

С. Н. Лакеев (д.х.н., проф.)<sup>1</sup>, О. В. Ишалина (к.т.н., доц.)<sup>1</sup>,  
Р. З. Миннигулов (асп.)<sup>1</sup>, И. О. Майданова (к.х.н.)<sup>2</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА ФРАКЦИЕЙ ДИОКСАНОВЫХ СПИРТОВ

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра нефтехимии и химической технологии  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420932, e-mail: davydova-o-v@mail.ru

<sup>2</sup> ООО «ИЦ «ХимТЭК»  
450105, г. Уфа, ул. Гагарина 43/1-29, e-mail: may.rina2013@gmail.com

S. N. Lakeev<sup>1</sup>, O. V. Ishalina<sup>1</sup>, R. Z. Minnigulov<sup>1</sup>, I. O. Maydanova<sup>2</sup>

## INVESTIGATION OF TRANSESTERIFICATION REACTION DYMETHYL TEREPHTHALATE BY DIOXANE ALCOHOL FRACTION

<sup>1</sup> Ufa State Petroleum Technological University  
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2420932; e-mail: davydova-o-v@mail.ru

<sup>2</sup> LLC «Innovation Center «CHEMTEQ»  
of.29, ap. 43/1, Gagarin Str., 450105, Ufa, Russia; e-mail: may.rina2013@gmail.com

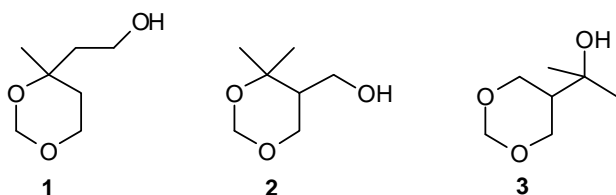
Исследована реакция переэтерификации диметилтерефталата узкой фракцией диоксановых спиртов, содержащей преимущественно 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксан, в присутствии катализаторов – триоктилтитаната и стеарата цинка. Источником диоксановой фракции послужил побочный продукт производства диметилдиоксана – флотореагент-оксаль Т-92. Авторами изучен состав реакционной массы, выделен образующийся продукт дидиоксанилтерефталат и установлена его структура методами ИК-, ЯМР-спектроскопии. В ходе исследования показано, что в этой реакции эффективность титанового катализатора выше, чем стеарата цинка, однако, применение последнего позволяет уменьшить образование побочного продукта термического превращения диоксанового спирта.

**Ключевые слова:** диметилтерефталат; диоксановая фракция; 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксан; побочные продукты производства; реакция переэтерификации; стеарат цинка; триоктилтитанат; флотореагент-оксаль.

The transesterification reaction of dimethyl terephthalate by narrow fraction of dioxane alcohols, containing predominantly 4-methyl-4-hydroxyethyl-1,3-dioxane, in the presence of catalysts – trioctyl titanate and zinc stearate was investigated. The source of the dioxane fraction was a flotation reagent-oxal T-92, a by-product of dimethyl dioxane production. The authors studied the composition of the reaction mass, isolated the obtaining product – didioxanil terephthalate - and established its structure using IR, NMR spectroscopy. The study showed that the efficiency of the titanium catalyst in this reaction is higher than that of zinc stearate, but the use of the latter allows to reduce the obtaining of a by-product from the thermal conversion of dioxane alcohol.

**Key words:** dimethyl terephthalate; dioxane fraction; flotation-oxal; 4-methyl-4-hydroxyethyl-1,3-dioxane; production by-products; transesterification reaction; trioctyl titanate; zinc stearate.

При производстве изопрена из изобутилена и формальдегида на стадии получения 4,4-диметил-1,3-диоксана образуется значительное количество высококипящих побочных продуктов (ВПП), представляющих собой многокомпонентную смесь производных 1,3-диоксана (основная часть) и дигидропирана<sup>1,2</sup>. Квалифицированная утилизация ВПП является актуальной задачей. При отгонке из ВПП легкой, т.н. диоксановой фракции, получают тяжелую фракцию, которая представляет собой смесь формалей и олигомеров диоксановых спиртов и их эфиров и используется для производства пластификатора ЭДОС<sup>3</sup>. Основным недостатком применения ЭДОС в качестве пластификатора обусловлен присутствием свободных диоксановых спиртов, вследствие чего пластификатор обладает повышенной летучестью и низкими термическими характеристиками. Диоксановая фракция образуется в количестве 100–110 кг на 1 т изопрена и содержит не менее 40% диоксановых спиртов C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, состоящих из смеси трех изомеров: 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксана **1**, содержание которого достигает 60–70 %, 4,4-диметил-5-гидроксиэтил-1,3-диоксана **2** и 5-(2-гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксана **3**<sup>1</sup>.



