

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-47-55>



УДК 661.74, 66.097, 66.091

Этерификация яблочной кислоты на различных катализаторах

Н.С. Кузьмина[@], С.В. Портнова, Е.Л. Красных

Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: kusminans@yandex.ru

Цели. Обосновать выбор эффективного катализатора этерификации яблочной кислоты для получения сложных эфиров высокой степени чистоты.

Методы. Для определения качественного и количественного состава реакционных масс были использованы следующие методы анализа: масс-спектрометрия (на приборе FinniganTrace DSQ с базой NIST 2002, Xcalibur 1.31. Sp 5) и газожидкостная хроматография (на аппаратно-программном комплексе «Кристалл 2000М»).

Результаты. Синтезированы сложные эфиры яблочной кислоты и бутилового спирта нормального строения на следующих катализаторах: серная, ортофосфорная, *n*-толуолсульфокислота, Amberlyst 36 Dry, Amberlyst 36 Wet, КУ-2-ФПП и КИФ-Т. Полученные продукты проанализированы методом газожидкостной хроматографии. Строение продуктов подтверждено масс-спектрометрическим методом. Предложены схемы образования побочных продуктов. Оценены выходы и чистота бутилового эфира яблочной кислоты, полученного на разных катализаторах. Показано, что для получения чистого сложного эфира яблочной кислоты с максимальным выходом оптимальным является гетерогенный катализатор Amberlyst 36 Dry.

Выводы. Установлено, что при этерификации яблочной кислоты бутиловым спиртом нормального строения на разных катализаторах образуются побочные продукты – сложные эфиры фумаровой и малеиновой кислот. Накопление побочных продуктов происходит в результате реакций дегидратации яблочной кислоты или его сложного эфира. Показано, что количество побочных продуктов практически не зависит от катализатора, за исключением серной кислоты. Для получения дибутилового эфира яблочной кислоты рекомендуется использовать сульфокатионит Amberlyst 36 Dry, обеспечивающий оптимальное соотношение между конверсией и селективностью.

Ключевые слова: этерификация, сложные эфиры, яблочная кислота, *n*-бутанол, Amberlyst 36 Dry.

Для цитирования: Кузьмина Н.С., Портнова С.В., Красных Е.Л. Этерификация яблочной кислоты на различных катализаторах. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(2):47-55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-47-55>

Esterification of malic acid on various catalysts

Natalia S. Kuzmina[@], Svetlana V. Portnova, Eugen L. Krasnykh

Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: kusminans@yandex.ru

Objectives. The study aims to identify the optimal choice of an effective catalyst for the esterification of malic acid to produce esters of high purity.

Methods. To determine the qualitative and quantitative composition of reaction masses, the following analysis methods were used: mass-spectroscopy (using FinniganTrace DSQ device with NIST 2002, Xcalibur 1.31 Sp 5 database) and gas-liquid chromatography (using the Kristall 2000M software and hardware complex).

Results. Esters of malic acid and butyl alcohol of normal structure were synthesized using the following catalysts: sulfuric, orthophosphoric, *p*-toluenesulfonic acid, Amberlyst 36 Dry, Amberlyst 36 Wet, KU-2-FPP, and KIF-T. The obtained products were analyzed by gas-liquid chromatography. The structure of the products was confirmed by mass spectrometry. Schemes for the formation of byproducts are proposed. The yields and purity of the malic acid butyl esters obtained using different catalysts were evaluated. The results show that the heterogeneous catalyst Amberlyst 36 Dry is optimal for obtaining a pure malic acid ester with a maximum yield.

Conclusions. The results show that during the esterification of malic acid with butyl alcohol of normal structure, byproducts, such as esters of fumaric and maleic acids, are formed using different catalysts. An accumulation of byproducts occurs as a result of reactions of dehydration of malic acid or its ester. The results also show that the number of byproducts is almost independent of the catalyst, with the exception of sulfuric acid. The Amberlyst 36 Dry catalyst provides an optimal ratio between conversion and selectivity for malic acid dibutyl ester production.

Keywords: esterification, esters, malic acid, *n*-butanol, Amberlyst 36 Dry.

For citation: Kuzmina N.S., Portnova S.V., Krasnykh E.L. Esterification of malic acid on various catalysts. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):47-55 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-47-55>

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции в развитии химической промышленности направлены на поиск процессов, независимых от нефти и нефтепродуктов. Большой интерес проявляется к материалам, полученным из возобновляемых источников сырья [1], таким как спирты и карбоновые кислоты.

