

## НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НОВЫХ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

С.В. Леванова, Е.Л. Красных, С.В. Моисеева, С.П. Сафронов, Е.Л. Глазко

Светлана Васильевна Леванова, Евгений Леонидович Красных, Светлана Вячеславовна Моисеева \*, Сергей Петрович Сафронов, Илья Леонидович Глазко

Кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза, Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, Российская Федерация, 443100

E-mail: kinterm@mail.ru, kinterm@samgtu.ru, sveta\_sushkova@mail.ru \*, safronovsp@yandex.ru, gla3ko@yandex.ru

*Разработаны методы синтеза сложноэфирных нетоксичных биоразлагаемых пластификаторов (4 класс опасности) с использованием возобновляемого сырья: глицеринсодержащего отхода, образующегося при производстве биотоплива; лимонной кислоты, получаемой микробным синтезом из отходов производства сахара – мелассы; многоатомного спирта (неополиола) – триметилпропана – продукта оксосинтеза, получаемого на базе природного газа. Целевые продукты – сложные эфиры с диапазоном молекулярной массы 250-600, с низким давлением насыщенного пара, хорошей термостабильностью и совместимостью с полимерами, химической инертностью. Представлены результаты комплексных исследований процессов этерификации карбоновых кислот гидроксилсодержащими соединениями на гомогенных промышленных катализаторах разной кислотности (серная кислота, *n*-толуолсульфокислота, фосфорная кислота). Полученные данные позволили определить основные подходы к выбору сырья по химическому составу с учетом доступности и токсикологических характеристик и оценке технологических особенностей процессов этерификации для повышения конверсии исходного сырья и достижения высокой селективности по целевому продукту. Показано, что для преодоления термодинамического ограничения во всех процессах необходимо использовать 6-7 кратный мольный избыток второго реагента: кислоты или спирта. В исходную смесь добавляют растворитель (бензол, толуол), обеспечивающий поддержание постоянной температуры и вывод реакционной воды в виде азеотропа. Для выделения целевых продуктов из реакционной массы предложено использовать пленочный испаритель, работающий под вакуумом ( $p=5-10$  мм. рт. ст.,  $t=105-120$  °C). Получены образцы трибутират глицерина, триамилцитрата и триэтаноата чистотой  $\geq 98\%$ ; определены основные физико-химические свойства; проведено сравнение с известными промышленными аналогами. Оценка ключевых качественных показателей подтверждает возможность их использования в качестве пластификаторов в рецептуре ПВХ-ласт.*

**Ключевые слова:** нетоксичные пластификаторы, глицеринсодержащий отход, лимонная кислота, триметилпропан, триэфиры глицерина, лимонной кислоты и триметилпропана (триэтаноат)

## SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL FEATURES OF SYNTHESIS OF NEW ESTER PLASTICIZERS BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS

S.V. Levanova, E.L. Krasnykh, S.V. Moiseeva, S.P. Safronov, I.L. Glazko

Svetlana V. Levanova, Evgeniy L. Krasnykh, Svetlana V. Moiseeva\*, Sergei P. Safronov, Ilya L. Glazko  
Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya st., 244, Samara, 443100, Russia,

E-mail: kinterm@mail.ru, kinterm@samgtu.ru, sveta\_sushkova@mail.ru \*, safronovsp@yandex.ru, gla3ko@yandex.ru

