

ETHERIFICATION OF TECHNICAL TEREPHTHALIC ACID AND ALCOHOL FRACTION 2-ETHYLHEXANOL

Abdrashitov Ya.M.¹, Stepanova L.Yu.², Saitkulov A.R.³, Ivanov A.N.⁴
(Russian Federation) Email: Abdrashitov543@scientifictext.ru

¹Abdrashitov Yagafar Mukharyamovich – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department;

²Stepanova Larisa Iurevna – Laboratory Assistant,
RESEARCH AND INNOVATION LABORATORY OF APPLIED CHEMISTRY;

³Saitkulov Artur Radikovich – Master Student;

⁴Ivanov Aleksandr Nikolaevich – Master Student,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY
BASHKIR STATE UNIVERSITY (BRANCH),
STERLITAMAK

Abstract: the article describes the conditions for carrying out the process of synthesizing dioctyl terephthalate plasticizer by etherification of dried technical terephthalic acid and distillation products of 2-ethylhexanol are described in the article. The optimal molar ratio for loading the initial compounds was chosen, which is 1 : 4. Thus, the most optimal conditions for the synthesis of dioctyl terephthalate were found. The resulting plasticizer was tested in the compound of the NGP 30-32 cable plastic compound.

Keywords: plasticizer, dioctyl terephthalate, etherification, catalyst, terephthalic acid, 2-ethylhexanol.

ЭТЕРЕФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И СПИРТОВОЙ ФРАКЦИИ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛА

Абдрашитов Я.М.¹, Степанова Л.Ю.², Сaitкулов А.Р.³,
Иванов А.Н.⁴ (Российская Федерация)

¹Абдрашитов Ягафар Мухарьямович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой;

²Степанова Лариса Юрьевна – лаборант,
научно-исследовательская и инновационная лаборатория прикладной химии;

³Сaitкулов Артур Радикович – магистрант;

⁴Иванов Александр Николаевич – магистрант,
кафедра химии и химической технологии,
Башкирский государственный университет, (филиал)
г. Стерлитамак

Аннотация: в статье описаны условия проведения процесса синтеза пластификатора диоктилтерефталата путём этерификации осушенной технической терефталевой кислоты и отогнанной спиртовой фракции тяжелых продуктов ректификации 2-этилгексанола. Осуществлен подбор оптимального мольного соотношения для загрузки исходных соединений, которое составило 1 : 4. Таким образом, найдены наиболее оптимальные условия для осуществления синтеза диоктилтерефталата. Полученный пластификатор испытали в рецептуре кабельного пластика НПП 30-32.

Ключевые слова: пластификатор, диоктилтерефталат, этерификация, терефталевая кислота, 2-этилгексанол.

Поливинилхлорид (ПВХ) является хрупким полимером, и его переработка невозможна без применения пластификаторов. Почти 90% всех производимых в мире пластификаторов для пластмасс используется в производстве изделий из ПВХ, причем около 70% из них — это сложные эфиры фталевой кислоты, преимущественно диоктилфталат (ДОФ), а также диизононилфталат (ДИНФ) и динзодецилфталат (ДИДФ). В последнее время в связи с выявленной токсичностью ДОФ интенсивно исследуется возможность использования в качестве пластификаторов других соединений, в частности, сложных эфиров терефталевой кислоты (ТФК), которые имеют аналогичные фталатам пластифицирующие свойства, доступны, сравнимы по стоимости, но при этом не обладают токсичностью. Основным заменителем ДОФ является диоктилтерефталат (ДОТФ), производство которого в мире за последние 2-3 года значительно увеличилось.

Диоктилтерефталат (ДОТФ, DOTP) значительно безопаснее диоктилфталата (ДОФ), диизононилфталата (ДИНФ) и других сходных по строению пластификаторов [1]. В связи с этим ДОТФ применяется в качестве экологичного и безопасного заменителя других пластификаторов. Изделия, полученные с помощью диоктилтерефталата, становятся более прочными и износостойкими из-за малолетучести продукта. Также пластифицируемый с его помощью материал обладает повышенной

морозостойкостью, а сам пластификатор – низкой вязкостью [2-5]. Диоктилтерефталат образуется в ходе реакции этерификации терефталевой кислоты (ТФК) и 2-этилгексанола в присутствии катализатора (Рис. 1).