На сегодняшний день сложные эфиры имеют большой спрос на рынке. Они востребованы в производстве лакокрасочных веществ, пластификаторов, сополимеров, различных присадок к маслам, а также в фармацевтике. Особый интерес представляют сложные эфиры гидроксокарбоновых кислот, получаемых из возобновляемых природных ресурсов. Например, тризамещенные эфиры лимонной кислоты – триалкилцитраты, получаемые этерификацией лимонной кислоты алифатическими спиртами C_2 и C_4 , используются в качестве нетоксичных пластификаторов для ПВХ-изделий или растворителей при производстве пищевых добавок, детских игрушек, бытовых упаковок [2]. Пластификаторы на основе сложных эфиров лимонной кислоты экологичны и обладают высокой пластифицирующей способностью. Другим

перспективным промышленным продуктом, полностью получаемым из растительных компонентов, является сложный эфир яблочной кислоты и *n*-бутилового спирта. Яблочная кислота – это двухосновная оксикарбоновая кислота. Она применяется как пищевая добавка в пищевой промышленности и в медицине. Известны способы получения яблочной кислоты из растительного сырья, например, незрелых яблок, облепихи, листьев хлопчатника, и химические – каталитическая гидратация малеиновой или фумаровой кислоты, которые являются производными от малеинового ангидрида. Этот процесс катализирует фумаратгидратаза или фумараза. Малеиновый ангидрид, в свою очередь, получают окислением углеводов, в основном бутана [3]. Также фумаровую кислоту можно получить из различных ферментативных гидролизатов целлюлозосодержащего сырья под действием биокатализатора [4]. *n*-Бутиловый спирт применяется в лакокрасочной промышленности в качестве растворителя, в производстве смол и пластификаторов и многих других органических соединений. Он может быть получен из химического сырья и путем переработки сельскохозяйственных культур из сахарозы, крахмала или целлюлозы [5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Наиболее простым способом получения эфиров является прямая этерификация кислот спиртами в присутствии катализатора [6]. Этерификацию дикарбоновых кислот спиртами можно осуществить без катализатора, но тогда реакция протекает медленно и для достижения достаточной скорости требуются высокие температуры (200–300 °С) [7]. Для этерификации дикарбоновых кислот в основном используют процесс, в котором в качестве катализатора применяются минеральные кислоты (серная, соляная, ортофосфорная, борная), алкилсульфокислоты (бензол или *n*-толуолсульфокислоты) и арилсульфохлорид [8–10]. Высокую активность проявляют также органические соединения титана [11]. В последнее время в процессах получения эфиров используют гетерогенные катализаторы [12–14].

В промышленности, главным образом, применяют метод этерификации в жидкой фазе в аппаратах периодического или непрерывного действия, основными стадиями которого являются: этерификация, нейтрализация реакционной массы, промывка от гомогенного катализатора, ректификация [15]. Применение гетерогенных катализаторов позволяет упростить аппаратное оформление технологии получения сложных эфиров за счет исключения стадии нейтрализации, промывки этерификата и его сушки, а также способствует сокращению потерь органической кислоты. Кроме того, гетерогенные катализаторы легко регенерируются, что позволяет использовать их многократно. Также важным является снижение количеств образующихся побочных продуктов, что позволит уменьшить энергозатраты на стадии ректификации.

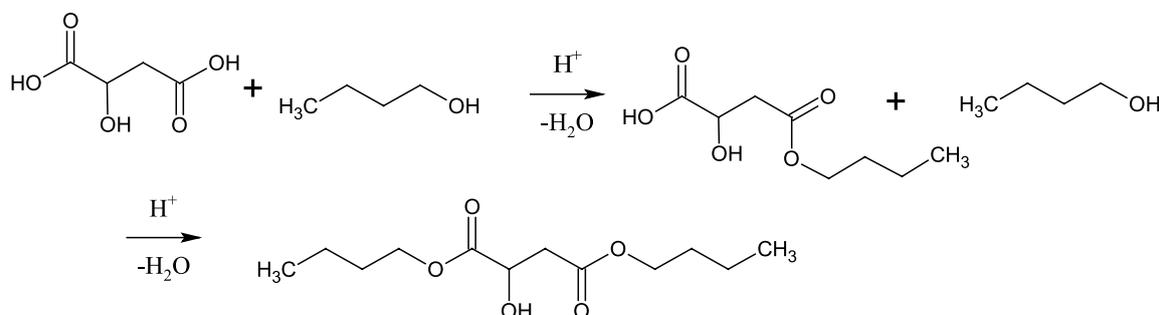
В литературе имеются сведения о возможности получения сложных эфиров яблочной кислоты реакцией этерификации с применением гомогенных катализаторов [16–18]. Данные об этерификации яблочной кислоты на гетерогенных катализаторах отсутствуют. Таким образом, целью настоящей работы является выбор эффективного катализатора этерификации яблочной кислоты для получения сложных эфиров высокой степени чистоты.

Для синтеза сложного эфира использовали рацемат яблочной кислоты DL с содержанием основного вещества не менее 99.3%; *n*-бутиловый спирт марки «хч» с чистотой не менее 99.8%, бензол марки «чда» в качестве азеотропообразующего агента. В качестве катализаторов применяли концентрированную серную кислоту 98%, ортофосфорную кислоту марки «хч» с чистотой не менее 85%, *n*-толуолсульфокислоту марки «ч», сульфокатионитные катализаторы Amberlyst 36 Dry и Amberlyst 36 Wet, КУ-2-ФПП и КИФ-Т.

Перед синтезом проводили очистку *n*-толуолсульфокислоты [19]. Сульфокатиониты КУ-2 ФПП (содержание влаги не более 30%) и КИФ-Т (содержание влаги не более 30–60%) измельчали до размеров 1–2 мм и использовали без дополнительной сушки. Amberlyst 36 Dry (содержание влаги не более 1.5–2%) и Amberlyst 36 Wet (содержание влаги не более 53–59%) также использовали без дополнительной сушки.