Одним из методов квалифицированной утилизации диоксановых спиртов может стать использование их в качестве дешевой спиртовой компоненты для производства смесевых сложноэфирных пластификаторов. Имеется ряд публикаций<sup>4–7</sup> по получению на основе диоксановой фракции (ДФ) диэфиров адипиновой кислоты, которые проявили хорошие пластифицирующие свойства в ПВХ-композициях. Опубликованы также исследования по

получению пластификаторов на основе ДФ и смоляных кислот живичной канифоли<sup>8</sup>.

В продолжение наших работ<sup>9–14</sup> по получению нетоксичных терефталатных пластификаторов с использованием побочных продуктов и отходов нефтехимических производств мы изучили возможность получения диоксановых диэфиров терефталевой кислоты переэтерификацией диметилтерефталата диоксановой фракцией. В качестве источника ДФ использовали флотореагент-оксаль Т-92 – продукт дополнительной переработки ВПП производства диметилдиоксана. Из флотореагента-оксаля Т-92, содержащего 19% 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксана **1**, перегонкой при атмосферном давлении в интервале температуры паров 220–250 °С выделили узкую диоксановую фракцию. По данным ГЖХ полученная ДФ содержала 71.8% 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксана **1** (время удерживания 7.5 мин), незначительные количества спиртов **2** и **3** (1.1%) и смесь более тяжелых побочных продуктов конденсации формальдегида с изобутиленом<sup>2,7</sup>. Третичный спирт **3** и тяжелые продукты конденсации в реакцию этерификации не вступают<sup>7</sup> и играют роль растворителя. Принимая во внимание, что при нагревании в присутствии воды и кислоты диоксановые спирты в значительной степени подвергаются гидролизу с образованием формальдегида и триолов<sup>1</sup>, для получения диоксановых эфиров терефталевой кислоты была выбрана реакция переэтерификации доступного в промышленном масштабе диметилтерефталата (ДМТФ).

Так как в выделенной нами ДФ основным компонентом является 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксан **1**, схему реакции можно представить следующим образом (схема).

Реакция переэтерификации является обратимой, и чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования продуктов полной переэтерификации, а также уменьшить побочные реакции метанолиза, сопровождающиеся разложением диоксанового кольца и образованием

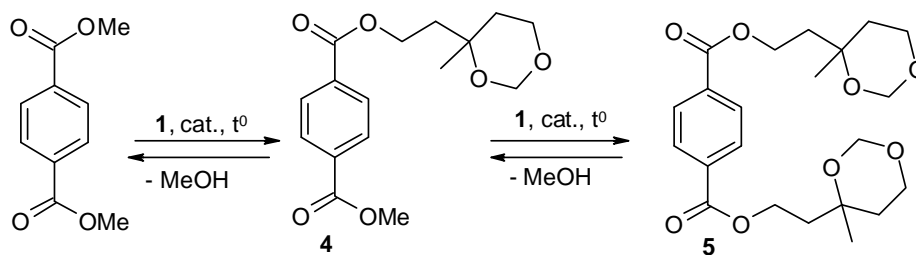


Схема.

триолов, выделяющийся метанол отгоняли из реакционной массы в ловушку Дина-Старка. Использовали модифицированную ловушку Дина-Старка <sup>5</sup>, имеющую дополнительный шлиф для термометра, что позволяло контролировать температуру паров.

Реакцию проводили при кипячении смеси ДМТФ с ДФ в токе азота при температуре в кубе 190–202 °С в присутствии катализатора. В качестве катализатора процесса исследовали тетраоктилтитанат (ТОТ) и стеарат цинка. Стеарат цинка был выбран, исходя из опубликованных данных по его использованию в качестве эффективного катализатора переэтерификации эфиров адипиновой кислоты диоксановыми спиртами <sup>4–7</sup>. По данным авторов использование стеарата цинка позволяет проводить процесс более селективно, исключая побочные реакции раскрытия диоксанового кольца. Кроме того, стеарат цинка можно не отделять от продукта, так как он является водоотталкивающей и смазывающей добавкой в полимерных композициях. ДФ брали из расчета мольного соотношения ДМТФ и диоксанового спирта **1**, равного 1 : 3, ТОТ – 0.5% мас. от ДМТФ, стеарат цинка – 1.5% мас. от ДМТФ. Кипячение реакционной массы продолжали до тех пор, пока не прекращалось выделение расчетного количества метанола. Необходимо также отметить, что параллельно проходили процессы частичного разложения диоксановых спиртов с выделением параформа, оседающего на стенках холодильника в виде белого налета, и метилаля (диметоксиметана) <sup>1</sup>.

