

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И ВОЗМОЖНЫХ ПУТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КУБОВОГО ОСТАТКА РЕКТИФИКАЦИИ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛА

УДК
66.063:66.062.516

RESEARCH OF THE CHEMICAL COMPOSITION AND POSSIBLE WAYS TO USING THE STILLAGE BOTTOMS OF RECTIFICATION 2-ETHYLHEXANOL

Проведено исследование кубового остатка ректификации 2-этилгексанола и определены три основных вещества, входящих в его состав – 2-этилгексанол, ди(2-этилгексил) эфир и не описанный ранее 2,4-диэтил-1,3-октандиол, содержание которого достигает 20-25%. Предложены возможные пути квалифицированной утилизации.

Research of the stillage bottoms of rectification 2-ethylhexanol was conducted and identified three main substances – 2-ethylhexanol, di(2-ethylhexyl)ether and not the previously described 2,4-diethyl-1,3-octandiol whose concentration can reach 20-25%. Possible ways of the qualified recycling are offered.

**С.Н. Лакеев, О.В. Давыдова,
Г.Г. Гимранова, А.А. Федорова,
С.Г. Карчевский, И.О. Майданова**
ФГБОУ ВПО Уфимский
государственный авиационный
технический университет,
ООО «Инновационный центр
«Химтэк»

**S.N. Lakeev, O.V. Davydova,
G.G. Gimranova, A.A. Fedorova,
S.G. Karchevskiy, I.O. Maydanova**
FSBEI Ufa state aviation
technical university,
Limited liability company
«Innovative Centre «Chemteq»

Ключевые слова: кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола, определение состава, 2,4-диэтил-1,3-октандиол, квалифицированная утилизация.

Key words: stillage bottoms of rectification 2-ethylhexanol, identification of chemical composition, 2,4-diethyl-1,3-octandiol, qualified recycling.

Переработка и использование отходов и побочных продуктов химических производств является актуальной задачей, как с экологической, так и экономической точек зрения. По мере развития производства количество и состав отходов изменяется, что связано с проведением процессов оптимизации существующих технологий: применение других более эффективных катализаторов, изменение температурного режима, увеличение селективности процесса и т.д. Кроме того, постоянно улучшается аналитическая база, позволяющая выделять и идентифицировать сложные смеси органических соеди-

нений. В связи с этим новое исследование уже известных отходов на современном этапе позволяет более точно определить их состав и, возможно, предложить более квалифицированные пути их утилизации.

Объектом исследований данной работы является многотоннажный побочный продукт производства пластификатора диоктилфталата (ДОФ) на ОАО «Газпром нефтехим Салават» - кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола (КОРЭГ). КОРЭГ образуется на стадии получения 2-этилгексанола **1** и представляет собой смесь **1** и более тяжелых продуктов реакции. Схема синтеза 2-этилгексанола **1** включает оксосинтез пропилена **2** с образованием масляного альдегида **3**, последующую альдольную конденсацию **3** в присутствии щелочи и получение альдоля **4**, который далее дегидратируется в 2-этилгексеналь **5**. Гидрирование **5** дает спирт **1** (рисунок 1):