Этерификация *n*-бутилового спирта яблочной кислотой протекает в соответствии с реакцией 1.

В круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружали 10 г (0.07 моль) яблочной кислоты, 4-х кратный мольный избыток спирта (22 мл *n*-бутанола), 40 мл бензола и 1 масс. % катализатора. Полученную смесь кипятили с азеотропной отгонкой воды до прекращения ее выделения. При использовании гомогенного катализатора реакционную смесь сначала промывали раствором соды для нейтрализации кислоты, затем дистиллированной водой до нейтрального pH, при гетерогенном – отфильтровывали. Полученную реакционную массу перегоняли при остаточном давлении 50 мм.рт.ст. для отделения бензола и избытка бутилового спирта. Чистый эфир выделяли фракционной перегонкой при остаточном давлении 13–15 мм.рт.ст. Температура кипения дибутилового эфира яблочной кислоты 185–186 °С.



Реакция 1
Reaction 1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ реакционной массы и полученных эфиров проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк Аналитик» на базе хроматографа «Кристалл-2000М», оснащенного пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с привитой неполярной фазой DB-1, 100м × 0.2 мм × 0.5 мкм. Параметры анализа:

1) температурный режим колонки: в течение 20 мин выдерживали температуру 150 °С, далее поднимали температуру до 260 °С со скоростью нагрева 5 °С в минуту;

2) температура испарителя – 250 °С;

3) температура детектора – 280 °С;

4) газ-носитель – гелий, деление потока 1/40.

Объем пробы 1 мкл.

Типичная хроматограмма дибутилового эфира яблочной кислоты представлена на рис. 1.

На хроматограмме четко видны два пика рядом с основным продуктом. Для их идентификации проводился масс-спектроскопический анализ на приборе Finnigan Trace DSQ ионизацией электронным ударом при энергии ионизирующих электронов 70 эВ с базой NIST 2002, Xcalibur 1.31. Sp 5¹. Условия проведения анализа: капиллярная колонка ZB 5MS со слабополярной фазой, длина 30 м; внутренний диаметр 0.32 мм; температура инжектора – 250 °С; температура трансферлайна – 280 °С; режим термостатирования колонки: в течение 1 минуты выдерживали температуру 80 °С, далее повышали температуру

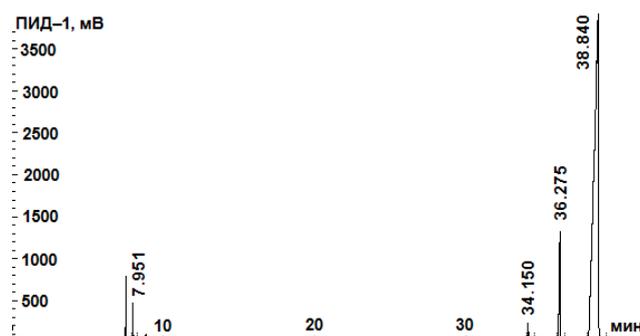


Рис. 1. Хроматограмма дибутилового эфира яблочной кислоты.

Fig. 1. Chromatogram of malic acid dibutyl ester.

до 300 °С со скоростью нагрева 10 °С в минуту; газ-носитель – гелий; расход газа-носителя – 1.3 мл/мин.

По данным базы NIST было установлено, что пик на 34 минуте принадлежит дибутилового эфиру малеиновой кислоты (рис. 2), на 36 минуте – дибутилового эфиру fumarовой кислоты (рис. 3), и основной пик на 38 минуте – бутилового эфиру яблочной кислоты (рис. 4).

Образование эфиров малеиновой и fumarовой кислот возможно двумя способами. Во-первых, это этерификация соответствующих непредельных кислот, содержащихся в качестве примесей в яблочной кислоте, бутанолом по реакции 2.

При этом содержание дибутилового эфира малеиновой кислоты должно быть значительно больше, поскольку эта кислота является основной примесью в исходном сырье.

