

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

^{1,2}Ю.А. Хамзин*, ¹У.Б. Имашев, ¹Е.А. Удалова, ^{1,2}Р.Р. Шириязданов,
¹Е.К. Максотов, ^{1,2}А.Р. Давлетшин, ^{1,2}М.У. Имашева,
^{1,2}О.Н. Махмутова, ^{1,2}Э.Г. Теляшев

*yunirkh@bk.ru

¹ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

²ГУП Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан, Уфа, Россия

Поступила в редакцию 2.08.2016 г.

Приведены результаты исследования процесса этерификации дикарбонových кислот 2-этилгексанолам в сверхкритических условиях. Показана возможность осуществления реакции этерификации без применения катализатора. Образование сложных эфиров происходит с большей скоростью и селективностью.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритические условия, этерификация, дикарбонové кислоты, 2-этилгексанол, сложные эфиры.

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические свойства сверхкритических (СК) флюидов обуславливают перспективность их применения в качестве среды в химическом синтезе ввиду простоты отделения продуктов реакции от реакционной среды, увеличения интенсивности теплообмена, существенного снижения количества токсичных отходов и выбросов за счет отказа от органических растворителей. В СК средах возможно растворение веществ с различными размерами молекул, молекулярной массой и полярностью. В сравнении с жидкой фазой СК флюиды более сжимаемы, имеют больший мольный объем, что может способствовать образованию кластеров и нестойких комплексов и положительно влиять на повышение растворимости [1, 2].

Несмотря на растущий интерес к технологическому использованию СК флюидов и большое количество патентов, связанных с их использованием, в том числе в химических и нефтехимических процессах, количество реализованных в промышленном масштабе процессов невелико. Среди практически реализованных процессов доминирует сверхкритическая флюидная экстракция. Но в последние два десятилетия активно стали развиваться и другие процессы на базе сверхкритических флюидных технологий.

В качестве примеров использования СК сред в синтезе можно привести алкилирование [3], аминирование [4], диспропорционирование [5], этерификацию [6–8], синтез Фишера — Тропша [9], гидрирование [10], изомеризацию [11].

На сегодняшний день использование СК сред позволяет решить проблему получения жидких моторных топлив из биологического сырья, тем самым делая практически целесообразным развитие данного направления с точки зрения эко-

логической безопасности и экономической выгоды. Так, в работах [12, 13] представлены результаты экспериментов по проведению переэтерификации рапсового масла в среде СК этанола и метанола с получением глицерина и эфиров жирных кислот (основных компонентов биодизельного топлива); максимальное содержание последних в продукте составляет ~86 %. Авторами работы [14] представлены результаты каталитической переэтерификации/этерификации веществ, содержащихся в биомассе водоросли *Chlorella pyrenoidosa*, в среде СК этанола. Процесс проводился в присутствии катализатора $ZnCl_2$ при массовом соотношении *Chlorella*: этанол равном 24:5 при температуре 350 °С в течение 60 мин. Выход биодизельного топлива при данных условиях составил 76,7 %.

Известно, что использование СК- CO_2 в качестве растворителя при высоких давлениях (>9 МПа) позволяет увеличить выход сложных диэфиров в процессе этерификации этиленгликоля пропиононовой кислотой [15].

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по этерификации дикарбоновых кислот 2-этилгексанолом в сверхкритических условиях. Сложные эфиры моно- и дикарбоновых кислот находят все большее применение в самых различных отраслях промышленности, таких как химическая, нефтехимическая, топливная. Такие эфиры являются наиболее распространенными пластификаторами многих полимерных материалов, в частности, поливинилхлорида. Они также составляют основу ряда композиционных синтетических смазочных материалов [16–19].

Несмотря на большое разнообразие областей применения, потребности рынка в сложных эфирах удовлетворяются со значительным дефицитом. Сложившийся дефицит отечественных пластификаторов и синтетических смазочных масел, а также высокая стоимость импортных продуктов заставляют концентрировать внимание на разработке новых технологий [20].