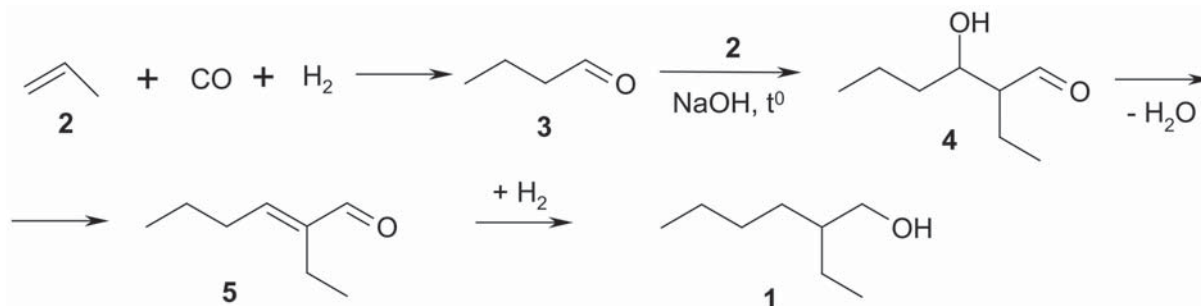


Рисунок 1. Схема синтеза 2-этилгексанола

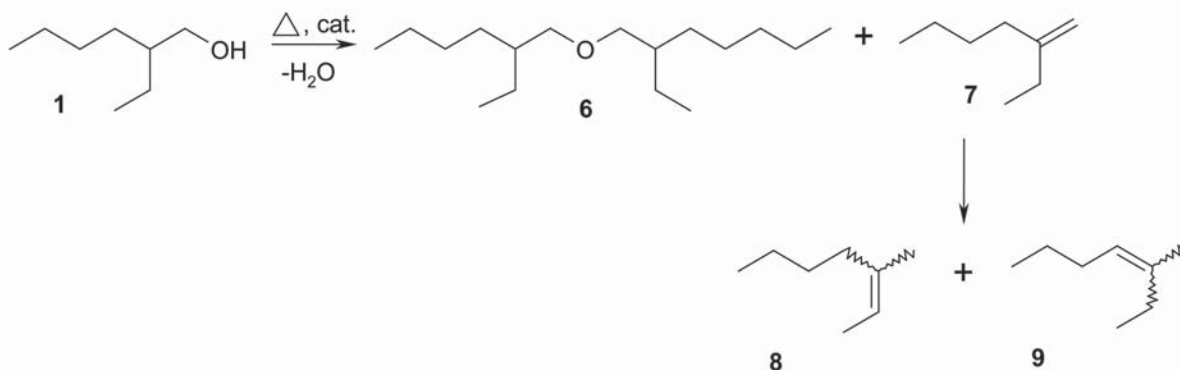


Рисунок 2. Образование побочных продуктов внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации 2-этилгексанола

В качестве сопутствующих продуктов образуются товарные спирты – бутанол и изобутанол, а также сложная смесь других соединений – спирты, сложные эфиры, альдегиды, ацетали, простые эфиры, олефины и т.д. [2, 3]. Состав побочных соединений производства 2-этилгексанола исследовался в работе [2] методом ГЖХ, однако из статьи не очень понятно, как эти вещества выделялись и идентифицировались, кроме того, не все побочные продукты были определены.

В настоящее время КОРЭГ на ОАО «Газпром нефтехим Салават» отгружается потребителям по ТУ 2421-120-05766575-2005 как тяжелый продукт ректификации 2-этилгексанола и в основном используется без дальнейшей переработки, например, как добавка к дизельному топливу или растворитель. КОРЭГ может применяться также в качестве спиртовой компоненты для синтеза сложных эфиров орто-фталевой и терефталевой кислот [3, 4]. Получаемые в результате аналоги диоктилфталата (ДОФ) и диоктилтерефталата (ДОТФ) могут использоваться как недорогие пластификаторы виниловых полимеров и каучуков. Однако нужно иметь в виду, что если спирты, входящие в состав КОРЭГ, могут вступать в реакцию этерификации, то имеющиеся в составе КОРЭГ олефины (продукты дегидратации части спиртов) или простые эфиры, например, ди(2-этилгексильный) эфир, являются балластом, ухудшающим эксплуатационные свойства получаемых пластификаторов.

Целью нашей работы являлось выделение и идентификация веществ, присутствующих в КОРЭГ в значительных количествах. Методом ГЖХ были исследованы несколько образцов КОРЭГ. Оказалось, что наряду с 2-этилгексаноном 1, количество которого колеблется от 30 до 65%, имеется еще один продукт, содержание которого в образцах КОРЭГ значительно – 20÷25%. Первоначально было предположено, что этот продукт является ди(2-этилгексильным) эфиром. Такое предположение было подкреплено тем, что на ОАО «Газпром нефтехим Салават» отгоняемый после получения ДОФ 2-этилгексанол смешивается с 2-этилгексаноном,

образующимся на стадии гидрирования 2-этилгексанола 5. Производство ДОФ на предприятии осуществляется сернокислотной этерификацией фталевого ангидрида. Под действием H_2SO_4 кроме целевого диоктилфталата возможно образование побочных продуктов внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации 2-этилгексанола – ди(2-этилгексильного)эфира 6 и изооктена 7, которые отгоняются под вакуумом из готового продукта вместе с избытком спирта. Действительно, при кипячении 2-этилгексанола в присутствии каталитического количества H_2SO_4 с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды, была получена смесь, анализ которой методом ГЖХ показал наличие олефина 7 (22%), непрореагировавшего спирта 1 (24%) и эфира 6 (54%) (рисунок 2).