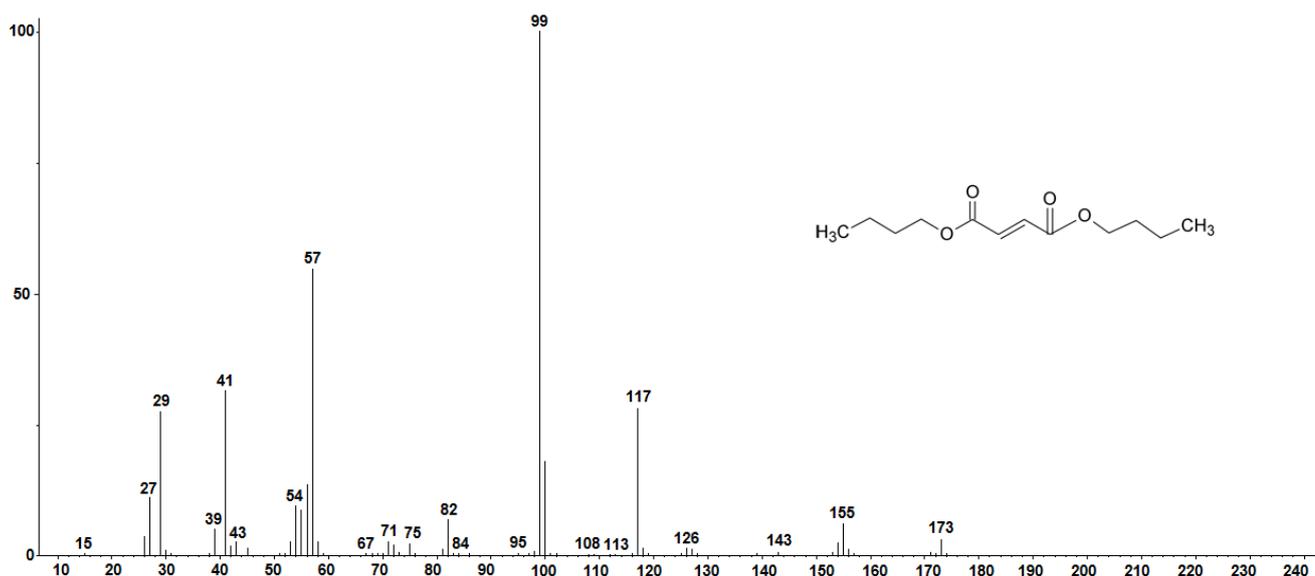
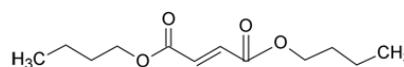


Рис. 2. Масс-спектр дибутилового эфира малеиновой кислоты.

Fig. 2. Mass spectrum of maleic acid dibutyl ester.



¹ NIST Chemistry Webbook, SRD 69. URL: webbook.nist.gov/chemistry/ (Accessed 20.09.2017). <https://doi.org/10.18434/T4D303>

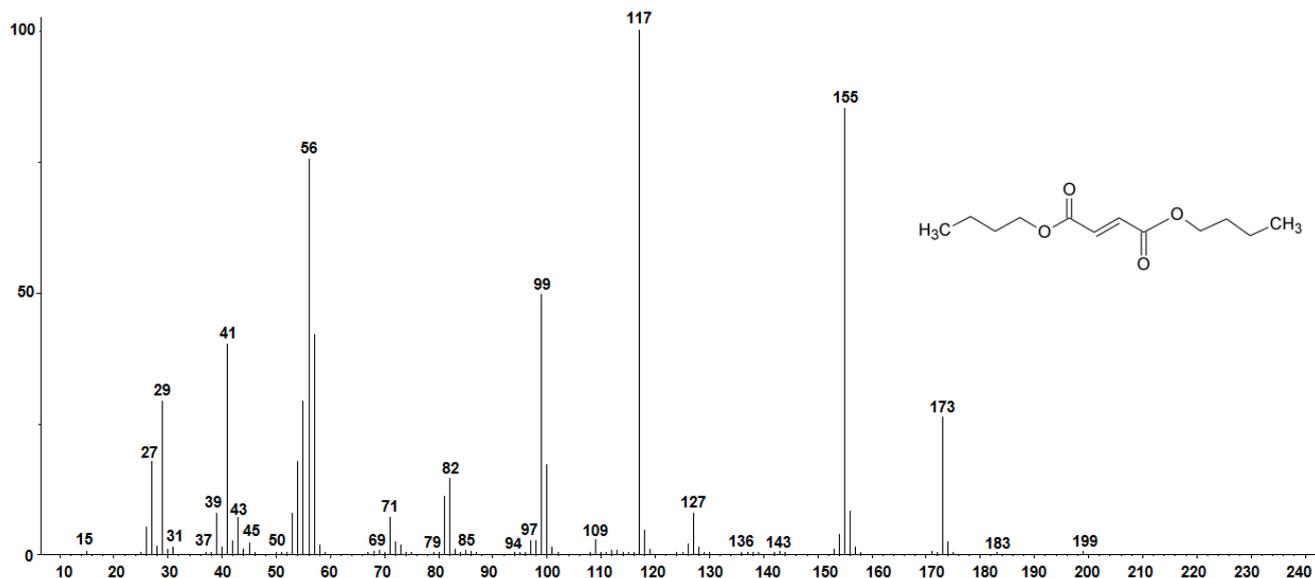


Рис. 3. Масс-спектр дибутилового эфира fumaric кислоты.

Fig. 3. Mass spectrum of fumaric acid dibutyl ester.

