

Для цитирования:

Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л., Павлова К.В. Кинетика этерификации лимонной кислоты в производстве триалкилцитратов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 74–78.

For citation:

Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L., Pavlova K.V. Kinetic of esterification of citric acid in production of trialkyl citrates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 2. P. 74–78.

УДК: 661.74

С.В. Сушкова, С.В. Леванова, И.Л. Глазко, К.В. Павлова

Светлана Вячеславовна Сушкова (✉), Светлана Васильевна Леванова, Илья Леонидович Глазко, Кристина Викторовна Павлова

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

E-mail: sveta_sushkova@mail.ru (✉), kinterm@mail.ru, gla3ko@ya.ru, kinterm@samgtu.ru

КИНЕТИКА ЭТЕРИФИКАЦИИ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТРИАЛКИЛЦИТРАТОВ

*Изучены условия синтеза трипентилцитрата этерификацией лимонной кислоты пентанолом в присутствии кислотных катализаторов: серной, ортофосфорной кислот и *n*-толуолсульфокислоты. Оценены кинетические характеристики реакции, предложены кинетические модели. Определено время проведения реакции этерификации, необходимое для достижения 95%-ной конверсии лимонной кислоты, которое составляет от 1,5 до 5 ч в зависимости от используемого катализатора.*

Ключевые слова: лимонная кислота, триалкилцитраты, кинетика, катализ

UDC: 661.74

S.V. Sushkova, S.V. Levanova, I.L. Glazko, K.V. Pavlova

Svetlana V. Sushkova (✉), Svetlana V. Levanova, Iliya L. Glazko, Kristina V. Pavlova

Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya st., 244, Samara, 443100, Russia

E-mail: sveta_sushkova@mail.ru (✉), kinterm@mail.ru, gla3ko@ya.ru, kinterm@samgtu.ru

KINETIC OF ESTERIFICATION OF CITRIC ACID IN PRODUCTION OF TRIALKYL CITRATES

Polyvinyl chloride (PVC) is a body of a great many of composite materials and takes one of the leading places in thermoplastic polymers production capacity. Annual intake of PVC in the world (data of 2014 years) achieves to 35 mtpa. and has a consistent trend to further increase. PVC recycling is impossible without using of plasticizers. Nowadays scopes of use and plasticizers market used in the polymer materials production intended for contact with alimentary products, for medical equipment and children's toys production, are upon essential impact of policy statements of health, safety, security, environment. Plasticizers with citric acid – trialkyl citrates have needed properties:

hazard class 4, high plasticize ability, full miscibility with polymer, high boiling and flash points, low volatility. The citric acid is available renewable raw produced from saccharified residues; world production volume is 1.6 mtpa. There are no local plasticizers production technologies with citric acid. Development of plasticizers production technologies with renewable raw material is relevant objective. Purpose of research is to create method of producing of trialkyl citrate, study of esterification regularities of citric acid with low molecular alcohol over different catalysts. In this research, the kinetic of performances of citric acid esterification by pentanol was estimated over different catalysts. Reaction orders were defined using three catalysts: sulphuric acid, orthophosphoric acid and p-toluene sulphonic acid. The rate constants and activation energies of esterification were found. Kinetic formulas were obtained. The time of esterification was defined to achieve 95 % conversion of citric acid. The time varies from 1.5 to 5 h depending on used catalyst.

Key words: citric acid, trialkylcitrate, kinetics, catalysis

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) является основой многих композиционных материалов и занимает одно из ведущих мест по объему производства среди термопластичных полимеров [1].

Переработка ПВХ невозможна без специальных пластифицирующих добавок [2].

В настоящее время области использования и рынок пластификаторов, используемых в производстве полимерных материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, изготовления медицинского оборудования, детских игрушек, находятся под существенным влиянием жестких директив по охране окружающей среды и здоровья человека [3]. Пластификаторы на основе лимонной кислоты обладают нужными свойствами: имеют 4 класс опасности, высокую пластифицирующую способность, полную совместимость с полимером, высокие температуры кипения и вспышки, малую летучесть. Лимонная кислота яв-

ляется доступным возобновляемым сырьем, получаемым из отходов сахарных производств; мировой объем ее производства составляет 1,6 млн.т/год.