Полученные соединения были выделены фракционной перегонкой и идентифицированы по спектрам ИК и ЯМР 1H и ^{13}C . Кроме того, были определены основные физические характеристики ди(2-этилгексильного) эфира 6: $t_{кип}$ 261°C, $t_{пл}$ минус 82°C, $t_{всп}$ 118°C, d_{20} 0,81 (источник литературы [5]: $t_{кип}$ 269,4°C, d_{20} 0,8121). Низкая температура плавления эфира 6 показывает, что он может служить добавкой к арктическому дизельному топливу, а также использоваться в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности. В рецикловом 2-этилгексаноле, который отгоняется от ДОФ, его содержание может достигать до 30%.

Анализ спектров ЯМР 1H и ^{13}C октена 7 показал, что в нем отсутствуют характерные для структуры 7 сигналы водородов терминальной CH_2 группы в области δ_H 4.78 м.д. и сигналы атомов углерода терминальной $C=C$ связи в области δ_C 107.59 м.д. и 151.60 м.д. Поэтому мы предположили, что образующийся в результате внутримолекулярной дегидратации спирта 2-этилгексен-1 7 изомеризуется или в 3-метилпентен-2 8 или в 3-метилпентен-3 9. В спектре ЯМР ^{13}C октена были идентифицированы сигналы атомов углеводорода $C=C$ связи обоих изомеров 8 и 9 в области δ_C 117.97, 118.65 и 136.14 (*цис*-, *транс*-8) и 123.14, 124,37 и 136,89 (*цис*-, *транс*-9). Соотнесение сигналов проводилось в

сравнении с симулированным в программе ACD спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C . Соотношение 8 и 9 примерно 1:1, с небольшим преобладанием транс-изомеров.

Используя полученный эфир **6** в качестве метки и сделав совместные вколы образцов КОРЭГ и **6**, мы обнаружили, что количество эфира **6** в образцах не превышает 15%, однако наблюдается достаточное количество (20÷25%) близко кипящего к **6** более тяжелого вещества.

Для идентификации этого продукта и определения путей возможного его применения была проведена фракционная перегонка образца КОРЭГ. При температуре 138-176 °С и 10 мм.рт.ст. была выделена фракция с преимущественным содержанием искомого продукта. Повторной фракционной перегонкой получили продукт с чистотой 95%, строение которого установили с использованием методов ИК и ЯМР спектроскопии.

По спектру ИК определили, что выделенный продукт является спиртом, о чем свидетельствует наличие сигнала гидроксильной группы в области 3354 cm^{-1} . По спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C и сравнению их со спектрами, симулированными в программе ACD, выделенному продукту было приписано строение 2,4-диэтил-1,3-октандиола **10**. Продукт представляет собой вязкую жидкость, что характерно для диолов. Результат оказался неожиданным – ранее это соединение нигде не упоминалось в составе побочных продуктов 2-этилгексанола. Так как в структуре присутствуют три асимметрических центра, диол **10** существует в виде смеси диастереомеров, что хорошо видно на спектре ЯМР ^{13}C по нескольким сигналам для одних и тех же атомов углерода молекулы. Образование **10** можно объяснить следующим образом: 2-этилгексеналь **5** реагирует с масляным альдегидом, давая аддукт 2,4-диэтил-3-гидроксиокт-4-еналь **11**, который при гидрировании образует диол **10** (рисунок 3). Процесс дегидратации вторичной OH группы затруднен, вероятно, вследствие стерического экранирования.

Характерными сигналами в спектре ЯМР ^{13}C диола **10** являются сигналы углеродов третичной CH и вторичной CH₂ групп, связанных с гидроксильными, в области δ_{C} 72.79-73.92 м.д. и 64.68-65.55 м.д. соответственно. Эти сигналы проявляются в виде четырех пиков, свидетельствующих о наличии нескольких диастереомеров.

В спектре ЯМР ^1H CH и CH₂ группы, связанные с гидроокислами, проявляются в виде двух мультиплетов в области δ_{H} 3.45-3.72 м.д.