Традиционно эфиры дикарбоновых кислот получают путем этерификации моно- и дикарбоновых кислот спиртами в присутствии катализатора (катиониты, сульфокислоты и т.д.) при 100–200 °С с отгонкой выделяющейся воды. При синтезе сложных эфиров для различных применений используют адипиновую, себациновую, азелаиновую, терефталевую и другие кислоты и одноатомные спирты C_6 – C_{10} . Технология получения сложных эфиров этерификацией органических кислот спиртами включает в себя следующие стадии [21]:

- 1) этерификация — под воздействием температуры и катализатора органические кислоты взаимодействуют со спиртами, образуя сложный эфир;
- 2) нейтрализация — удаление кислых примесей (остатки катализатора и органических кислот) путем добавления нейтрализующего раствора;
- 3) очистка продукта от кислых и легколетучих примесей;
- 4) фильтрация полученного продукта через рамный пресс-фильтр.

В качестве примера можно назвать предложенный в работе [22] способ получения диоктилтерефталата из терефталевой кислоты и 2-этилгексанола. Сложный эфир получен этерификацией в присутствии кислотного катализатора в течение 4–10,5 ч.

Многостадийность технологий и использование дополнительных реагентов не только усложняют технологию синтеза, но и ухудшают ее экологические показатели и повышают себестоимость товарного продукта.

Таким образом, в условиях постоянного роста цен на ресурсы и повышения требований к экологическим показателям производств возникает необходимость в поиске и разработке новых технологических решений.

Использование сверхкритических флюидных технологий в процессе этерификации позволяет решить основные проблемы получения сложных эфиров дикарбоновых кислот — многостадийность и использование катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые реагенты

В качестве исходных веществ были выбраны терефталевая (ТФК, ТУ 2477-012-00209421-2003) и себациновая кислоты (СК, ТУ 6-02-1091-83) и смесь органических кислот (СОК) — побочный продукт производства терефталевой кислоты (ТУ 2477-007-39989731-2007). Синтез вели с использованием 2-этилгексанола ($T_{кр} = 339,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_{кр} = 2,76\text{ МПа}$) без катализатора в сверхкритических условиях.

Этерификация дикарбоновых кислот

Процесс получения сложных эфиров дикарбоновых кислот проводили на экспериментальной установке, предназначенной для исследования процессов, протекающих в условиях повышенного давления в статическом режиме (см. рисунок). Основным узлом установки является термостатированный реактор. Особенности конструкций применяемых реакторов обусловлены параметрами процесса, свойствами сред, характером протекания реакции, методикой ее исследования. В данном исследовании использован статический реактор периодического действия, позволяющий работать в условиях повышенного давления. Основные технические параметры экспериментальной установки: максимальное давление 40 МПа; максимальная температура реактора 600 $^{\circ}\text{C}$; максимальная загрузка реактора 500 см³.

В первом эксперименте был проведен процесс этерификации терефталевой кислоты 2-этилгексанолом. В реактор **Р** загружалась кислота в количестве 150 г. После проверки реактора на герметичность (опрессовки), с помощью насоса подачи сырья **Н** подавался 2-этилгексанол в количестве 235 г (мольное соотношение кислота : спирт = 1 : 2). Для создания инертной среды в системе использован азот при атмосферном давлении. После этого реактор нагревался до заданной температуры (350 $^{\circ}\text{C}$), которая поддерживалась с помощью контроллеров. При этом давление в системе составило 28,7 МПа. Процесс этерификации вели в течение 30 мин. Следует отметить, что к концу эксперимента условия для 2-этилгексанола перестают быть сверхкритическими. По окончании синтеза реакционная смесь проходит через холодильник **Т**, где охлаждается до 25—35 $^{\circ}\text{C}$. После этого в сепараторе органические продукты отделяются от образовавшейся в ходе реакции воды. Выход органических продуктов составил 350,7 г.

В следующем эксперименте процесс этерификации проводился с использованием смеси органических кислот. В реактор загрузили 150 г СОК, после чего в реактор с помощью насоса был подан 2-этилгексанол в количестве 243 г. Это количество рассчитано в соответствии с содержанием органических кислот в смеси согласно ТУ. Давление в реакторе после достижения заданной температуры составило 27,4 МПа, что выше критического давления для 2-этилгексанола. Выход органических продуктов после разделения их от образовавшейся в ходе реакции воды составил 359,6 г.

