

УДК 661.11+547.326

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-28-38>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Кинетические закономерности этерификации неопентилгликоля уксусной и 2-этилгексановой кислотами

Д.С. Чичева, Е.Л. Красных✉, В.А. Шакун

Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [kinterm@samgtu.ru](mailto:kinterm@samgtu.ru)

### Аннотация

**Цели.** Разработка отечественной технологии получения экологически чистых нефталатных пластификаторов, смазывающих и трансформаторных жидкостей на основе продукта оксосинтеза — неопентилгликоля (НПГ).

**Методы.** Методология работы заключалась в исследовании кинетических закономерностей реакции этерификации НПГ уксусной и 2-этилгексановой кислотами в условиях самокатализа при восьмикратном мольном избытке монокарбоновых кислот. Нарработку сложных эфиров НПГ вели методом азеотропной этерификации в присутствии растворителей — бензола и *m*-ксилола. Полученные диэфиры выделяли из реакционной массы вакуумной ректификацией. Чистота полученных диэфиров НПГ составляла не менее 99.7 мас. %. Качественный и количественный состав реакционных проб проводили методами инфракрасной спектроскопии, газовой хромато-масс-спектрометрией и газожидкостной хроматографией.

**Результаты.** В работе представлены результаты кинетических исследований реакций этерификации НПГ уксусной и 2-этилгексановой кислотами. Проведено сравнение скоростей реакции и реакционной способности используемых кислот. В заданных условиях наработаны диэфиры НПГ и определены их некоторые физико-химические свойства, позволяющие рекомендовать полученные данные для разработки промышленной технологии получения сложных диэфиров НПГ.

**Выводы.** Установлено, что при восьмикратном мольном избытке кислоты в условиях самокатализа выход диацетата НПГ, равный 95%, достигается в течение 20–22 ч при оптимальной температуре процесса 100–110°C; ди(2-этилгексаноата) НПГ — в течение 26–28 ч при 160–170°C. Определены энергии активации и предэкспоненциальные множители реакций образования моно- и диэфиров НПГ с уксусной и 2-этилгексановой кислотами. Представлены кинетические модели этерификации.

### Ключевые слова

неопентилгликоль, неополиолы, этерификация, самокатализ, сложные эфиры, уксусная кислота, 2-этилгексановая кислота, пластификатор

**Поступила:** 17.05.2023

**Доработана:** 12.07.2023

**Принята в печать:** 22.12.2023

### Для цитирования

Чичева Д.С., Красных Е.Л., Шакун В.А. Кинетические закономерности этерификации неопентилгликоля уксусной и 2-этилгексановой кислотами. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):28–38. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-28-38>

RESEARCH ARTICLE

# Kinetic regularities of neopentyl glycol esterification with acetic and 2-ethylhexanoic acids

D.S. Chicheva, E.L. Krasnykh<sup>✉</sup>, V.A. Shakun

Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia

<sup>✉</sup> Corresponding author, e-mail: kinterm@samgu.ru

## Abstract

**Objectives.** Development of a domestic technology for producing environmentally friendly non-phthalate plasticizers, lubricants and transformer fluids based on neopentyl glycol (NPG), an oxo-synthesis product.

**Methods.** The methodology of the work was to study the kinetic laws of NPG esterification with acetic and 2-ethylhexanoic acids under self-catalysis conditions with an 8-fold molar excess of monocarboxylic acids. The production of NPG esters was carried out by azeotropic esterification in the presence of solvents—benzene and *m*-xylene. The resulting diesters were isolated from the reaction mass by vacuum rectification. The purity of the obtained NPG diesters was no less than 99.7 wt %. Analysis of the qualitative and quantitative composition of reaction samples was carried out using infrared spectroscopy, gas chromatography–mass spectrometry and gas–liquid chromatography.

**Results.** The paper presents the results of kinetic studies on NPG esterification of with acetic and 2-ethylhexanoic acids. It compares the reaction rates and reactivity of the acids used. Under the given conditions, NPG diesters were produced, and some of their physicochemical properties were determined. This enabled the data obtained to be used for the development of industrial technology in the production of NPG diesters.

**Conclusions.** It was established that with an eightfold molar excess of acid under self-catalysis conditions, a yield of NPG diacetate equal to 95% is achieved within 20–22 h at an optimal process temperature of 100–110°C; NPG di(2-ethylhexanoate)—within 26–28 h at 160–170°C. The activation energies and pre-exponential factors for the formation of NPG mono- and diesters with acetic and 2-ethylhexanoic acids were established. The paper presents the kinetic models of esterification.

## Keywords

neopentyl glycol, neopolyols, esterification, self-catalysis, esters, acetic acid, 2-ethylhexanoic acid, plasticizer

Submitted: 17.05.2023

Revised: 12.07.2023

Accepted: 22.12.2023

## For citation

Chicheva D.S., Krasnykh E.L., Shakun V.A. Kinetic regularities of neopentyl glycol esterification with acetic and 2-ethylhexanoic acids. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):28–38. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-28-38>

## ВВЕДЕНИЕ

В сложившейся экологической ситуации производство фталатных пластификаторов строго регламентируется со стороны экологов, что заставляет современных производителей пластификаторов активно развивать и создавать альтернативные сырьевые источники и варианты их получения. Так, синтез-газ, необходимый для синтеза олефинов оксо-синтезом, может быть получен паровой конверсией или парциальным окислением метана. Благодаря этому природный газ является доступным сырьем для получения спиртов и карбоновых кислот, являющихся исходными компонентами в реакциях этерификации. Карбоновые кислоты получают низкотемпературным окислением кислородом или воздухом продуктов гидроформилирования низших

олефинов — альдегидов, а спирты — каталитическим гидрированием.