Идентификация второго по содержанию в КОРЭГ продукта, как 2,4-диэтил-1,3-октандиола **10**, позволяет сделать вывод, что он, как и 2-этилгексанол, может принимать участие в этерификации фталевого ангидрида и образовывать сложные эфиры с пластифицирующими свойствами, аналогичными ДОФ. Поэтому при расчете соотношения исходных компонентов для получения ДОФ этот продукт можно считать не балластом, а одним из составляющих спиртовой компоненты. Для подтверждения был проведен эксперимент получения ДОФ этерификацией фталевого ангидрида одним из образцов КОРЭГ с содержанием по хроматограмме 2-этилгексанола 64% и диола – 22%. Как показал анализ реакционной смеси, образуются два основных продукта – ди(2-этилгексил)фталат (ДОФ) и продукт этерификации диола по первичной гидроксильной группе. Полученная смесь эфиров показала хорошие пластифицирующие свойства в ПВХ композиции.

Еще одним перспективным направлением квалификации утилизации КОРЭГ может стать его использование в качестве сырья для производства цетанповышающей присадки на основе 2-этилгексилнитрата. Данные работы проводились, есть положительные результаты [6]. Идентифицированный в составе КОРЭГ диол в количестве 20-25% также будет нитроваться с образованием моно- и диалкилнитратов, что, возможно, увеличит эффективность действия подобной присадки по сравнению с 2-этилгексилнитратом, полученным из чистого 2-этилгексанола.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе «UR-20» и «Speckord-M80» (в тонком слое). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре «Bruker-AM-300» с рабочей частотой 300 и 75 МГц соответственно, внутренний стандарт TMS.

Методика дегидратации 2-этилгексанола. В круглодонной колбе, снабженной насадкой Дина-Старка с обратным холодильником и термометром, кипятили смесь 99 г (0,75 молей) 2-этилгексанола и 2,5 г (0,25 молей) серной кислоты. В процессе реакции выделялась вода, которая собиралась в насадке Дина-Старка вместе с легкими парами октенов.

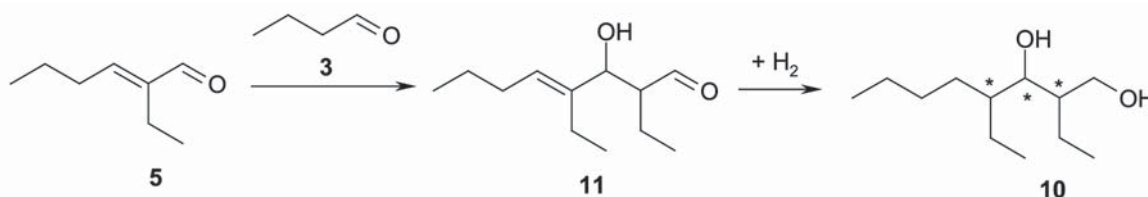


Рисунок 3. Схема образования 2,4-диэтил-1,3-октандиола

Наличие относительно низкокипящего октена снижает температуру реакции и скорость образования простого эфира, поэтому конденсат периодически сливали, чтобы температура паров не опускалась ниже 160-165 °С. В процессе реакции всего было отобрано 7,35 г воды и 30,0 мл легкокипящей фракции.

По окончании реакции этерификации реакционную массу однократно промыли насыщенным водным раствором бикарбоната натрия, троекратно водой, высушили над безводным сульфатом магния и фракционировали при 10 мм рт.ст. В результате было выделено 2 фракции: первая фракция до 135 °С – октены 8 и 9, непрореагировавший спирт и небольшое количество эфира 6, вторая фракция в интервале 135-140 °С – ди(2-этилгексилловый) эфир 6. Из первой фракции перегонкой при атмосферном давлении и температуре 120-124 °С были выделены октены 8 и 9.

Ди(2-этилгексилловый) эфир (6). Выход 54%. Плотность $d_{20} = 0,81$; $n_D^{20} 1,431$; $t_{кип} 261$; $t_{всп} 118$ °С; $t_{пл} - 82$ °С. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 1460, 1379. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 3.25д (CH_2O), 1.5 (CH), 1.2-1.4 (CH_2), 0.8-1.0 (CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 73.9 (CH_2O); 39.8 (CH); 14.1 (CH_3); 11.1 (CH_3); 30.1, 28.5, 23.5, 22.6 (CH_2).