*Methods for the synthesis of ester non-toxic biodegradable plasticizers (hazard class 4) using renewable raw materials have been developed: glycerine-containing waste generated in the production of biofuels; citric acid 244, by microbial synthesis from molasses sugar production waste; polyatomic alcohol (neopoliol) – trimethylolpropane – a product of oxosynthesis obtained on the basis of natural gas. The target products are esters with a molecular weight range of 250-600, with low saturated vapor pressure, good thermal stability and polymer compatibility, and chemical inertia. The results of complex researches of processes of esterification of carboxylic acids with hydroxyl compounds in industrial homogeneous catalysts of different acidity (sulfuric acid, p-toluensulfonate, phosphoric acid) allowed determining the main approaches to the selection of raw materials chemical composition. This took into account the availability and toxicological characteristics and evaluation of the technological characteristics of esterification process to increase the conversion of raw materials and achieve a high selectivity for the target product. It is shown that to overcome the thermodynamic limitation in all processes, it is necessary to use a 6-7-fold molar excess of the second reagent: acid or alcohol. A solvent (benzene, toluene) is added to the initial mixture, which maintains a constant temperature and removes the reaction water in the form of an azeotrope. To isolate the target products from the reaction mass, it is proposed to use a film evaporator operating under vacuum ( $p=5-10$  mm Hg,  $t=105-120$  °C). Samples of tributyrin glycerin, triamyl citrate and triethanoate purity  $\geq 98\%$  were obtained. The main physical-chemical properties were determined. A comparison with known industrial analogues was carried out. Evaluation of key quality indicators confirms the possibility of their use as plasticizers in the formulation of PVC pastes.*

**Key words:** non-toxic plasticizers, glycerol-containing waste, citric acid, trimethylolpropane, triesters of glycerol, citric acid and trimethylolpropane (triethanoate)

**Для цитирования:**

Леванова С.В., Красных Е.Л., Моисеева С.В., Сафронов С.П., Глазко Е.Л. Научные и технологические особенности синтеза новых сложноэфирных пластификаторов на основе возобновляемого сырья. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 6. С. 69–75

**For citation:**

Levanova S.V., Krasnykh E.L., Moiseeva S.V., Safronov S.P., Glazko I.L. Scientific and technological features of synthesis of new ester plasticizers based on renewable raw materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 6. P. 69–75

**ВВЕДЕНИЕ**

В современной полимерной промышленности для повышения эксплуатационных и экологических характеристик полимерных материалов в их состав вводят различные добавки, среди которых доминируют пластификаторы [1].

В основе промышленных методов получения сложноэфирных пластификаторов лежат процессы этерификации карбоновых кислот гидроксисодержащими соединениями с получением сложных эфиров – мономерных продуктов с диапазоном молекулярной массы 250-600, с низким давлением насыщенного пара, хорошей термостабильностью и совместимостью с полимерами, химической инертностью [2].

В сформировавшихся рыночных условиях наиболее востребованными в мире оказались фталатные пластификаторы на основе сложных эфиров фталевой кислоты при среднем числе атомов

углерода в спирте  $C_7-C_{10}$ , так как они имеют низкую летучесть и являются самыми экономичными [3]. Основной недостаток фталатных пластификаторов – высокая токсичность (2-3 класс опасности) [4].

В связи с этим производство фталатов в настоящее время подвергается жесткому прессингу со стороны экологов, что заставляет современных производителей пластификаторов искать альтернативные сырьевые источники и варианты их получения [5].

В сложившейся ситуации особого внимания заслуживают биоразлагаемые сложноэфирные пластификаторы, получаемые на основе возобновляемого сырья:

1. При производстве биотоплива из растительного сырья (объемы мирового производства составляют около 20 млн. т/г) на 1 т биотоплива образуется 100 кг глицеринсодержащего отхода (содержание глицерина до 75%) [6], который мы предложили использовать в качестве спиртового



сти, так как процессы с их участием обладают большей экологичностью по сравнению с гомогенным кислотным катализом. Однако, отмечают технические недостатки: быстрая дезактивация катализатора, низкая продуктивность процессов. Кроме того, следует учитывать, что при ионообменном гетерогенном катализе скорость реакции зависит от соответствия размеров реагирующих молекул (исходных и целевых) и объемной емкости катализатора – размера пор [19-20]. Для сложных систем (наличие индукционных и стерических эффектов) отмечено ужесточение режимов: повышается температура, увеличивается время контакта, снижается селективность по целевым продуктам, ухудшается их качество (цветность, содержание легколетучих примесей). В результате стоимость выделения целевых эфирных фракций из реакционной массы и доведение их до требуемых кондиций может составлять от 50 до 70% всех затрат. Сложность проблемы в том, что на сегодняшний день отсутствуют научные прогностические подходы в выборе из огромного количества предложений типов катализатора, и как следствие, условий проведения и вариантов технологического оформления процессов.