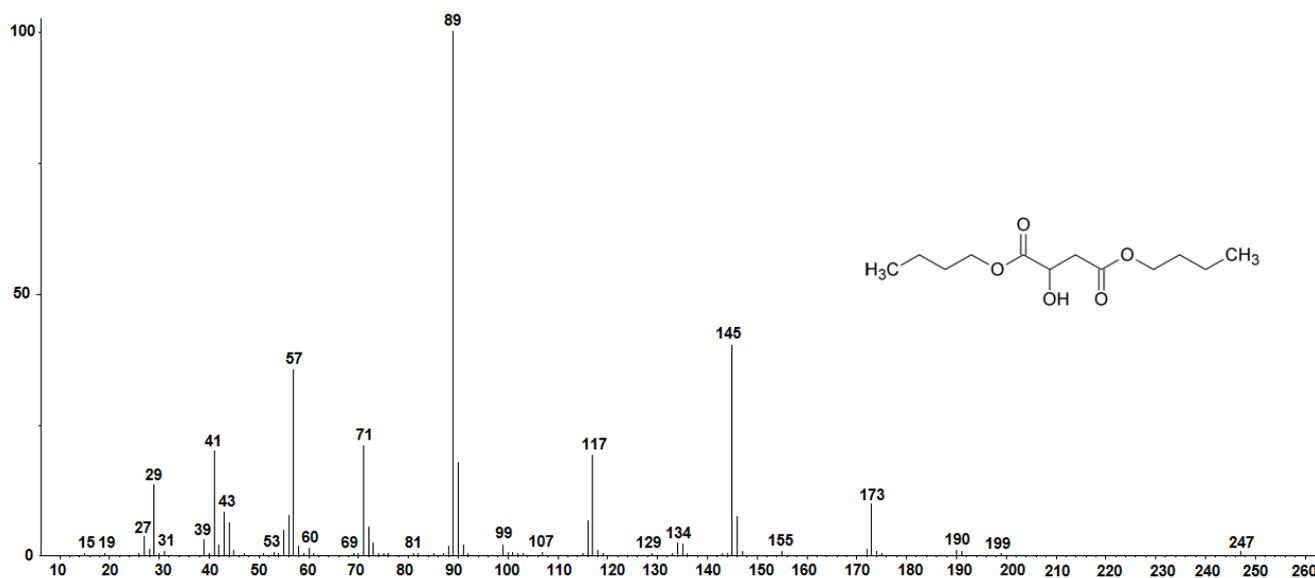
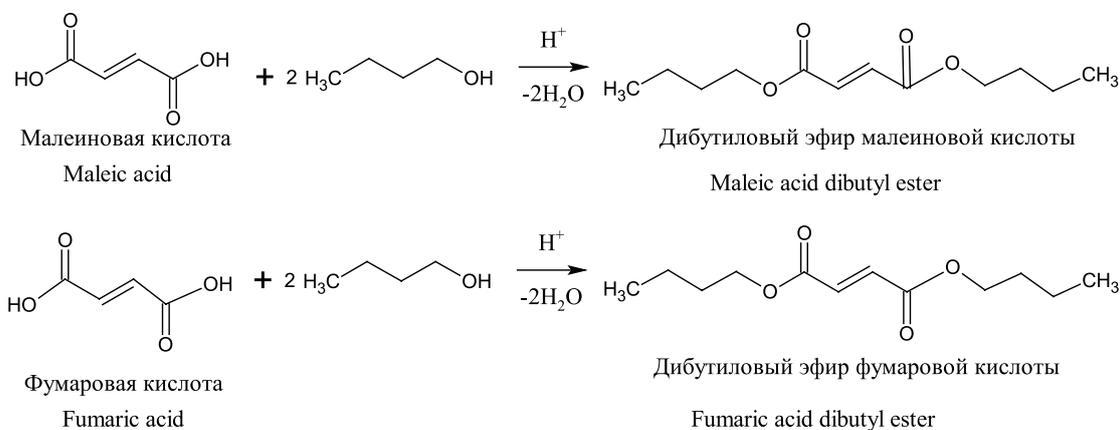


Рис. 4. Масс-спектр дибутилового эфира яблочной кислоты.

Fig. 4. Mass spectrum of malic acid dibutyl ester.



Реакция 2
Reaction 2

Второй вариант – это дегидратация яблочной кислоты с последующей этерификацией (реакция 3 и далее реакция 2) или дегидратация самих эфиров яблочной кислоты по реакции 4. Более вероятным продуктом в этом случае является эфир фумаровой кислоты.

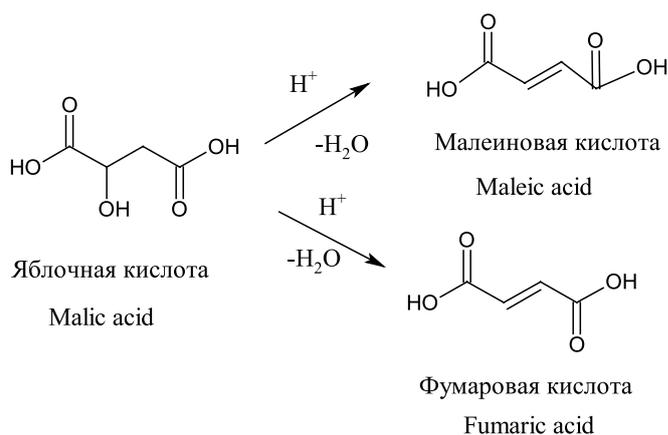
Выход бутилового эфира яблочной кислоты составил: 71% для серной кислоты; 68% для ортофосфорной кислоты; 56% в случае *n*-толуолсульфокислоты; 70% для Amberlyst 36 Dry и 86% для КУ-2-ФПП. При использовании катализаторов Amberlyst 36 Wet и КИФ-Т наблюдали осмоление реакционной массы в процессе синтеза, вследствие чего получить чистый эфир на данных катализаторах не удалось. Примеси эфиров малеиновой и фумаровой кислот присутствовали во всех полученных образцах в разных количествах. Количество эфиров малеиновой кислоты превышало содержание эфиров фумаровой кислоты, что свидетельствует об их образовании по второму варианту.