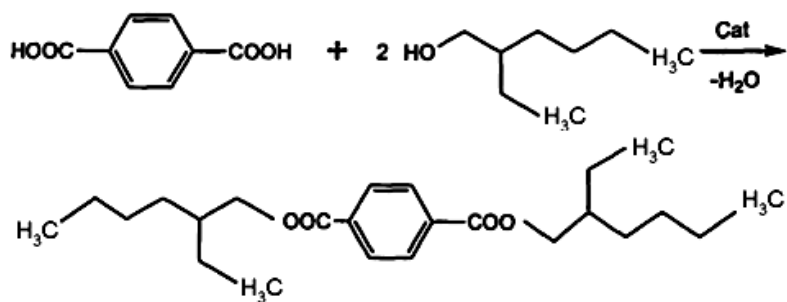


Рис. 1. Уравнение реакции синтеза ДОТФ из ТФК и 2-этилгексанола

Синтез идёт при нагревании. Реакция проходит при атмосферном давлении, температура реакционной смеси в ходе реакции поддерживается в пределах 185–195°C. С течением времени в результате снижения доли спирта в реакционной массе наблюдается увеличение температуры до 205–220°C вплоть до окончания реакции.

Использовали круглодонную трехгорлую колбу, снабженную ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником для возврата в систему непрореагировавшего спирта. Перемешивание реакционной смеси при помощи электрического привода с мешалкой. В ловушке Дина-Старка происходит улавливание воды, образующейся по уравнению реакции (Рис. 1). Выделение количества воды, соответствующего количеству по материальному балансу химической реакции, свидетельствует о завершении процесса (Рис. 2).

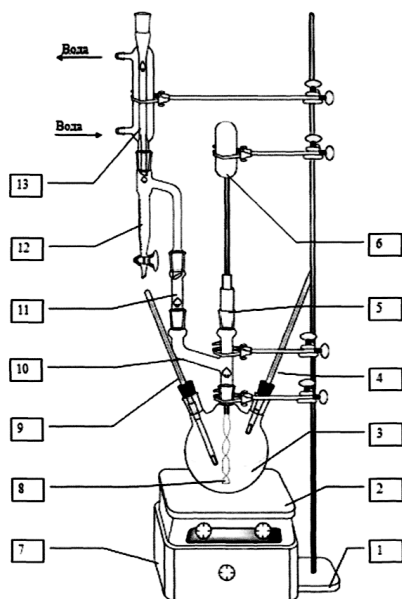


Рис. 2. Установка для синтеза сложных эфиров с мешалкой и дегидратации 2-этилгексанола: 1 – штатив, 2 – электроплитка, 3 – шлиф, 4 – термометр, 5 – гидрозатвор, 6 – электропривод для мешалки, 7 – столик, 8 – мешалка, 9 – термометр, 10 – переход с двумя параллельными горловинами, 11 – переход с одной горловиной, 12 – ловушка Дина-Старка, 13 – холодильник

Затем провели отгонку 2-этилгексанола из смеси диоктилтерефталата и непрореагировавших реагентов реакции этерификации.

В колбу 9 (рисунок 3) налили смесь диоктилтерефталата и непрореагировавших реагентов реакции этерификации, затем включили охлаждение холодильника, вакуумный насос, после чего подогрев масляной бани, отгон осуществляют до 210–220°C. Необходимо следить за тем чтобы абсолютный давление не превышало 10 мм рт. ст.