В заключительном эксперименте в процессе этерификации была использована себациновая кислота. В реактор загружалось 150 г себациновой кислоты, затем в систему был подан 2-этилгексанол в количестве 193 г. После достижения задан-

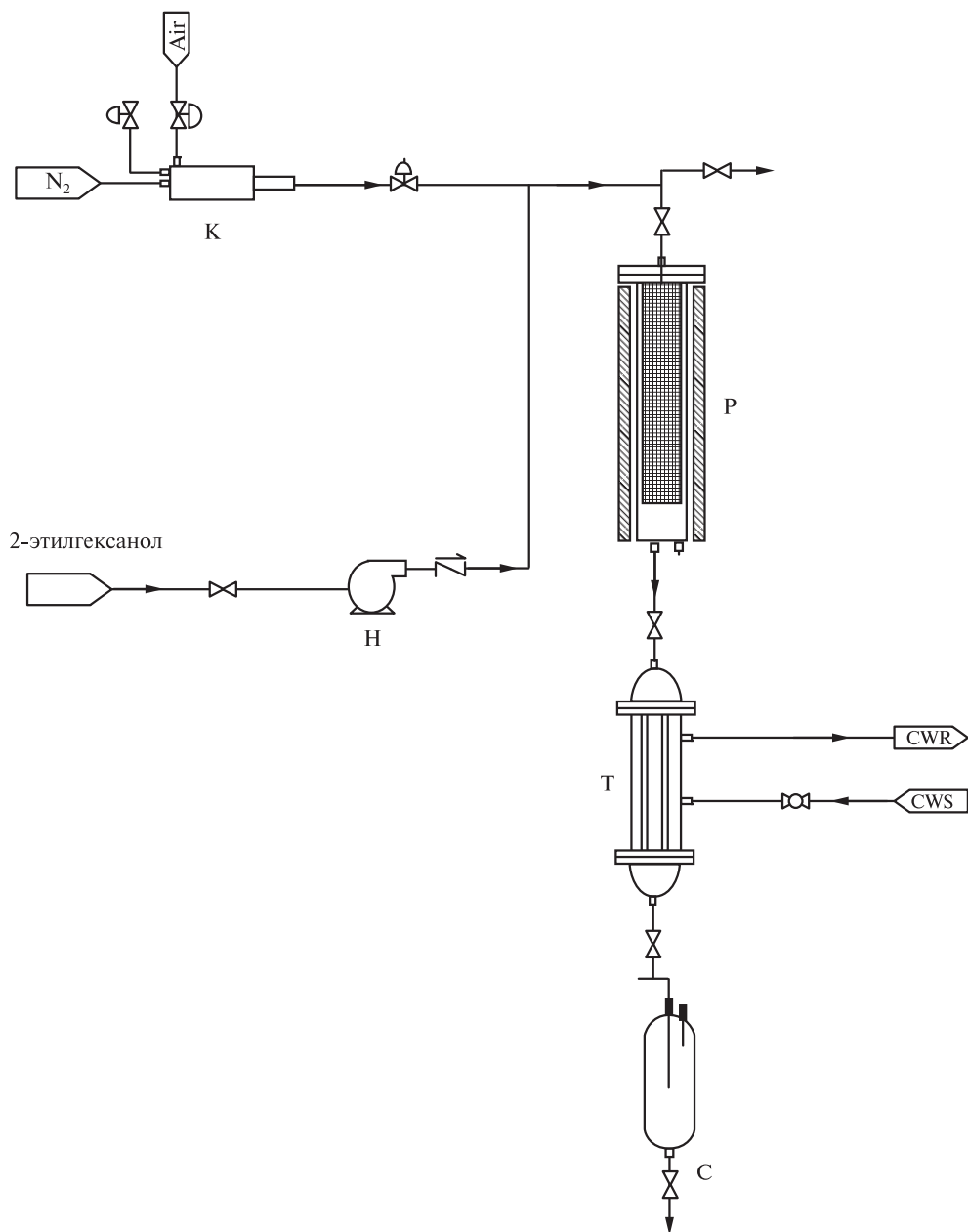


Рисунок. Схема экспериментальной установки:

К — компрессор; Н — насос подачи сырья (2-этилгексанола); Р — термостатируемый реактор статического типа; Т — холодильник; С — сепаратор

ной температуры ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$) давление в системе достигло $28,1\text{ МПа}$. Масса полученных органических продуктов составила $315,6\text{ г}$.

Полученные продукты были проанализированы на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010ULTRA, SHIMADZU. Результаты хроматомасс-спектрометрического анализа полученных продуктов в процессе этерификации вышеуказанных кислот 2-этилгексанолом представлены в таблице. Идентификация

продуктов проведена по анализу интенсивностей пиков осколочных ионов с помощью библиотечных данных хроматомасс-спектрометра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные о составе полученных продуктов и параметрах процессов этерификации представлены в таблице. Во всех трех экспериментах конверсия по карбоновой кислоте составила 100 %. Потери, связанные с образованием легколетучих органических соединений, а также с особенностями конструкции установки, составили не более 0,5 % масс.