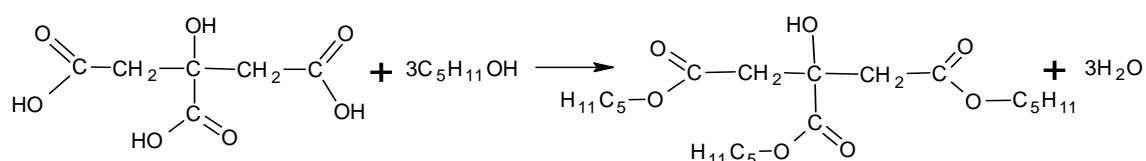
В зарубежной литературе имеется информация только по синтезу триэтил- и трибутилцитратов [3, 4]. Недостатками предлагаемых методов являются сложность проведения процесса, использование больших количеств катализатора, высокие производственные затраты.

Отечественных технологий производства пластификаторов на основе лимонной кислоты нет.

Цель настоящего исследования – разработка способа получения трипентилцитрата, изучение закономерностей этерификации лимонной кислоты амиловым спиртом в присутствии различных катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез трипентилцитрата протекает по реакции этерификации лимонной кислоты соответствующим спиртом:



Традиционными катализаторами этерификации служат: минеральные кислоты (серная, соляная, ортофосфорная), сульфокислоты, катионнообменные смолы [5].

Выбор катализатора и его оптимальной концентрации является важным фактором для моделирования процесса, так как от этого зависит как время проведения и технологичность процесса, так и одна из главных характеристик получаемого пластификатора – цветность [6].

Предварительные исследования этерификации лимонной кислоты амиловым спиртом в присутствии разных катализаторов показали, что увеличение концентрации катализатора от 0,07 до 0,46 моль/л (рис. 1) увеличивает скорость реакции (особенно в присутствии серной кислоты). Дальнейшее увеличение концентрации катализатора, не приводит к росту скорости реакции. Для кинетического исследования концентрация катализатора была выбрана в пределах от 0,07 до 0,46 моль/л.

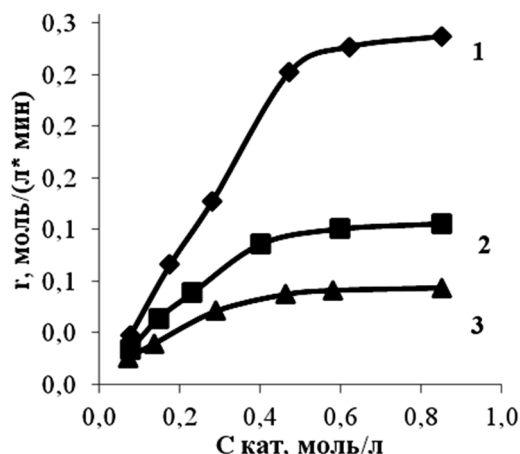


Рис. 1. Изменение скорости реакции от концентрации катализатора ($t=110\text{ }^{\circ}\text{C}$, соотношение л.к.: спирт = 1:5 (мольн), $C_{\text{кат}} = 0,15\text{ моль/л}$). 1 - Серная кислота, 2- *n*-толуолсульфокислота, 3- ортофосфорная кислота

Fig. 1 Changing reaction rate depending on catalyst concentration ($t=110\text{ }^{\circ}\text{C}$, ratio of citric acid:alcohol=1:5, $C_{\text{кат}}=0.15\text{ mole/l}$). 1 - Sulphuric acid, 2 - *p*-toluene sulfonic acid, 3 - orthophosphoric acid

Кинетику реакции этерификации исследовали по начальным скоростям методом изоляции [7]. Содержание лимонной кислоты в пробах определяли титриметрически. В табл. 1 приведены условия кинетических исследований.

Таблица 1

Условия исследований
Table 1. Research conditions

| Экспериментальная серия | Условия |
|---|--|
| Определение порядка реакции по катализатору (серная, ортофосфорная и <i>n</i> -толуолсульфокислота) | $C_0(\text{кат}) = 0,07\text{--}0,46\text{ моль/л}$ $C_0(\text{л.к.}) = 1,45\text{ моль/л}$ $C_0(\text{спирт}) = 7,2\text{ моль/л}$ $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| Определение порядка реакции по лимонной кислоте (на серной кислоте) | $C_0(\text{кат}) = 0,15\text{ моль/л}$ $C_0(\text{л.к.}) = 0,32\text{--}1,45\text{ моль/л}$ $C_0(\text{спирт}) = 7,2\text{ моль/л}$ $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| Определение энергии активации (серная, ортофосфорная и <i>n</i> -толуолсульфокислота) | $C_0(\text{кат}) = 0,15\text{ моль/л}$ $C_0(\text{л.к.}) = 1,45\text{ моль/л}$ $C_0(\text{спирт}) = 7,2\text{ моль/л}$ $t = 70\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все эксперименты проводили при 5-30 кратном избытке спирта. Порядок по лимонной кислоте определяли в присутствии серной кислоты ($C_0(\text{кат}) = 0,15\text{ моль/л}$) при температуре $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2): $n = 1,00 \pm 0,02$.