В случае применения титанового катализатора процесс продолжался в течение 14 ч. ГЖХ полученной смеси показала образование многокомпонентной смеси, в которой основными являются три продукта: продукт термического превращения диоксанового спирта – **31.4%** (время удерживания 15 мин), продукт монопереэтерификации **4** – **7.4%** (время удерживания 17.4 мин) и дидиоксанилтерефталат **5** – **33.6%** (время удерживания 25.7 мин). Дидиоксанилтерефталат **5** выделили в чистом виде колоночной хроматографией и подтвердили структуру спектрами ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

При катализе стеаратом цинка процесс длился 10 ч. ГЖХ полученной смеси показала, что концентрация продукта полной переэтерификации **5** в смеси составляет ~20%, монопереэтерификации **4** – ~1%. Продукт термического превращения диоксанового спирта, наблюдавшийся в случае использования ТОТ, практически отсутствует.

Таким образом, показана возможность получения диэфиров терефталевой кислоты реакцией переэтерификации диметилтерефталата узкой диоксановой фракцией, выделенной из побочного продукта производства диметилдиоксана и содержащей преимущественно 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксан. Однако необходимо отметить, что процесс переэтерификации осложняется образованием продуктов разложения 4-метил-4-гидроксиэтил-1,3-диоксана вследствие его термической нестабильности в условиях реакции. Эффективность титанового катализатора в этой реакции выше, чем у стеарата цинка, но применение последнего позволяет уменьшить образование побочных продуктов разложения спирта **1**. Полученные смеси после отгонки легких и непрореагировавшего спирта **1** были испытаны в качестве пластификатора в композиции с ПВХ и показали хорошие пластифицирующие свойства.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе Shimadzu IR Prestige-21 (в тонком слое). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записаны на спектрометре «Bruker-AM-300» с рабочей частотой 300 и 75 МГц соответственно, внутренний стандарт ТМС. ГЖХ проводили на приборе Shimadzu GC 9A (SE-30, 5%, 1000 мм).

В синтезах использовали диоксановую фракцию, выделенную из флотореагента-оксала Т-92 по ТУ 2452-015-48158319-2009, остальные реагенты имели реактивную чистоту.

**Описание эксперимента.** В колбу, снабженную модифицированной насадкой Дина-Старка, обратным холодильником, двумя термометрами и мешалкой, загружали ДМТФ и ДФ, содержащую 71.8% диоксанового спирта **1**, при мольном соотношении ДМТФ и **1**, равном 1:3. Добавляли катализатор ТОТ (0.5% мас. от ДМТФ) или стеарат цинка (1.5% мас. от ДМТФ). В ходе реакции проводился контроль температуры реакционной смеси и паров. Полная гомогенизация смеси происходила при температуре ~100 °С. При температуре в кубе 158 °С начинался отгон метилового спирта. Температура паров держалась в интервале 63–75 °С. Температура в кубе поддерживалась в интервале 190–202 °С. Процесс заканчивали при прекращении отгона расчетного количества метанола. В результате в кубе получили слегка вязкую темную жидкость. Куб анализировали методом ГЖХ.

Для получения пластификатора отогнали легкие компоненты реакционной массы при

давлении 2–3 мм рт. ст. и температуре в парах до 114 °С. Полученную темную вязкую жидкость тщательно перемешали с эмульсионным ПВХ (ГОСТ 14039) в соотношении 1:1, суспензию отвакуумировали для удаления воздуха, затем вылили в чашку Петри слоем 2 мм и поместили в термостат при 150 °С на 3 мин для желатинизации. В результате получили темную пленку с хорошими эластичными свойствами без видимых признаков выпотевания пластификатора.

Дидиоксанилтерефталат 5 для подтверждения структуры выделили в чистом виде колоночной хроматографией на силикагеле,

элюент – смесь петролейного эфира и этилацетата в соотношении 1:1. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3474, 2942, 2864, 1468, 1378, 1367, 1158, 1111, 1086, 1029, 994, 844. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  м.д.): 8.08 (4H, с, Ph), 4.89 (4H, м, 2  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 4.52–4.47 (4H, м, 2  $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$ ), 3.93–3.85 (4H, м, 2  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 2.26–2.19, 2.0–1.92 (4H, 2м,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1.89–1.81, 1.62–1.57 (4H, 2 м, 2  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.37 (6H, с, 2 Me). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  м.д.): 165.74, 134.03, 129.51, 87.85, 71.66, 62.62, 61.15, 38.43, 35.47, 22.76.