Таблица

Содержание компонентов реакционной смеси на выходе из реактора этерификации дикарбоновых кислот 2-этилгексанолом

Продукт и суммарные показатели реакции	Исходная кислота		
	Терефталевая кислота	Смесь органических кислот	Себациновая кислота
	Содержание, % масс.		
[(2-этилгексил)окси]-этанол	0,35	—	—
Ди-2-этилгексильный эфир терефталевой кислоты	91,1	69,5	—
Диоктиловый эфир	—	0,6	—
2-этилгексильный эфир бензойной кислоты	—	10,35	—
2-этилгексильный эфир 3-метилбензойной кислоты	—	0,9	—
2-этилгексильный эфир 4-этилбензойной кислоты	—	0,65	—
Метил-(2-этилгексильный) эфир изофталевой кислоты	—	8,00	—
Этил-(2-этилгексильный) эфир терефталевой кислоты	—	1,9	—
Ди-2-этилгексильный эфир себациновой кислоты	—	—	85,3
2-этилгексильный эфир себациновой кислоты	—	—	7,1
Вода	8,5	8,1	7,6
Итого:	100	100	100
Потери, %	0,45	0,4	0,4
Конверсия, % масс.	100	100	100
Селективность, % масс.	91,1	69,5	85,3
Выход, % масс.	91,1	69,5	85,3

Из полученных данных следует, что при этерификации терефталевой кислоты 2-этилгексанолам в мольном соотношении 1:2 в сверхкритических условиях выход ди-2-этилгексилового эфира терефталевой кислоты составил 90,85 % масс. Также наблюдается образование [(2-этилгексил)окси]-этанола в незначительных количествах (0,34 % масс.). Образование этого продукта связано с межмолекулярной дегидратацией 2-этилгексанола и этиленгликоля, который в свою очередь присутствует в качестве примеси. В ходе исследования было установлено, что дальнейшее повышение температуры до 400 °С и давления до 30 МПа не оказывает существенного влияния на показатели процесса, в результате чего оптимальными технологическими параметрами являются температура и давление около критической точки, т.е. температура 350 °С и давление до 20 МПа.

При этерификации смеси органических кислот 2-этилгексанолам выход ди-2-этилгексилового эфира терефталевой кислоты составил 69,5 % масс. Следует отметить, что помимо этого целевого продукта в смеси присутствуют 2-этилгексильный эфир бензойной кислоты, 2-этилгексильный эфир 3-метилбензойной кислоты, 2-этилгексильный эфир 4-этилбензойной кислоты, метил-(2-этилгексильный) эфир изофталевой кислоты, этил-(2-этилгексильный) эфир терефталевой кислоты. Образование таких эфиров связано с наличием бензойной, *m*-толуиловой, 3-этилбензойной и изофталевой кислот. Как можно судить по составу продуктов реакции, в состав СОК входят следующие кислоты: терефталевая (75 % масс.), изофталевая (9 % масс.), бензойная (10 % масс.) и небольшое количество ее производных — 3-метилбензойной и 4-этилбензойной кислот. Соотношение данных компонентов соответствует требованиям ТУ на СОК. Образование диоктилового эфира в количестве 0,6 % масс. связано с внутримолекулярной дегидратацией октилового спирта. При повышении температуры до 400 °С и давления до 30 МПа показатели процесса остались без значительного изменения.

В ходе изучения процесса этерификации себаценовой кислоты 2-этилгексанолам было установлено, что выход дизамещенного эфира составил 85,3 % масс. В количестве 7,1 % масс. в смеси продуктов присутствует 2-этилгексильный эфир себаценовой кислоты.

В целом можно отметить, что при данных технологических параметрах ведения реакции удалось достичь высокой (100 %) конверсии всех исходных соединений и выхода целевого эфира дикислот, который составил от 70 до 90 % масс.

На основании полученных нами результатов можно сделать вывод о том, что синтез сложных эфиров на основе терефталевой, себаценовой, смеси органических кислот и 2-этилгексанола в сверхкритических условиях может являться альтернативой существующих технологий процесса этерификации с использованием катализатора. Преимуществами такой технологии являются получение сложных эфиров без дополнительной стадии нейтрализации кислот, минимизация энергозатрат, а также увеличение скорости образования продуктов реакции этерификации.