Для оценки активности применяемых катализаторов был проведен ряд экспериментов в идентичных начальных условиях: температура – 85 °С; количество катализатора 1 масс. %; время синтеза 80 минут. Проводили анализ реакционной массы и

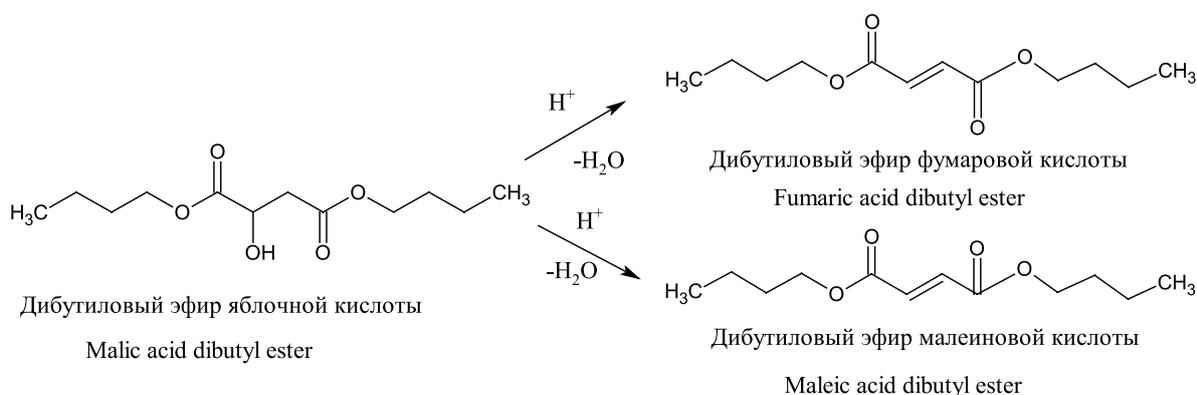
рассчитывали конверсию яблочной кислоты. Также анализировали состав готового продукта после выделения и очистки по описанной выше методике. Результаты представлены в таблице.

Анализ таблицы показывает, что конверсия яблочной кислоты, как и следовало ожидать, максимальна на серной кислоте. Конверсия на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry сравнима с конверсией на *n*-толуолсульфокислоте. Снижение конверсии яблочной кислоты при использовании Amberlyst 36 Wet объясняется меньшим количеством активных центров по сравнению с Amberlyst 36 Dry из-за большего содержания влаги в катализаторе. Наименьшую каталитическую активность в реакции этерификации яблочной кислоты за рассмотренный промежуток времени проявляют ортофосфорная кислота, катиониты КУ-2-ФПП и КИФ-Т.

При выделении готового продукта содержание побочных продуктов практически не изменялось. Из таблицы видно, что наибольший процент примесей наблюдается при использовании в качестве катализатора серной кислоты. Содержание эфиров малеиновой и фумаровой кислот при использовании других катализаторов (за исключением Amberlyst 36 Wet и КИФ-Т) находится на



Реакция 3
Reaction 3



Реакция 4
Reaction 4

Анализ полученного продукта на разных катализаторах
Analysis of reaction mass and product on different catalysts

Наименование катализатора Catalyst	Конверсия яблочной кислоты на 80 минуте синтеза, % Conversion of malic acid at 80 minutes, %	Содержание эфиров после выделения и очистки, % Concentration of the product after purification, %		
		Побочные продукты Byproducts	Дибутиловый эфир fumarовой кислоты Fumaric acid dibutyl ester	Основной продукт Main product
Серная кислота Sulfuric acid	95.0	0.9	12.6	86.5
Ортофосфорная кислота Orthophosphoric acid	15.9	0.05	1.15	98.8
<i>n</i> -Толуол-сульфокислота <i>p</i> -Toluenesulfonic acid	45.4	0.2	1.1	98.7
Amberlyst 36 Dry	47.1	0.05	1.25	98.7
Amberlyst 36 Wet	30.8	Осмоление реакционной массы Tarring of the reaction mass		
КУ-2-ФПП КУ-2-FPP	14.3	0.06	1.24	98.7
КИФ-Т KIF-T	5.98	Осмоление реакционной массы Tarring of the reaction mass		

одном уровне и составляет 1.2–1.3 масс. %. Осмоление реакционной массы при использовании катализаторов Amberlyst 36 Wet и КИФ-Т возможно связано с более высокой каталитической активностью в реакции дегидратации и возможной олигомеризацией непредельных кислот, хотя по основным параметрам (полной статической обменной емкости и площади поверхности) Amberlyst 36 Wet и Amberlyst 36 Dry практически равны.

Таким образом, из рассмотренных катализаторов сульфокатионит Amberlyst 36 Dry позволяет проводить процесс этерификации яблочной кислоты с высокой конверсией и селективностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при этерификации яблочной кислоты бутиловым спиртом нормального строения на разных катализаторах образуются побочные про-

дукты – сложные эфиры fumarовой и малеиновой кислот. Накопление побочных продуктов происходит в результате реакций дегидратации яблочной кислоты или его сложного эфира. Показано, что количество побочных продуктов практически не зависит от катализатора, за исключением серной кислоты. Для получения дибутилового эфира яблочной кислоты рекомендуется использовать сульфокатионит Amberlyst 36 Dry, обеспечивающий оптимальное соотношение между конверсией и селективностью.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00574 а.