Смесь 3-метилгептена-2 (8) и 3-метилгептена-3 (9). Выход 22%. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 1377, 1458, 2860-2963. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 0.97-1.05 м; 1.27-1.42 м; 1.55-1.62 м; 1.68-1.71 м; 1.95-2.09 м; 2.19-2.2 у.м.; 5.10-5.25 м. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 12.81; 13.24; 13.76; 13.96; 15.52; 15.83; 22.39; 22.65; 22.81; 23.04; 23.23; 23.33; 23.45; 24.75; 29.78; 30.00; 30.25; 30.81; 31.12; 32.40; 39.39; 117.97; 118.65; 123.14; 124.37; 136.14; 136.89.

2,4-Диэтил-1,3-октандиол (10). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3354 (OH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 0.79-1.0 (4 Me); 1.10-1.60 (4 CH_2 , 2 CH-Et); 3.45-3.72 (CH); 4.20-4.22 (OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 11.40; 11.71; 12.00; 12.17; 12.69; 14.13; 19.13; 19.45; 19.66; 23.98; 23.10; 23.25; 23.65; 23.85; 24.85; 30.02; 30.75; 31.02; 31.21; 38.98; 39.58; 39.79; 40.18; 40.76; 42.14; 42.61; 42.84; 42.98; 64.68; 65.14; 65.55; 72.79; 73.06; 73.48; 73.92.

Выводы

1. При исследовании КОРЭГ определен его состав: 2-этилгексанол, ди(2-этилгексилловый) эфир и не описанный ранее 2,4-диэтил-1,3 октандиол. Полученные соединения были выделены фракционной перегонкой и идентифицированы по спектрам ИК и ЯМР 1H и ^{13}C . Определены основные физические характеристики ди(2-этилгексиллового) эфира 6: $t_{кип} 261$ °С, $t_{пл} - 82$ °С, $t_{всп} 118$ °С, $d_{20} 0,81$. Предложено его использование в качестве добавки к арктическому дизельному топливу и растворителя в лакокрасочной промышленности.

2. Предложена схема образования 2,4-диэтил-1,3 октандиола 10 (рисунк 3), подтверждено, что диол 10 принимает участие в этерификации фталевого ангидрида и образует сложные эфиры с пластифицирующими свойствами, аналогичными ДОФ, поэтому для получения ДОФ этот продукт можно считать не балластом, а одним из составляющих спиртовой компоненты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кацнельсон М.Г., Кагна С.Ш., Колесов М.Л. Промышленные методы производства 2-этилгексанола и перспективы развития. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. С.47.
2. Газохроматографический анализ примесей в 2-этилгексанол / Зайцева З.В. и др. //Химия и технология продуктов органического синтеза. М., 1975.- Вып. 34. С.79.
3. Способ получения пластификатора : пат. 2235716 Рос. Федерация. № 2003113509/04; заявл. 07.05. 03 ; опубл. 10.09.04, Бюл. №7. 5 с.
4. Пластификатор для поливинилхлоридных композиций : пат. 2404156 Рос. Федерация. № 2009119283/04; заявл. 21.05. 09; опубл. 20.11. 10, Бюл. № 32. 4 с.
5. Химический энциклопедический словарь/ Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1983. С.790.

6. Цетанповышающая присадка и способ ее получения : пат. 2235118 Рос. Федерация. № 2002130555/04; заявл. 14.11. 02. ; опубл 27.08. 04, Бюл. № 9. 6 с.

Давыдова О.В., ст. преподаватель кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ
Davydova O.V., senior lecturer of chair «Petrochemical and chemical technology», FSBEI USPTU

Гимранова Г.Г., магистрант кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ
Gimranova G.G., undergraduate student of chair «Petrochemical and chemical technology», FSBEI USPTU

Федорова А.А., магистрант кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ

Fedorova A.A., undergraduate student of chair «Petrochemical and chemical technology», FSBEI USPTU

Майданова И.О., канд.хим.наук, начальник отдела НТД, ООО «Инновационный центр «Химтэк»
Maydanova I.O., cand.chem.sci., head of NTD, LLC «Innovation Center «Himtek»

Лакеев С.Н., д.хим.наук, проф. «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ
Lakeev S.N., dr.sci.chem., professor of chair «Petrochemical and chemical technology», FSBEI USPTU
Карчевский С.Г., зам. директор по науке, ООО «Инновационный центр «Химтэк»
Karchevsky S.G., deputy director for science, LLC «Innovation Center «Himtek»
e-mail: davydova-o-v@mail.ru