

УДК 544.473:66.095.132:66.063.72

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА СИНТЕЗ ДИОКТИЛТЕРЕФТАЛАТА

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

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», филиал в г. Стерлитамаке

E-mail: sanekclubstr@mail.ru

В статье описаны условия проведения процесса синтеза пластификатора диоктилтерефталата путём этерификации химически чистых терефталевой кислоты и 2-этилгексанола. Описано влияние различных каталитических систем на длительность процесса и выход продукта. В частности, было изучено проведение процесса с применением в качестве катализаторов стеарата цинка, тетраоктилтитаната и тетрабутоксититана. Дано сравнительное описание процесса с каждым катализатором. Было выявлено, что с применением тетрабутоксититана удастся снизить время ведения процесса и улучшить цветность получаемого пластификатора. Также осуществлен подбор оптимального мольного соотношения для загрузки исходных соединений, которое составило 1 : 4. Таким образом, найдены наиболее оптимальные условия для осуществления синтеза диоктилтерефталата.

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

THE INFLUENCE OF CATALYTIC SYSTEMS ON THE SYNTHESIS OF DIOCTYLPHTHALATE

Stepanova L.Yu., Abdrashitov Ya.M., Ziganshina A.V., Ivanov A.N.

The article describes the conditions for carrying out the process of synthesizing dioctyl terephthalate plasticizer by etherification of chemically pure terephthalic acid and 2-ethylhexanol. Describes the influence of different catalytic systems on the duration of the process and the yield of the product is described. In particular, the process was studied using zinc stearate, tetraoctyl titanate and tetrabutoxytitanium as catalysts. A comparative description of the process with each catalyst is given. It was found that with the use of tetrabutoxytitanium it is possible to reduce the time of the process and improve the color of the resulting plasticizer. Also, 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.

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

Диоктилтерефталат (ДОТФ, ДОТР) является пластификатором общего назначения. Данное соединение 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).

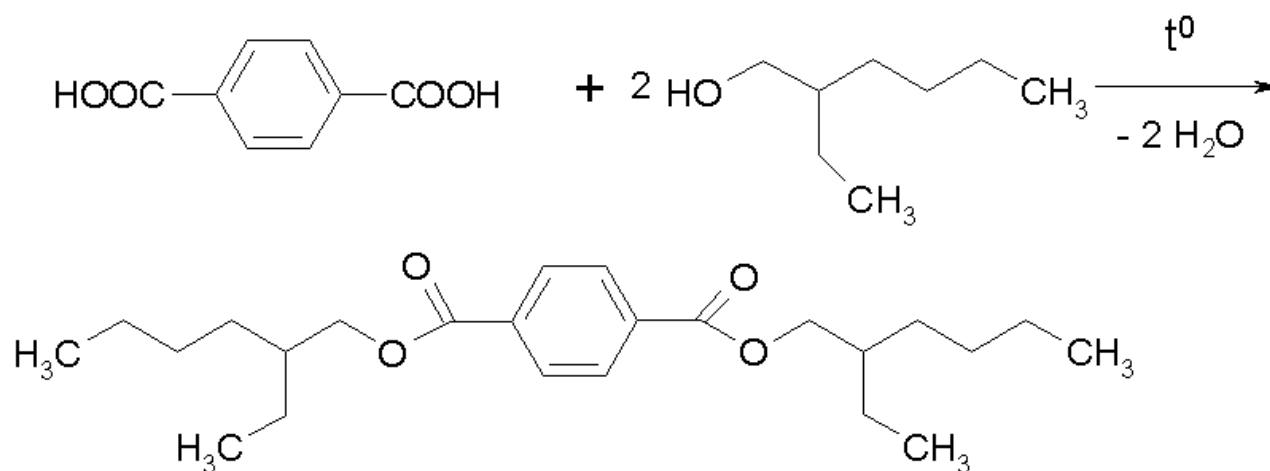


Рисунок 1. Реакция этерификации ТФК и 2-этилгексанола

Синтез идёт при нагревании. Температура реакционной смеси в ходе реакции поддерживается в пределах 188–192 °С в условиях кипения компонентов смеси при атмосферном давлении. С течением времени в результате снижения доли спирта в реакционной массе наблюдается увеличение температуры до 200-220 °С вплоть до окончания реакции.

Синтез осуществлялся в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной ловушкой Дина-Страка и обратным холодильником для возврата в систему непрореагировавшего спирта. Перемешивание реакционной смеси осуществляется за счет её интенсивного кипения, которое достигается применением кипелок. 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.

В качестве катализаторов испытывались различные катализаторы процесса этерификации: тетраоктилтитанат, тетрабутоксититан, стеарат цинка и пр. Поиск оптимальной каталитической системы, сочетающей доступность, относительную дешевизну, низкий расход, высокую активность и легкость удаления из продукта – отдельное направление исследовательской деятельности [6].

Были получены зависимости продолжительности ведения синтеза в зависимости от вида используемого катализатора и его расхода, а также от мольного соотношения исходных соединений.

В результате применения в качестве катализатора стеарата цинка была выявлена его низкая активность применительно к данному процессу. Реакции проводились с расходом стеарата цинка в количестве 4,25–7,5 % от массы реакционной смеси. В течение 8 часов ведения процесса доля выделявшейся воды составляла не более 20 % от теоретически рассчитанного количества. Далее поступление воды в ловушку Дина-Старка прекращалось и дальнейших признаков реакции не наблюдалось.

Использование тетраоктилтитаната (тетра-(2-этилгексил)титаната) обусловлено тем, что одним из продуктов его гидролиза является исходный спирт – 2-этилгексанол. Таким образом, теоретически, должно снижаться загрязнение синтезируемого продукта сторонними соединениями. Однако, как показали лабораторные исследования, тетраоктилтитанат как вещество с разветвленной углеродной цепью и высокой активностью, способно образовывать в условиях реакции окрашенные продукты, тем самым ухудшая цветность получаемого пластификатора.

В условиях ведения синтеза при мольном соотношении терефталевой кислоты к 2-этилгексанолу равном 1:4 и расходе катализатора 0,45–0,46% масс. на массу исходных соединений длительность реакции до её полного завершения составляет порядка 180 минут. Увеличение мольного соотношения спирта и ТФК позволяет сократить затраты и время на очистку готового продукта, так как в ходе реакции практически вся кислота оказывается вошедшей в реакцию. Кроме этого, увеличение содержания спирта в реакционной массе приводит к снижению ее температуры кипения ближе к температуре кипения чистого спирта. В результате этого температурный режим ведения процесса становится более «мягким», что снижает вероятность протекания побочных реакций. Однако, дальнейшее повышение доли 2-этилгексанола способно негативно повлиять на длительность процесса. Также, с увеличением доли спирта происходит значительный возврат непрореагировавшего 2-этилгексанола обратно в процесс для последующих синтезов. Проведенные анализы показали, что содержание непредельных соединений в пересчете на 2-этилгекс-1-ен возрастает с 0,008 % масс. до 0,141 % масс., то есть более чем в 15 раз. Данное явление обуславливается частичной дегидратацией спирта и приводит к ухудшению цветности пластификатора.

Замена катализатора тетраоктилтитаната на тетрабутоксититан при тех же условиях снижает время синтеза до 150 минут. Вместе с тем, образующийся при данных условиях после реакции ДОТФ значительно более прозрачный. Это свидетельствует о предпочтительности применения именно тетрабутоксититана в процессе синтеза диоктилтерефталата.

Таким образом, была выработана методика ведения процесса получения диоктилтерефталата из химически чистых компонентов.

Список литературы

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.
-