В табл. 2 приведены порядки по катализаторам (серная, ортофосфорная кислоты и *n*-толуолсульфокислота) и наблюдаемые константы скорости реакции при температуре $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

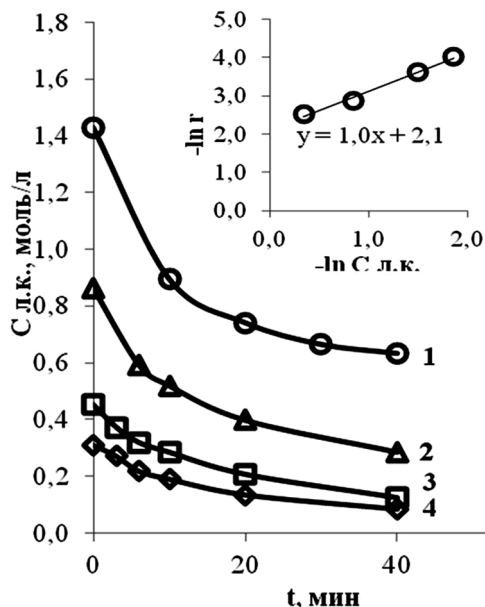


Рис. 2. Изменение концентрации лимонной кислоты во времени при разных начальных концентрациях (условия приведены в табл. 1): 1 - 0,32 моль/л, 2 - 0,45 моль/л, 3 - 0,86 моль/л, 4 - 1,45 моль/л. Зависимость натурального логарифма скорости от натурального логарифма концентрации лимонной кислоты (вставка).

Fig. 2. The change in the concentration of citric acid over the time at different initial concentrations (conditions are listed in the Table 1). 1 - 0.32 mole/l, 2 - 0.45 mole/l, 3 - 0.86 mole/l, 4 - 1.45 mole/l. The dependence of natural logarithm of rate on the natural logarithm of citric acid concentration (inset)

Таблица 2

Значения наблюдаемых констант скоростей реакции этерификации для разных катализаторов при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (условия приведены в табл. 1)

Table 2. The values of observed esterification kinetic constants for different catalysts under $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (conditions are listed in the Table 1)

| Катализатор | Порядок реакции | $k_{\text{набл. ср.}}$, л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ |
|-------------------------------|-----------------|--|
| Серная кислота | $1,01 \pm 0,04$ | $0,041 \pm 0,006$ |
| <i>n</i> -толуолсульфокислота | $0,85 \pm 0,02$ | $0,022 \pm 0,008$ |
| Ортофосфорная кислота | $0,46 \pm 0,05$ | $0,003 \pm 0,002$ |

На рис. 3 показано изменение концентрации лимонной кислоты во времени в интервале температур $70\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии различных катализаторов.

При обработке полученных данных в Аррениусовских координатах были оценены величины энергии активации E_a [кДж/моль] реакции этерификации лимонной кислоты в присутствии изученных катализаторов: серная кислота - $48,8 \pm 6,7$, *n*-толуолсульфокислота - $60,9 \pm 7,3$, ортофосфорная кислота - $88,3 \pm 9,5$. Заметна разница энергетических барьеров в зависимости от кислотности используемых катализаторов [3, 4].