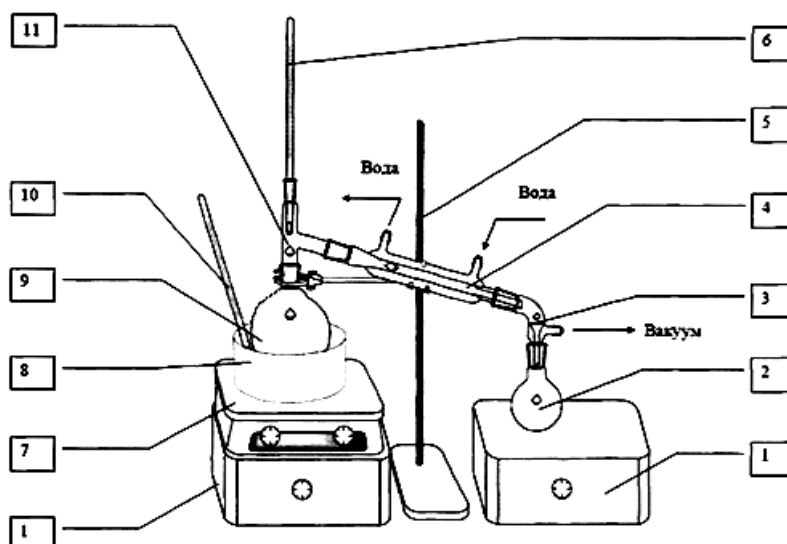


Рис. 3. Экспериментальная установка для отгонки растворителя: 1 – химический стол, 2 – круглодонная колба, 3- аллонж, изогнутый с отводом, 4 – холодильник, 5 – штатив, 6, 10 – термометры, 7 – электроплитка, 8 – масляная баня, 9 – круглодонная колба, 11 – насадка Вюрца

Основные характеристики готового ДОТФ, полученного при мольном соотношении 2-этилгексанола к терефталевой кислоте равном 4:1 и расходе катализатора 0,45% масс. на массу исходных соединений, в сравнении с характеристиками ДОФ из ГОСТ 8728-88, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительные характеристики пластификаторов ДОФ и ДОТФ

Наименование показателя	ДОФ (ГОСТ 8728)	Полученный пластификатор
Плотность при 20°C, г/см ³	0,982-0,986	0,987
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,1	0,5
Температура вспышки, °С, не менее	205	201
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,1	0,2
Число омыления, мг КОН/г	284-290	225

Провели испытания пластификатора ДОТФ в рецептуре кабельного пластика НПП 30-32. В таблице 2 приведены результаты испытаний кабельного пластика НПП 30-32, полученного по контрольной и опытной рецептуре.

Таблица 2. Результаты испытаний кабельного пластика НПП 30-32

Наименование показателя	Норма ТУ 2246-00379658004-08	Результаты анализов	
		ДОФ	ДОТФ
Прочность при разрыве, МПа, не менее	14	14,7	15,5
Относит, удлинение при разрыве, % не менее	250	276	251
Плотность, г/см ³ , не более	1,5	1,4945	1,4883
Температура хрупкости, °С, не выше	-30	-30	-25
Горючесть по КИ, % не менее	32	32	30,5
Термостабильность при 200°C, мин	Не нормир.	70	79
Показатель текучести расплава, (190°C, 10 кг), г/10 мин	Не нормир.	36	32,1

Из отчета об испытаниях пластификатора ДОТФ в рецептуре кабельного пластика НПП 30-32 следует:

- полученный пластикат соответствует установленным нормам ТУ;
- в сравнении с ДОФ испытанный образец пластификатора способствует повышению термостабильности;
- однако опытный образец пластика, полученный с ДОТФ, в сравнении с контрольным образцом, полученным с ДОФ, характеризуется меньшей температурой хрупкости.

1. *Даминев Р.Р., Нафикова Р.Ф., Исламутдинова А.А., Хамзин И.Р., Иванов А.Н.* Пластификатор для ПВХ композиций на основе кубового остатка ректификации 2 этилгексанола // Бутлеровские сообщения, 2015. Т. 43. № 7. С. 140-143.
2. *Иванов А.Н., Хамзин И.Р.* // Эффективность применения тефлонсодержащих смазок в промышленности / Автоматизация, энерго – и ресурсосбережение в промышленном производстве: сб. материалов I Междунар. науч.-техн. конф., 21 апр. 2016 г. Уфа, Нефтегазовое дело, 2016. С. 76-78.
3. *Уткина И.Ю., Шагарова Г.М., Иванов А.Н., Хамзин И.Р.* Вторичная переработка полистирола // Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения: сб. материалов Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. уч., 17-18 дек. 2015 г. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015. Т. 1. С. 467-468.
4. *Хамзин И.Р., Суркова Д.А., Рафикова А.Р.* Исследование применения побочных продуктов получения бутиловых спиртов в качестве пластификатора ПВХ // Актуальные проблемы науки и техники: материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых: в 3 т, 16-18 нояб. 2015 г. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015. Т. 2. С. 240-242.
5. Поливинилхлорид / под ред. Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс. Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. СПб. : Профессия, 2007. 728 с.
6. *Нафикова Р.Ф.* Металлсодержащие добавки полифункционального действия для поливинилхлоридных композиций // автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Казанский государственный технологический университет. Казань, 2009.