The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of scientific project No. 18-08-00574a.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузнецов Б.Н. Актуальные направления химической переработки возобновляемой растительной биомассы. *Химия уст. разв.* 2011;19(1):77-85.
- Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л., Александров А.Ю. Этерификация лимонной кислоты алифатическими спиртами C₂-C₅. *Тонкие химические технологии.* 2017;12(3):28-32.
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-3-28-32>
- Hermann, B.G., Patel, M. Today's and tomorrow's bio-based bulk chemicals from white biotechnology. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2007;136(3):361-388.
<https://doi.org/10.1007/s12010-007-9031-9>

REFERENCES

- Kuznetsov B.N. Urgent Directions of Chemical Processing of Renewable Plant Biomass. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya = Chem. Sust. Dev.* 2011;19(1):77-85 (in Russ.).
- Sushkova S. V., Levanova S. V., Glazko I. L., Alexandrov A. Yu. Esterification of citric acid with aliphatic alcohols C₂-C₅. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2017;12(3):28-32 (in Russ.).
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-3-28-32>
- Hermann B.G., Patel M. Today's and tomorrow's bio-based bulk chemicals from white biotechnology. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2007;136(3):361-388.
<https://doi.org/10.1007/s12010-007-9031-9>

4. Сенько О.В., Степанов Н.А., Маслова О.В., Лягин И.В., Ефременко Е.Н. Ресурсосберегающая биотехнология получения фумаровой кислоты из возобновляемого растительного сырья. *Вестник КузГТУ*. 2013;1(95):111-113.
5. Santiago Malmierca, Rebeca Díez-Antolínez, Ana Isabel Paniagua, and Mariano Martín. Technoeconomic Study of Biobutanol AB Production. 1. Biomass Pretreatment and Hydrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017;56(6):1518-1524. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02943>
6. Барштейн Р.С., Кирилович В.М., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия; 1982. 200 с.
7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. М.: Химия; 1988. 592 с. ISBN: 5-7245-0008-6
8. Липп С.В., Красных Е.Л., Соколов А.Б., Глазко И.Л., Леванова С.В. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот C₂-C₆ и спиртов C₃-C₆. *Хим. Пром. сегодня*. 2010;8:26-31.
9. Melnyk S., Melnyk Yu., Nykulyshyn I., Shevchuk L. Research into esterification of mixture of lower dicarboxylic acids by 2-ethylhexan-1-ol in the presence of *p*-toluensulfonic acid. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017;6,6(90):10-16. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.114324>
10. Houston T.A., Wilkinson B.L., Blanchfield J.T. Boric Acid Catalyzed Chemoselective Esterification of α -Hydroxycarboxylic Acids. *Org. Lett.* 2004;6(5):679-681. <https://doi.org/10.1021/ol036123g>
11. Нафикова Р.Ф., Рахматуллина Ж.Ф., Рахимкулова А.А., Рахимкулов А.Г., Рахматуллина Ф.Т. Получение фталатного пластификатора с использованием кубовых остатков бутиловых спиртов. *Башкирский химический журнал*. 2006;13(3):60-62.
12. Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Maksimov A.L. Heterogeneous catalytic conversion of glycerol with *n*-butyl alcohol. *Pet. Chem.* 2016;56(2):125-130. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010060>
13. Громова В.В., Мамарасулова З.В. Термическая этерификация пентаэритрита алифатическими монокарбоновыми кислотами. *Известия СПбГТИ (ТУ)*. 2013;20(46):64-67.
14. Корнилов П.И., Качалова Т.Н. 3D проектирование установки получения кислородсодержащей добавки к автомобильному бензину. *Вестник Казанского технологического университета*. 2013;16(9):226-227.
15. Migdal C.A., Rowland R.G. Lubricant compositions containing hydroxyl carboxylic and hydroxyl polycarboxylic acid esters: US Pat. 7696136. 2005/0198894 A 1; prior publ. data 15.09.2005; date of patent 13.04.2010.
16. Xiang Z., Xiaodong L. Circular reaction water phase organic acid esterifying device and organic acid esterifying method thereof: CN Pat. 105884611; prior publ. data 26.05.2016; date of patent 24.08.2016.
17. Houston T.A., Wilkinson B.L., Blanchfield J.T. Boric Acid Catalyzed Chemoselective Esterification of α -Hydroxycarboxylic Acids. *Org. Lett.* 2004;6(5):679-681. <https://doi.org/10.1021/ol036123g>
18. Справочник нефтехимика: в 2-х т. Т. 2, под ред. С.К. Огородникова. Л.: Химия; 1978. 592 с.
19. Агейчева Я.Н., Мерзлякова Н.В., Шевцова И.Н. Способ очистки *p*-толуолсульфокислоты: а.с. 1139725 А СССР. № 3491193/23-04; заявл. 08.09.1982; опубл. 15.02.1985. Бюл. № 6.
4. Senko O.V., Stepanov N.A., Maslova O.V., Lyagin I.V., Efremenko E.N. Resource-saving biotechnology of fumaric acid production from renewable sources. *Vestnik KuzGTU*. 2013;1(95): 111-113 (in Russ.).