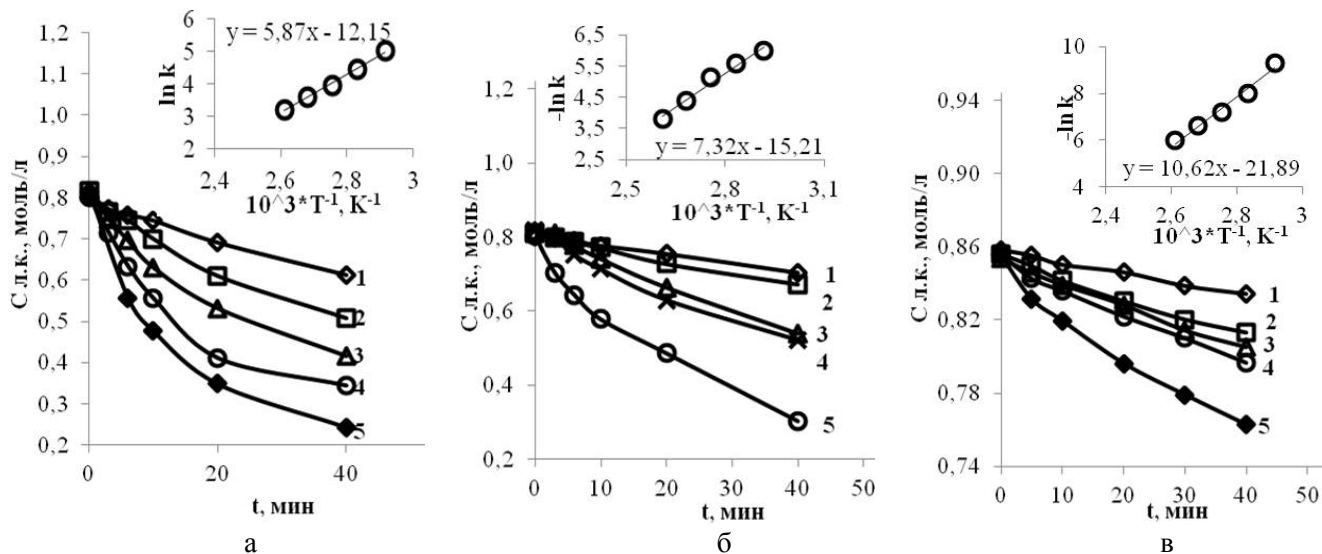


Рис. 3. Изменение концентрации лимонной кислоты во времени в интервале температур 70-110 °С в присутствии катализаторов: а – серная кислота, б – *n*-толуолсульфокислота, в – ортофосфорная кислота. (Условия приведены в табл. 1): 1 – 70 °С, 2 – 80 °С, 3 – 90 °С, 4 – 100 °С, 5 – 110 °С. Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры (вставка)

Fig. 3. Changing citric acid concentration over the time in temperature range of 70-110 °C at the present of different catalysts: а – sulphuric acid, б – *p*-toluene sulphonic acid, в – orthophosphoric acid. (Conditions are listed in the Tabl. 1): 1 – 70 °C, 2 – 80 °C, 3 – 90 °C, 4 – 100 °C, 5 – 110 °C. The dependence of natural logarithm of rate constant on the reverse temperature (insert)

На основании полученных экспериментальных данных предложены кинетические модели реакций этерификации лимонной кислоты (табл. 3).

Таблица 3

Кинетические модели реакции этерификации лимонной кислоты амиловым спиртом в присутствии разных катализаторов

Table 3. Kinetic models of reaction of citric acid esterification by amyl alcohol at present of different catalysts

| Катализатор | Уравнение скорости реакции |
|-------------------------------|---|
| Серная кислота | $r = (1,9 \pm 0,8) \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-48800}{RT}\right) \cdot C_{кат} \cdot C_{л.к.} \cdot C_{пен}$ |
| <i>n</i> -толуолсульфокислота | $r = (4,0 \pm 0,4) \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-60800}{RT}\right) \cdot C_{кат}^{0,85} \cdot C_{л.к.} \cdot C_{пен}$ |
| Ортофосфорная кислота | $r = (3,2 \pm 0,5) \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-88300}{RT}\right) \cdot C_{кат}^{0,46} \cdot C_{л.к.} \cdot C_{пен}$ |

Реакция этерификации в промышленности проводится с непрерывной азеотропной отгонкой воды, поэтому для кинетической модели выбрано уравнение необратимой реакции второго порядка:

$$r = k_{эф} \cdot C_{сп} \cdot C_{л.к.}, \quad (1)$$

где $k_{эф} = k_{набл} \cdot C_{кат}$. (2)

Решая данное уравнение в интегральном виде относительно времени реакции (τ) получим уравнение (3):

$$\tau = a \cdot b,$$

$$a = \frac{1}{k_{эф}} \cdot \frac{1}{3 \cdot C_0(л.к.) - C_0(сп)}$$

$$b = \ln \frac{C_0(сп) \cdot (C_0(л.к.) - C_0(л.к.) \cdot x)}{C_0(л.к.) \cdot (C_0(сп) - 3 \cdot C_0(л.к.) \cdot x)}$$

$C_0(л.к.)$ – начальная концентрация лимонной кислоты, моль/л; $C_0(сп)$ – начальная концентрация спирта, моль/л; x – конверсия лимонной кислоты; $k_{эф}$ – эффективная константа скорости реакции этерификации лимонной кислоты, мин⁻¹.