В работе представлены результаты комплексных исследований на гомогенных промышленных катализаторах разной кислотности (серная кислота, *n*-толуолсульфокислота, фосфорная кислота).

Установлено:

1. Вклады автокаталитических реакций лимонной кислоты (2) и уксусной кислоты для реакции (3) незначительны; не превышают 1-2% за 40-60 мин.

2. Константы скорости этерификации лимонной кислоты алифатическими низкомолекулярными спиртами  $C_3-C_5$  в синтезе триалкилцитратов коррелируют с константами диссоциации кислот – катализаторов [3] и отличаются на несколько порядков [10].

3. Общей закономерностью этерификации кислот: лимонной, уксусной и масляной в присутствии гомогенных катализаторов является тот факт, что в области концентраций 0,05-0,5 моль/л константы скорости псевдвторого порядка ( $л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}$ ) прямо пропорциональны концентрации катализатора (рис. 2). Дальнейшее увеличение концентрации катализатора не влияет на скорость реакции.

4. Установлена количественная связь между строением и реакционной способностью реагирующих спиртов в изученных реакциях. Для линейных спиртов  $C_2-C_5$  при увеличении углеводород-

ного радикала на  $-CH_2-$  группу в молекуле спирта реакционная способность реагентов снижается в среднем в 1,3 раза [10]. Для многоатомных спиртов – глицерина и триметилпропана разница в реакционной способности еще более значительна: при близких значениях энергии активации ( $E = 52 - 58$  кДж/моль) предэкспоненциальные множители ( $k_0$ ) для глицерина  $6,2 \cdot 10^3$ ; для триметилпропана (ТМП)  $3,5 \cdot 10^6$ . Такое различие указывает на значимость стерического фактора: ТМП имеет структуру тетраэдра, и гидроксильные группы находятся в достаточно независимом положении, что облегчает протекание реакции в отличие от глицерина [13].

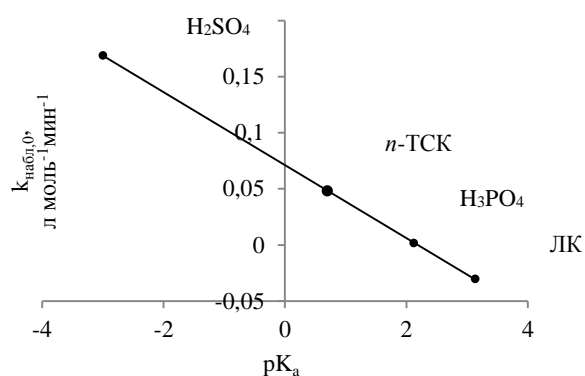


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции этерификации лимонной кислоты от кислотности катализатора ( $t=90$  °C)  
Fig. 1. Dependence of the rate constant of the citric acid esterification reaction on the acidity of the catalyst ( $t=90$  °C)

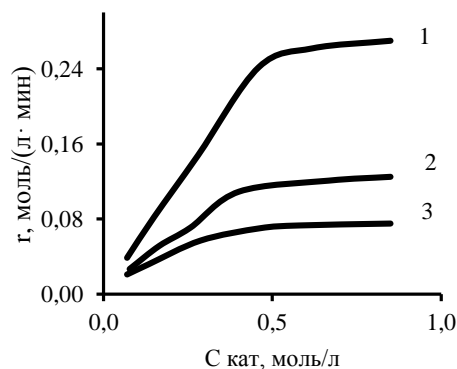


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации катализатора ( $t=110$  °C, ЛК:РОН = 1:5): 1-Серная кислота, 2- *n*-толуолсульфокислота, 3 – ортофосфорная кислота  
Fig. 2. Dependence of the initial reaction rate on the catalyst concentration ( $t=110$  °C, СА:РОН = 1:6): 1-Sulfuric acid, 2-*p*-toluene sulfonic acid, 3-orthophosphoric acid