5. Santiago Malmierca, Rebeca Díez-Antolínez, Ana Isabel Paniagua, and Mariano Martín. Technoeconomic Study of Biobutanol AB Production. 1. Biomass Pretreatment and Hydrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017;56(6):1518-1524. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02943>
6. Barshtein R.S., Kirilovich V.M., Nosovskii Yu.E. *Plastifikatory dlya polimerov* (Plasticizers for polymers). Moscow: Khimiya; 1982. 200 p. (in Russ.).
7. Lebedev N.N. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza: Uchebnik dlya vuzov* (Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis: Textbook for high schools). Moscow: Khimiya; 1988. 592 p. (in Russ.). ISBN: 5-7245-0008-6
8. Lipp S.V., Krasnyh E.L., Sokolov A.B., Glazko I.L., Levanova S.V. Synthesis of C₂-C₆ dicarboxylic acid esters and C₃-C₆ alcohols. *Khim. Prom. Segodnya = Chem. Ind. Today*. 2010;8:26-31 (in Russ.).
9. Melnyk S., Melnyk Yu., Nykulyshyn I., Shevchuk L. Research into esterification of mixture of lower dicarboxylic acids by 2-ethylhexan-1-ol in the presence of *p*-toluensulfonic acid. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017;6/6(90):10-16. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.114324>
10. Houston T.A., Wilkinson B.L., Blanchfield J.T. Boric Acid Catalyzed Chemoselective Esterification of α -Hydroxycarboxylic Acids. *Org. Lett.* 2004;6(5):679-681. <https://doi.org/10.1021/ol036123g>
11. Nafikova R.F., Rahmatullina Z.F., Rahimkulova A.A., Rahimkulov A.G., Rahmatullina F.T. The reception of the ftalate plastificator with the use of the indigorests of the butyl alcohol. *Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal = Bashkir Chem. J.* 2006;13(3):60-62 (in Russ.).
12. Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Maksimov A.L. Heterogeneous catalytic conversion of glycerol with *n*-butyl alcohol. *Pet. Chem.* 2016;56(2):125-130. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010060>
13. Gromova V.V., Mamarasulova Z.V. Thermak esterification of pentaerytrite by aliphatic monocarboxylic acids. *Bulletin of St PbsIT (TU)*. 2013;20(46):64-67 (in Russ.).
14. Kornilov P.I., Kachalova T.N. 3D design of the plant for obtaining an oxygen-containing additive to automotive gasoline. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta (Herald of Kazan Technological University)*. 2013;16(9):226-227 (in Russ.).
15. Migdal C.A., Rowland R.G. Lubricant compositions containing hydroxyl carboxylic and hydroxyl polycarboxylic acid esters: US Pat. 7696136. 2005/0198894 A 1; prior publ. data 15.09.2005; date of patent 13.04.2010.
16. Xiang Z., Xiaodong L. Circular reaction water phase organic acid esterifying device and organic acid esterifying method thereof: CN Pat. 105884611; prior publ. data 26.05.2016; date of patent 24.08.2016.
17. Houston T.A., Wilkinson B.L., Blanchfield J.T. Boric Acid Catalyzed Chemoselective Esterification of α -Hydroxycarboxylic Acids. *Org. Lett.* 2004;6(5):679-681. <https://doi.org/10.1021/ol036123g>
18. Ogorodnikov S.K. (Ed.). *Spravochnik neftekhimika* (Petrochemicals Handbook). V. 2. Moscow: Khimiya; 1978. 592 p. (in Russ.).
19. Ageicheva Ya.N., Merzlyakova N.V., Shevtsova I.N. *Sposob ochistki p-toluolsul'fokisloty* (Method of purification of *p*-toluene sulfonic acid): USSR Pat. 1139725 A; 1985.

Об авторах:

Кузьмина Наталья Сергеевна, инженер кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: kusminans@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5951-5653>

Портнова Светлана Валериевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). Scopus Author ID: 42062133500, Researcher ID: D-5622-2014, <https://orcid.org/0000-0003-2595-0654>

Красных Евгений Леонидович, доктор химических наук, заведующий кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). Scopus Author ID: 6602271562, Researcher ID: I-6314-2013, <https://orcid.org/0000-0002-3886-1450>

About the authors:

Natalia S. Kuzmina, Engineer, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: kusminans@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5951-5653>

Svetlana V. Portnova, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). Scopus Author ID: 42062133500, Researcher ID: D-5622-2014, <https://orcid.org/0000-0003-2595-0654>

Eugen L. Krasnykh, Dr. of Sci. (Chemistry), Head of the Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). Scopus Author ID: 6602271562, Researcher ID: I-6314-2013, <https://orcid.org/0000-0002-3886-1450>

*Поступила: 12.12.2019; Получена после доработки: 02.03.2020; Принята к опубликованию: 06.04.2020.
Submitted: December 12, 2019; Reviewed: March 02, 2020; Accepted: April 06, 2020.*