Полученные кинетические уравнения были использованы для оценки времени контакта, необходимого для достижения 95%-ной конверсии лимонной кислоты (при температуре 123 °С, мольном соотношении лимонная кислота: спирт = 1:4 и катализаторов в количестве 0,15 моль/л).

Результаты расчета приведены в табл. 4

Таблица 4

Время достижения 95%-ной конверсии лимонной кислоты при используемых различных катализаторах
Table 4. Time to achieve of 95% conversion of citric acid under using the different catalysts

| Катализатор | $k_{эф}$, мин ⁻¹ | Время для достижения 95%-ной конверсии, |
|-------------------------------|------------------------------|---|
| Серная кислота | 0,010 | 1 ч 30 мин |
| <i>n</i> -толуолсульфокислота | 0,008 | 2 ч 5 мин |
| Ортофосфорная кислота | 0,003 | 5 ч 15 мин |

ВЫВОДЫ

Исследована кинетика реакции этерификации лимонной кислоты амиловым спиртом в присутствии катализаторов: серная кислота, *n*-толуолсульфокислота и ортофосфорная кислота.

Определены порядки по катализаторам,

константы скорости реакции этерификации и энергии активации, предложены кинетические модели.

Оценено время, необходимое для достижения 95% конверсии, которое составляет от 1 ч 30 мин до 5 ч 15 мин в зависимости от применяемого катализатора при проведении реакции в неравновесных условиях, близких к промышленным.

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 in polymer science*. 2004. 29. P. 1223-1248.
3. **Honggin Yang, Haiyan Song, Han Zhang, Ping Chen, Zhixi Zhao.** Esterification of citric acid n-butanol over zirconium sulfate supported on molecular sieves. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2014. 381. P. 54-60.
4. **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. *Ind. Eng. Chem.Res.* 2007. 46. P. 3180-3187.
5. **Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е.** Пластификаторы для полимеров. М.: Химия. 1982. 200 с.
6. **Шарафутдинов Р.А.** Изучение кинетики этерификации пропионовой кислоты *n*-бутанолом в присутствии кислотного катализатора. *Вестн. технолог. ун-та.* М.: КНИТУ 2015. Т. 18. № 11. С. 60-61.
7. **Липп С.В., Красных Е.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В.** Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот C2-C6 и спиртов C5-C6. *Химическая пром-ть сегодня.* 2010. № 8. С. 26-31.
8. **Kolah A.K., Asthana N.S., Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J.** Reaction Kinetics for the Heterogeneously Catalyzed Esterification of Succinic Acid with Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. 47. P. 5313-5317.

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 in polymer science*. 2004. 29. P. 1223-1248. DOI: 10.1016/j.propolymsci/2004.10.001.
3. **Honggin Yang, Haiyan Song, Han Zhang, Ping Chen, Zhixi Zhao.** Esterification of citric acid n-butanol over zirconium sulfate supported on molecular sieves. *J.Mol. Cat. A: Chem.* 2014. 381. P. 54-60. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.10.00.
4. **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. *Ind. Eng. Chem.Res.* 2007. 46. P. 3180-3187. DOI: 10.1021/ie060828f.
5. **Barshteiny R.S., Kirilovich V.I., Nosovskiy Yu.E.** Plastisizers for polymers. M.: Khimiya. 1982. 200 p. (in Russian).
6. **Sharafutdinov R.A.** The study of esterification kinetics of propionic acid with n-butanol at the present of acid catalyst. *Vestnik Tekhnol. Univer. M.: KNITU.* 2015. V. 18. N 11. P. 60-61 (in Russian).
7. **Lipp S.V., Krasnykh E.L., Sokolov A.B., Levanova S.V.** Synthesis of esters of carboxylic acids C2-C6 and alcohols C5-C6. *Khimicheskaya Prom. Segodnya.* 2010. N 8. P. 26-31 (in Russian)
8. **Kolah A.K., Asthana N.S., Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J.** Reaction Kinetics for the Heterogeneously Catalyzed Esterification of Succinic Acid with Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. 47. P. 5313-5317. DOI: 10.1021/ie0706616.

Поступила в редакцию 23.09.2016

Принята к опубликованию 29.12.2016

Received 23.09.2016

Accepted 29.12.2016