#### Технологические особенности

Отечественных технологий производства сложноэфирных пластификаторов на основе глицерина, лимонной кислоты и триметилпропана нет. С использованием проведенных термодинамических, кинетических исследований реакций (1-3)

в условиях гомогенного кислотного катализа были аргументированы оптимальные режимы и особенности оформления реакционного узла.

Для получения триэфиров по реакциям (1-3) за основу взята стандартная промышленная полунепрерывная установка азеотропной этерификации, адаптированная к конкретному процессу. Для преодоления термодинамического ограничения во всех случаях используется 6-7 кратный мольный избыток второго реагента: кислоты в реакциях (1,3) и спирта в реакции (2). В исходную смесь добавляют растворитель (бензол, толуол), обеспечивающий поддержание постоянной температуры и вывод реакционной воды из зоны реакции в виде азеотропа. Выделяющаяся реакционная вода

отгоняется совместно с избыточным реагентом, балансовый избыток которого поддерживается непрерывной подачей его в реактор. После прекращения реакции (достижение 95 % конверсии) оставшийся спирт отгоняется из реакционной массы под вакуумом. Далее реакционная масса подается в накопительную емкость, которая обеспечивает непрерывность работы последующих стадий отмывки и перегонки в пленочном испарителе под вакуумом ( $P = 5-10$  мм.рт.ст.,  $t = 105-120$  °С). Готовый продукт – смесь триэфиров с концентрацией  $\geq 98\%$  выводится из куба.

В оптимальных режимах наработаны образцы с содержанием основного вещества (смесь триэфиров)  $\geq 98\%$  (табл. 1).

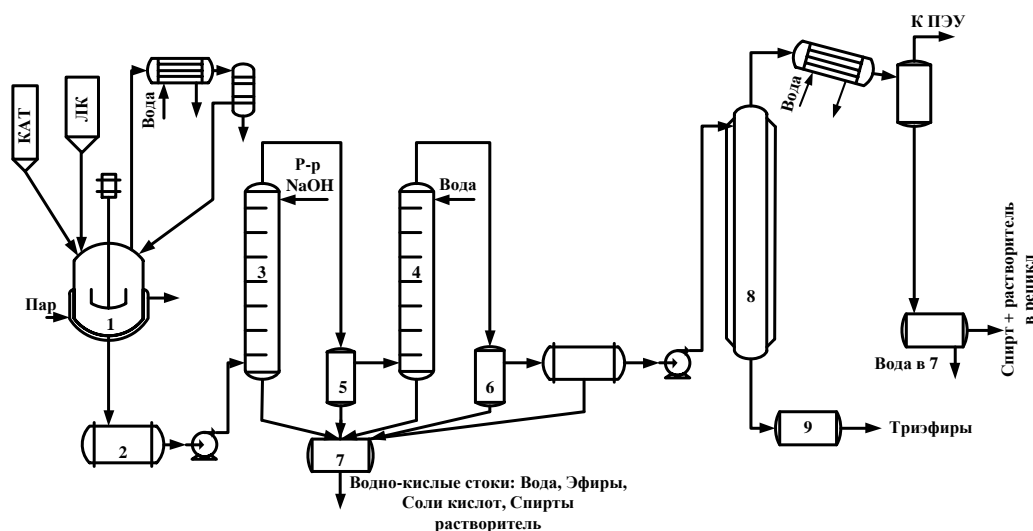


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема производства триалкилцитратов: 1 – аппарат периодического типа для проведения процесса этерификации; 2 – накопительная емкость, обеспечивающая непрерывную работу последующих стадий отмывки и перегонки; 3 – колонна для нейтрализации 3 % раствором гидроокиси натрия; 4 – колонна для отмывки дистиллированной водой; 5 и 6 – емкости для расслоения реакционной массы на водный и органический слой; 7 – накопительная емкость водно-кислых стоков; 8 – пленочный испаритель для эффективного удаления легколетучих примесей; 9 – емкость с готовым продуктом