## Литература

1. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. – Л.: Химия, 1973. – 296 с.
2. Пинсон В.В., Дыкман А.С., Леонтьев П.Ю., де Векки А.В. Идентификация побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана // Известия СПбГИ(ТУ). – 2015. – №28. – С.51-57.
3. Готлиб Е.М., Косточко А.В., Верижников Л.В., Гараева М.Р. ЭДОС-эффективный пластификатор ацетатов целлюлозы и других полярных полимеров с эфирными группами. // Химия и компьютерное моделирование. Бултеровские сообщения. – 2004. – Т.5, №2. – С.68-70.
4. Глазко И. Л. Идентификация и количественное определение диоксановых спиртов и их сложных эфиров // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т.55., №4. – С.63-67.
5. Глазко И.Л., Гурьянова О.П., Леванова С.В., Козлова С.А., Нейман Н.С. Получение сложных эфиров на основе диоксановых спиртов - пластификаторов для поливинилхлоридных композиций. // ЖПХ. – 2005. – Т.78, вып.6. – С.972-976.
6. Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Леванова С.В., Киргизова И.Н. Синтез и анализ сложных эфиров диоксановых спиртов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т.48, №10. – С.26-28.
7. Глазко И.Л., Гурьянова О.П., Леванова С.В., Соколов А.Б. Кинетические характеристики получения сложных эфиров из отходов производства изопрена // Нефтехимия. – 2010. – Т.50, №5. – С.405-411.
8. Романова Н.В., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Исследование взаимодействия смоляных кислот живичной сосновой канифоли и фракции диоксановых спиртов // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т.48, №1. – С.144-147.
9. Пат. №2404156 РФ. Пластификатор для поливинилхлоридных композиций / Лакеев С.Н., Карчевский С.Г. // опубл. 20.11.2010.
10. Давыдова О.В., Лакеев С.Н., Калимгулова А.М., Ахтямова Р.Р., Майданова И.О., Карчевский С.Г. Исследование применения технической терефталевой кислоты обводненной

## References

1. Ogorodnikov S.K., Idlis G.S. *Proizvodstvo izoprena* [Isoprene production] Leningrad, Khimiya Publ., 1973, 296 p.
2. Pinson V.V., Dykman A.S., Leont'ev P.Yu., de Vekki A.V. *Identifikatsiya pobochnykh produktov proizvodstva 4,4-dimetil-1,3-dioksana* [Identification of the by-products of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane production]. *Izvestiya SPbGTI(TU)* [Bulletin of Saint-Petersburg State Institute of Technology], 2015, no.28, pp.51-57.
3. Gotlib E.M., Kostochko A.V., Verizhnikov L.V., Garaeva M.R. *EDOS-effektivnyi plastifikator atsetatov tsellyulozy i drugikh polyarnykh polimero-rov s efirnymi grup-pami* [EDOS-effective plasticizer cellulose acetates and other polar polymers with ester groups]. *Khimiya i komp'yuternoe modeliro-vanie. Butlerovskie soobshcheniya* [Chemistry and computer simulation. Butlerov Communications], 2004, vol.5, no.2, pp.68-70.
4. Glazko I. L. *Identifikatsiya i kolichestvennoe opredelenie dioksanovykh spirtov i ikh slozhnykh efirov* [Identification and quantification of dioxane alcohols and their esters]. *Izvestiya vusov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian Journal of chemistry and chemical technology], 2012, vol.55, no.4, pp.63-67.
5. Glazko I.L., Gur'yanova O.P., Levanova S.V., Kozlova S.A., Neiman N.S. *Poluchenie slozhnykh efirov na osnove dioksanovykh spirtov – plastifikatorov dlya polivinilhloridnykh kompozitsii* [Production of esters based on dioxane alcohols – plasticizers for polyvinyl chloride compositions]. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2005, vol.78, no.6, pp.972-976.
6. Gur'yanova O.P., Glazko I.L., Levanova S.V., Kirgizova I.N. *Sintez i analiz slozhnykh efirov dioksanovykh spirtov* [Synthesis and analysis of dioxane alcohol esters]. *Izvestiya vusov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian Journal of chemistry and chemical technology], 2005, vol.48, no.10, pp.26-28.
7. Glazko I.L., Gur'yanova O.P., Levanova S.V., Sokolov A.B. *Kineticheskie kharakteristiki polucheniya slozhnykh efirov iz otkhodov proizvodstva izoprena* [Kinetic characteristics of the preparation of esters from waste production of