Работа выполнена в рамках исполнения базовой части гос. задания № 2014/241, 2660.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poliakoff M.* Chemical Society Reviews. 2012. No. 5. P. 32.
2. *Baiker A.* Chem. Rev. 1999. Vol. 99. No. 2. P. 453.
3. *Kuo P.T., Tan C.S.* Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40. P. 4724.
4. *Залетугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышева И.В., Поляков В.С.* СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 1. С. 27.

5. Collins N.A., Debenedetti P.G., Sundaresan S. *AIChE Journal*. 1988. Vol. 34. No. 7. P. 1211.
6. Vieville C., Mouloungui Z., Gaset A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Vol. 32. P. 2065.
7. Hoon Ch., Lee J.H., Kim S.W., Kang J.W. *J. Microbiol. Biotechnol.* 2009. Vol. 19. No. 12. P. 1596.
8. Benito-Lopez F., Tiggelaar R.M., Salbur K., Huskens J., Egberink R.J.M., Reinhoudt D.N., Gardener H.J.G.E., Verboom W. *Lab Chip*. 2007. No. 7. P. 1345.
9. Fan L., Yokota K., Fujimoto K. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. Vol. 30. P. 95.
10. Meehan N.J., Poliakov M., Sandee A.J., Reek J.N.H., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M. *Chem. Commun.* 2000. P. 1497.
11. Subramanian B., Ginosar D. 3rd International Symposium on High-Pressure Chemical Engineering. Zurich, Switzerland, 1996. P. 3.
12. Kiss F.E., Micic R.D., Tomic M.D., Nikolic-Djoric E.B., Simikic M.D. *J. of Supercrit. Fluids*. 2014. No. 86. P. 23.
13. Мазанов С.В., Габитова А.Р., Усманов Р.А., Габитов Р.Р. *Вестник казанского технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 7. С. 159.
14. Jin B., Duan P., Xu Y., Wang B., Wang F., Zhang L. *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 162. P. 341.
15. Zhang J., Jiang T., Han B., Zhu A., Ma X., Zhou Y., Bai L., Xiang H., Li Y.J. *Phys. Chem. B*. 2007. Vol. 111. P. 5322.
16. *PVC Handbook* / Ed. by C.E. Wilkes, J.W. Summers, C.E. Daniels. Munich: Hanser Publishers, 2012. 724 p.
17. *Encyclopedia of PVC* / Ed. by L.G. Krauskopf, L.I. Nass, C.A. Heiberger. New York: Marcel Dekker, 1988. P. 247.
18. *The Handbook of Environmental Chemistry: Phthalate Esters* / Ed. by C.S. Staples. 2003.
19. Wagner H., Luther R., Mang T. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. Vol. 221. P. 429.
20. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Самуилов Я.Д., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М., Галибеев С.С., Гнездилов О.И. *Вестник казанского технол. ун-та*. 2008. № 6. С. 119.
21. Манг Т., Дрезель У. Смазки. Производство, применение, свойства: Справочник / Под ред. В.М. Школьникова. Пер. с англ. 2-го изд. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 944 с.
22. Давыдова О.В., Лакеев С.Н., Калимулова А.М., Ахтямова Р.Р., Майданова И.О., Карчевский С.Г. *Башкирский хим. журнал*. 2013. Т. 20. № 4. С. 95.

ESTERIFICATION OF DICARBOXYLIC ACIDS WITH 2-ETHYLHEXANOL IN SUPERCRITICAL CONDITIONS

^{1,2}Yu.A. Khamzin, ¹U.B. Imashev, ¹E.A. Udalova, ^{1, 2}R.R. Shiriyazdanov,
¹E.K. Maksotov, ^{1,2}A.R. Davletshin, ^{1,2}M.U. Imasheva,
^{1,2}O.N. Machmutova, ^{1,2}E.G. Telyashev

¹FSBEI HE Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

²SUE "Institute of petroleum refining and petrochemistry of RB", Ufa, Russia

The results of the dicarboxylic esterification by 2-ethylhexanol in supercritical conditions are presented and the possibility of carrying out this reaction without the catalyst is confirmed. The formation of esters occurs with high rate and selectivity.

Key words: supercritical conditions, esterification, dicarboxylic acids, 2-ethylhexanol, esters.