Fig. 3. Basic technological scheme of trialkyl citrate production: 1 – apparatus for periodic type for carrying out the process of esterification; 2 – accumulator tank ensures continuous operation following stages of washing and distillation; 3 – column to neutralize the 3% RAS with two-room sodium hydroxide; 4 – column for washing with distilled water; 5 and 6 tanks for separation of the reaction mass into water and the organic layer; 7 – collecting tank water-acidic waste; 8 – film evaporator to remove volatile impurities; 9 – container of the finished product

**Таблица 1**  
Условия синтеза триэфиров с использованием в качестве катализатора ортофосфорной кислоты (85%) в количестве 0,1-0,15 моль/л

**Table 1. Conditions for the synthesis of triesters using orthophosphoric acid (85%) as a catalyst in an amount of 0.1-0.15 mol/l**

Показатели процесса	Триэфиры		
	Трибутират глицерина	Триамилцитрат	Триацетат триметилпропана
Температура синтеза, °С	140-160	110-115	110-115
Соотношение (мольн.) спирт : кислота	1:(5-6)	(5-6):1	(6-7):1
Выход триэфиров, %	90-96	96-98	96-98
Время реакции для достижения 95% конверсии	Глицерина 5 ч	Лимонной кислоты 9 ч 54 мин	Триметилпропан 1 ч 12 мин

Характеристики полученных триэфиров (содержание основного вещества не менее 98%) и сравнение их с промышленными аналогами

Table 2. Characteristics of the obtained triesters (the content of the main substance is not less than 98%) and their comparison with industrial analogues

Показатели	Промышленные аналоги		Полученные в работе		
	Дибutilфталат	Доctилфталат	Трибутират глицерина	Триамил-цитрат	Триэтаноат
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,045	0,982	1,04	1,025	1,05
Температура вспышки, °С	168	205	172	210	170
Цветность по Pt-Co шкале ед. Хазена	50	40	15	30	10
Класс опасности	2	4	4	4	4
Оценка стоимости, тыс. руб/т	100-120	155-200	80-100	100-150	90-120

Образцы прошли лабораторные и технологические испытания в процессе производства ПВХ-композиций. Их свойства сравнивали с промышленными пластификаторами – диоктилфталатом (ДОФ) и диоктиладипатом (ДОА), наиболее распространенными в РФ. Оценка ключевых качественных показателей (табл. 2) подтверждает воз-

можность их использования в качестве пластификаторов в рецептуре ПВХ-паст.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-08-00928*

*The work was carried out with the financial support of the RFBR grant No. 19-08-00928*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Гросман Ф.** Руководство по разработке композиций на основе поливинилхлорида. СПб.: Профессия. 2009. 608 с.
2. **Rahman M., Brazel C.S.** The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1223-1248. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.
3. **Ягудина Д.И., Садретдинов И.Ф., Султанбекова И.А., Алядьев А.С.** Диизононил- и диизодецил-фталаты – новые перспективные пластификаторы для отечественной промышленности. *Нефтегаз. дело.* 2014. № 12. С. 132-133.
4. **Мельникова К.С., Бешапошникова К.М., Белякова В.С.** Воздействие изделий из поливинилхлорида на здоровье человека в быту и способы минимизации вредных факторов. *Образов. и наука в соврем. мире. Инновации.* 2016. № 6-1. С. 173-179.
5. **Лакеев С.Н.** Сложноэфирные пластификаторы поливинилхлорида. *Журн. приклад. химии.* 2016. Т. 89. Вып. 1. С. 3-18.
6. **Knothe G., Gerpen J.V., Krahl J.** The Biodiesel Handbook. USA: AOCS Press. 2005. 303 p.
7. **Сафронов С.П., Красных Е.Л., Леванова С.В., Жабина А.А.** Получение пластифицирующих композиций из возобновляемого растительного сырья. *Хим. пром-ть сегодня.* 2013. № 9. С. 4-7.
8. **Маслова Е.В.** Анализ и перспективы развития рынка лимонной кислоты. Межвуз. Сб. науч. тр. Экономика. Общество. Человек. Белгор. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова. 2014. С. 108-118.
9. **Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л., Александров А.Ю.** Этерификация лимонной кислоты алифатическими спиртами C2-C5. *Тонкие хим. технологии.* 2017. Т. XII. № 3. С. 28-31. DOI: 10.32362/2410-6593-2017-12-3-28-32.