- (ТТФК) в процессе получения пластификатора диоктилтерефталата (ДОТФ) // Баш. хим. ж.— 2013.— Т.20, №4.— С.95-97.
11. Пат. 2612302 РФ Способ получения диоктилтерефталата / Лакеев С.Н., Карчевский С.Г., Исхаков И.И. // опубл. 06.03.2017.
  12. Лакеев С.Н., Ишалина О.В., Кочкина Е.С., Гатауллин С.С., Майданова И.О., Миннигулов Р.З. Изучение влияния ультразвука на интенсификацию реакции этерификации терефталевой кислоты 2-этилгексанолом // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №1.— С.51-54.
  13. Давыдова О.В., Лакеев С.Н., Майданова И.О., Карчевский С.Г., Ахтямова Р.Р., Калимгулова А.М. Получение пластификатора диоктилтерефталата на основе вторичного полиэтилтерефталата // Промышленное производство и использование эластомеров.— 2013.— №4.— С.44-47.
  14. Лакеев С.Н., Майданова И.О., Гатауллин С.С., Миннигулов Р.З., Ишалина О.В. Исследование реакции этерификации терефталойлдихлорида триоктилцитратом // Вестник Башкирского университета.— 2018.— Т.23, №1.— С.45-51.
  - isoprene]. *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry], 2010, vol.50, no.5, pp.405-411.
  8. Romanova N.V., Akhmed'yanova R.A., Liakumovich A.G. *Issledovanie vzaimodeistviya smolyanykh kislot zhivichnoi sosnovoi kanifoli i fraktsii dioksanovykh spirtov* [The study of the interaction of resin acids of gum pine rosin and the fraction of dioxane alcohols]. *Izvestiya vusov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian Journal of chemistry and chemical technology], 2005, vol.48, no.1, pp.144-147.
  9. Lakeev S.N., Karchevskij S.G. *Plastifikator dlya polivinilkhlordnykh kompozitsii* [Plasticizer for polyvinyl chloride compositions]. Patent RF, no.2404156, 2010.
  10. Davydova O.V., Lakeev S.N., Kalimgulova A.M., Akhtyamova R.R., Maydanova I.O., Karchevskiy S.G. *Issledovanie primeneniya tekhnicheskoi tereftalevoi kisloty obvodnennoi (TTFK) v protsesse polucheniya plastifikatora dioktiltereftalata (DOTF)* [Investigation of technical terephthalic acid water-flooded (TTFK) use in dioctylterephthalate (DOTF) plasticizer production]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2013, vol.20, no.4, pp.95-97.
  11. Lakeev S.N., Karchevskiy S.G., Iskhakov I.I. *Sposob polucheniya dioktiltereftalata* [Method for obtaining dioctyl terephthalate] Patent RF, no. 2612302, 2017.
  12. Lakeev S.N., Ishalina O.V., Kochkina E.S., Gataullin S.S., Maydanova I.O., Minnigulov R.Z. *Izuchenie vliyaniya ul'trazvuka na intensifikatsiyu reaktsii eterifikatsii tereftalevoi kisloty 2-ethylgexanolom* [Investigation of influence of ultrasound on the intensification of reaction of esterification terephthalic acid by 2-ethylhexanol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2017, vol.24, no.1, pp.51-54.
  13. Davydova O.V., Lakeev S.N., Maydanova I.O., Karchevskiy S.G., Akhtyamova R.R., Kalimgulova A.M. *Polucheniye plastifikatora dioktiltereftalata na osnove vtorichnogo polietiltereftalata* [Receiving plasticizer dioctylterephthalate (DOTP) on the basis of secondary polyethyleneterephthalate summary] *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov* [Industrial production and use elastomers], 2013, no.4, pp.44-47.
  14. Lakeev S.N., Maydanova I.O., Gataullin S.S., Minnigulov R.Z., Ishalina O.V. *Issledovanie reaktsii eterifikatsii tereftaloildihlorida trioktiltsitratom* [Investigation of esterification reaction terephthaloyl dichloride and trioctylcitrate] *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2018, vol.23, no.1, pp.45-51.