. Злотский, М.И. Черкашин, Д.Л. Рахманкулов, *Отходы и побочные продукты нефтехимических производств - сырье для органического синтеза*, Химия, Москва, 1989. 240 с.
10. О.В. Давыдова, С.Н. Лакеев, Д.В. Батраков, И.О. Майданова, С.Г. Карчевский, Р.Р. Калмантаев, 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, *Баш. Хим. Ж.*, **21**, 2, 70-73 (2014).

© Л. Ю. Степанова, асп. каф. химии и химической технологии Стерлитамакского филиала Башкирского госуд. ун-та, larisa.stepanova@inbox.ru; Я. М. Абдрашитов, д.т.н., зав. каф. химии и химической технологии Стерлитамакского филиала Башкирского госуд. ун-та, abdrashitov.i.m@mail.ru; А. В. Зиганшина, асп. той же кафедры, lyna-1989@mail.ru; Н. Р. Файзуллина, к.п.н., доцент той же кафедры, nodira196@rambler.ru; А. Н. Иванов, магистрант той же кафедры.

© L. Yu. Stepanova, postgraduate student of the department of chemistry and chemical technology, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, larisa.stepanova@inbox.ru; Ya. M. Abdrashitov, doctor of Science, head of chair of chemistry and chemical technology, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, abdrashitov.i.m@mail.ru; A. V. Ziganshina, postgraduate student of the same department, lyna-1989@mail.ru; N. R. Fayzullina, candidate of pedagogical Sciences, associate Professor of the same department, nodira196@rambler.ru; A. N. Ivanov, graduate student of the same department.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ХИМИЯ

<i>Стародубец Е.Е., Петрова Т.П., Шапник А.М.</i> Электрохимическое окисление гидразина на модифицированном пленкой гексацианоферрата(II) меди(II) стеклоуглеродном электроде	5
<i>Горденчук А.Д., Елохов А.М., Кудряшова О.С.</i> Влияние ряда параметров на процесс кристаллизации формиата кальция	9
<i>Писцов М.Ф., Бурангулова Р.Н., Лаврова О.М., Литвинов И.А., Гусейнов Ф.И., Сайфутдинов А.М., Махов Е.А., Казаков А.Ю.</i> 3-Гидрокси-3-диэтоксиметилтиазолин[2.3-а]пиридиновый хлориды и их необычные превращения	13
<i>Соколова Е.В., Султанова Я.М., Ахметова Т.И.</i> Измерение массовой концентрации диметилформамида в сточных и природных водах методом хромато-масс-спектрометрии	17
<i>Спиридонов С.В., Русаев Н.Н., Морозов М.В., Айнуллоев Р.З.</i> Исследование методики восстановления нитрид кремниевых кантлевиров на основе химической очистки остря	21

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

<i>Хайруллина А.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Гисматуллина И.И.</i> Синтез прекурсоров алюмомагнетитовых оксидных систем методом анодного растворения алюминия в водных растворах в присутствии хлорид - ионов	24
<i>Васильев П.С., Рева Л.С., Рева С.Л., Голованчиков А.Б.</i> Экспериментальное исследование теплоотдачи при кипении капли жидкости на поверхности нагрева	28
<i>Горин Ю.А., Алибеков С.Я., Агизева М.А., Шарафутдинов Р.А., Маряшев А.В.</i> Оптимизация технологического процесса изготовления композиционных материалов на основе древесных отходов	34
<i>Готлиб Е.М., Хасанова А.Р., Садыкова Д.Ф., Ямалеева Е.С.</i> Активация поверхности волластонита для повышения эффективности его модифицирующего действия	37
<i>Анашкин И.П., Дьяконов С.Г., Дьяконов Г.С.</i> Теплофизические свойства веществ с межмолекулярным потенциалом Штокмайера. Часть 2. Коэффициенты вязкости и теплопроводности	39
<i>Волхонская Е.К., Жукова И.В., Валеев И.А.</i> Обеззараживание медицинских отходов классов Б и В сухожаровым методом в условиях лечебно-профилактических учреждений	42
<i>Анашкин И.П., Клинов А.В., Анашкина А.В.</i> Температурная зависимость коэффициентов диффузии Леннарда-Джонсовских флюидов в твердофазной мембране	48
<i>Садыкова Д.Ф., Готлиб Е.М., Ямалеева Е.С., Гараев И.Х.</i> Влияние хлорсодержащих дезинфицирующих средств на свойства ПВХ линолеума для медицинских учреждений	51
<i>Анашкин И.П., Клинов А.В., Минибаева Л.Р., Разинов А.И.</i> Молекулярно-динамическое моделирование процесса перапарации Леннарда-Джонсовской смеси	54
<i>Степанова Л.Ю., Абдрашитов Я.М., Зиганишина А.В., Файзуллина Н.Р., Иванов А.Н.</i> Извлечение 2-этилгексанола из тяжелых продуктов ректификации для синтеза пластификатора диоктилтерефталата	58
<i>Дали Чжан, Шарифуллин А.В., Шарифуллин В.Н.</i> Влияние добавки диметилкарбоната на основные эксплуатационные свойства дизельного топлива	62
<i>Шарафиев Д.Х., Сабитов М.Х.</i> Сравнение технологий производства полиэтилена низкой плотности	65

### ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

<i>Бесшапошников В.И., Микрюкова О.Н., Загоруйко М.В., Штейнле В.А.</i> Огнезащита смесовых тканей системой фосфоразотсодержащих замедлителей горения	69
<i>Валиуллина А.А., Антонова М.В., Антонова Е.В., Красина И.В.</i> Исследование возможности применения ультразвука для обработки синтетических тканей	73
<i>Нуруллина Г.Н., Тухватуллин Ф.Г., Головина Н.В.</i> Исследование капиллярности и стойкости к истиранию протирочных материалов	75

### ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ

<i>Кузичкин А.А., Губанов Н.Г.</i> Разработка комплекса программ для математического моделирования и оптимизации процесса каталитического риформинга	77
<i>Купцов А.И., Хайруллин Р.З., Богач В.В.</i> Обзор торговых стратегий в алгоритмическом трейдинге	84
<i>Муршед Ф.А., Нуриев Н.К.</i> Оптимизация системы поллинга с применением динамической схемы маршрутизации сервера	88