## REFERENCES

1. **Grosman F.** Guidelines for the development of compositions based on polyvinyl chloride. SPb.: Professiya. 2009. 608 p. (in Russian).
2. **Rahman M., Brazel C.S.** The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1223-1248. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.
3. **Yagudina D.I., Sadretdinov I.F., Sultanbekova I.A., Alyabyev A.S.** Diisononyl and diisodecyl phthalates are new promising plasticizers for the domestic industry. *Neftegaz. Delo.* 2014. N 12. P. 132-133 (in Russian).
4. **Melnikova K.S., Beshaposhnikova K.M., Belyakova V.S.** The impact of polyvinyl chloride products on human health in everyday life and ways to minimize harmful factors. *Obrazov. Nauka Sovrem. Mire. Innovatsii.* 2016. N 6-1. P. 173-179 (in Russian).
5. **Lakeyev S.N.** Polyvinyl chloride ester plasticizers. *Zhurn. Priklad. Khim.* 2016. V. 89. N 1. P. 3-18 (in Russian).
6. **Knothe G., Gerpen J.V., Krahl J.** The Biodiesel Handbook. USA: AOCS Press. 2005. 303 p.
7. **Safronov S.P., Krasnykh E.L., Levanova S.V., Zhabina A.A.** Obtaining plasticizing compositions from renewable plant raw materials. *Khim. Prom. Segodnya.* 2013. N 9. P. 4-7 (in Russian).
8. **Maslova E.V.** Analysis and prospects for the development of the citric acid market. Interuniver. Collect. of sci. papers. Economy. Society. Person. Belgorod State Technol. V.G. Shukhov Univ. 2014. P. 108-118 (in Russian).
9. **Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L., Alexandrov A.Yu.** Esterification of citric acid with aliphatic alcohols C2-C5. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2017. V. XII. N 3. P. 28-31 (in Russian). DOI: 10.32362/2410-6593-2017-12-3-28-32.

10. Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л., Павлова К.В. Кинетика этерификации лимонной кислоты в производстве триалкилцитратов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 74-78. DOI:10.6060/tcct.2017602.5442.
11. Тонконогов Б.П., Попова К.А., Хурумова А.Ф. Перспективы применения сложных эфиров отечественного производства в качестве основ масел для авиационной техники. *Тр. ин-та РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина*. 2015. Т. 1. № 278. С. 109-120.
12. Марочкин Д.В., Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Карчевская О.Г., Корнеева Г.А. Продукты оксосинтеза в производстве сложных смазочных масел. *Науч.-техн. вестн. ОАО «НК Роснефть»*. 2016. № 4. С. 74-80.
13. Александров А.Ю., Красных Е.Л., Леванова С.В., Глазко И.Л., Лукина О.Д. Разработка технологии получения пластификатора на основе триметилпропана. *Тонкие хим. технологии*. 2019. Т. XIV. Вып. 1. С. 66-74. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-66-74.
14. Сафронов С.П., Красных Е.Л., Маслакова А.С., Леванова С.В. Идентификация сложных эфиров карбоновых кислот различного строения методом хромато-масс-спектрометрии. *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 55-58.
15. Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л. Идентификация и количественное определение сложных эфиров лимонной кислоты. *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 110-117. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.6036.
16. Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Саркисова В.С. Прогнозирование свойств органических соединений. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2006. 240 с.
17. Kolah A. K., Asthana N. S, Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J. Reaction kinetics of the catalytic esterification of citric acid with ethanol. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 3180-3187. DOI: 10.1021/ie060828f.
18. Счастливая С.В., Кондратьев Д.Н., Козловский Р.Л., Швец В.Ф. Разработка гетерогенно-каталитического способа получения бутиллактиата. *Хим. пром-ть сегодня*. 2007. № 4. С. 20-25.
19. Tsai Y. T., Lin M.-m., Lee M.-J. Kinetics of heterogeneous esterification of glutaric acid with methanol over Amberlyst 35. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2011. V. 42. N 2. P. 271-277. DOI: 10.1016/j.jtice.2010.07.010.
20. Котов С.В., Тимофеева Г.В., Котова Н.С., Тарасов А.В., Зерзева И.М. Сравнение каталитической активности сульфокатионитов в синтезе алкил (C16-C18) фенолов – полупродуктов производства присадок. *Нефтеперераб. и нефтехимия. Науч.-техн. достиж. и перед. опыт*. 2013. № 4. С. 40-43.
10. Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L., Pavlova K.V. Kinetic of esterification of citric acid in production of trialkyl citrates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 2. P. 74-78 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017602.5442.
11. Tonkonogov B.P., Popova K.A., Khurumova A.F. Prospects of application of esters of domestic production as bases of oils for aviation equipment. *Tr. the Institute of Russian State University of Oil and Gas named after I. M. Gubkin*. 2015. V. 1. N 278. P. 109-120 (in Russian).
12. Marochkin D.V., Noskov Yu.G., Kron T.E., Karchevskaya O.G., Korneeva G.A. Products of oxosynthesis in the production of complex lubricating oils. *Nauch.-Tekhn. Vestn. OAO "NK Rosneft"*. 2016. N 4. P. 74-80 (in Russian).
13. Alexandrov A.Yu., Krasnykh E.L., Levanova S.V., Glazko I.L., Lukina O.D. Development of technology for obtaining a plasticizer based on trimethylolpropane. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2019. V. XIV. N 1. P. 66-74. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-66-740.
14. Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V. Identification of carboxylic acid esters of various structures by chromatomass spectrometry. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2012. V. 55. N 5. P. 55-58 (in Russian).
15. Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L. Identification and quantitative determination of citric acid esters. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 10. P. 110-117. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.6036.
16. Nesterova T.N., Nesterov I.A., Sarkisova V.S. Prediction of properties of organic compounds. Samara: Samar. state tech. un-t. 2006. 240 p. (in Russian).
17. Kolah A. K., Asthana N. S, Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J. Reaction kinetics of the catalytic esterification of citric acid with ethanol. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 3180-3187. DOI: 10.1021/ie060828f.
18. Schastlivaya S.V., Kondratiev D.N., Kozlovsky R.L., Shvets V.F. Development of a heterogeneous-catalytic method for obtaining butyl lactate. *Khim. Prom. Segodnya*. 2007. N 4. P. 20-25 (in Russian).
19. Tsai Y. T., Lin M.-m., Lee M.-J. Kinetics of heterogeneous esterification of glutaric acid with methanol over Amberlyst 35. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2011. V. 42. N 2. P. 271-277. DOI: 10.1016/j.jtice.2010.07.010.
20. Kotov S.V., Timofeeva G.V., Kotova N.S., Tarasov A.V., Zerzeva I.M. Comparison of the catalytic activity of sulfocationites in the synthesis of alkyl (C16-C18)phenols – intermediates of additive manufacturing. *Neftepererab. Nefekhim. Nauch.-Tekhn. Dostizh. Pered. Opyt.* 2011. V. 21. N 8. P. 40-43 (in Russian).

Поступила в редакцию 22.01.2021  
 Принята к опубликованию 30.03.2021

Received 22.01.2021  
 Accepted 30.03.2021