Процессы оксосинтеза преимущественно направлены на получение кислородсодержащих продуктов линейного строения, однако 30–35% продуктов приходится на альдегиды изостроения [1]. Среди них — региоизомерный изобутиральдегид, его альдольной конденсацией с формальдегидом с последующим каталитическим гидрированием получают один из важнейших спиртов неостроения — неопентилгликоль (НПГ, 2,2-диметил-1,3-пропандиол).

Благодаря особенностям строения НПГ — наличию в молекуле четвертичного атома углерода — сложные эфиры НПГ отличаются хорошей способностью к биологическому разложению в аэробных и анаэробных условиях [2], являются термостабильными и имеют низкие температуры плавления [3].

Они обладают пониженным потенциалом окисления и гидролиза по сравнению с природными сложными эфирами [4], благодаря чему рассматриваются как потенциальные экологически чистые изолирующие жидкости [5].

Значительная часть производимого в промышленности НПП используется для получения сложных эфиров различной структуры, которые применяются в косметической и полимерной промышленности, а также в качестве пластификаторов и синтетических масел [6]. Пластификаторы на основе НПП имеют IV класс опасности [7] и являются экологически более безопасными по сравнению с фталатными пластификаторами, имеющими II класс опасности [7].

Мировой рынок НПП в 2020 г. составил 1346 млн. долларов США, а среднегодовой темп роста в течение прогнозируемого периода 2021–2027 гг. составит 4.1%<sup>1</sup>. При этом в России производство НПП не осуществляется, однако для освоения современных процессов оксосинтеза и их усовершенствования у России есть все предпосылки, что позволит организовать отечественное производство экологически чистых пластифицирующих материалов и снизить количество сжигаемого природного газа.

Основным промышленным способом получения сложных эфиров является реакция этерификации с применением кислотных гомогенных и гетерогенных катализаторов — серной и ортофосфорной кислот, сульфокатионитов. Использование в качестве катализатора минеральных кислот приводит к осмолению и снижению цветостабильности реакционной массы, повышая затраты на выделение и очистку целевого продукта. В связи с этим существует тенденция использования в реакциях этерификации гетерогенных катализаторов (ионообменных смол) из-за простоты отделения реакционной массы от катализатора и отсутствия сточных вод [8].

Используемые для этерификации карбоновые кислоты — слабые ацилирующие реагенты, способные к автопротолизу [9], что дает возможность проводить процесс без использования катализатора — в условиях самокатализа. Значения рК карбоновых кислот не сильно отличаются от рК катализатора (значения рК уксусной кислоты (УК) и катализатора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (по первой группе) равны 4.76 и 2.12 соответственно). Несмотря на большее время протекания реакции в условиях самокатализа, решается проблема протекания побочных реакций в системе, что позволяет получать сложные эфиры, требующие при необходимости минимальной дополнительной очистки.

В литературе, посвященной исследованиям этерификации НПП, практически отсутствует информация о проведении кинетических исследований реакции

этерификации в условиях самокатализа. Поэтому нами проведены исследования кинетики этерификации НПП УК и 2-этилгексановой (2ЭГ) кислотами в условиях самокатализа с целью создания теоретических основ для разработки отечественной технологии получения экологически чистых нефталатных пластификаторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В качестве реагентов в исследовании процессов этерификации НПП были взяты две монокарбоновые кислоты — УК и 2ЭГ — чистотой не менее 97 мас. % и НПП чистотой не менее 99.8 мас. %.

### Синтез сложных эфиров НПП

НПП — двухатомный спирт, реакция этерификации с его участием является равновесной и протекает последовательно через образование моноэфира, заканчиваясь образованием диэфира (рис. 1). Кроме того, возможна и реакция диспропорционирования моноэфиров. Однако данная реакция протекает в очень незначительной степени, и вклад ее в кинетику процесса невелик [10].

Наработку сложных диэфиров НПП осуществляли азеотропной этерификацией при мольном соотношении кислота/спирт равном 8 : 1, в условиях самокатализа с использованием ловушки Дина–Старка для отделения реакционной воды. В качестве азеотропобразующих агентов использовали бензол (*Реактив*, Россия) при синтезе диацетата НПП и *m*-ксилол (*ЭКОС-1*, Россия) при синтезе ди(2-этилгексаноата) НПП. Выбор ацилирующих реагентов обусловлен разностью длин их алкильных цепей, что позволяет оценить влияние длины углеродной цепи кислоты на скорость реакции, время синтеза эфиров, некоторые физико-химические свойства и, как следствие, на область применения полученных диэфиров НПП. Окончание реакции определяли по прекращению образования воды. Далее под вакуумом отгоняли избыток карбоновой кислоты и проводили отмывку полученных диэфиров от следов кислоты 5% раствором  $\text{NaHCO}_3$ . Очистку от побочных продуктов в случае диацетата НПП осуществляли ректификацией под вакуумом, а в случае ди(2-этилгексаноата) НПП обработкой отбеленной глиной для очистки от смол и промывкой водным раствором гипохлорита натрия для осветления [11]. Чистота полученных эфиров составляла не менее 99 мас. % (определена методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ)).

<sup>1</sup> Global neopentyl glycol market 2021 – industry statistics. Gen Consulting. 2020.

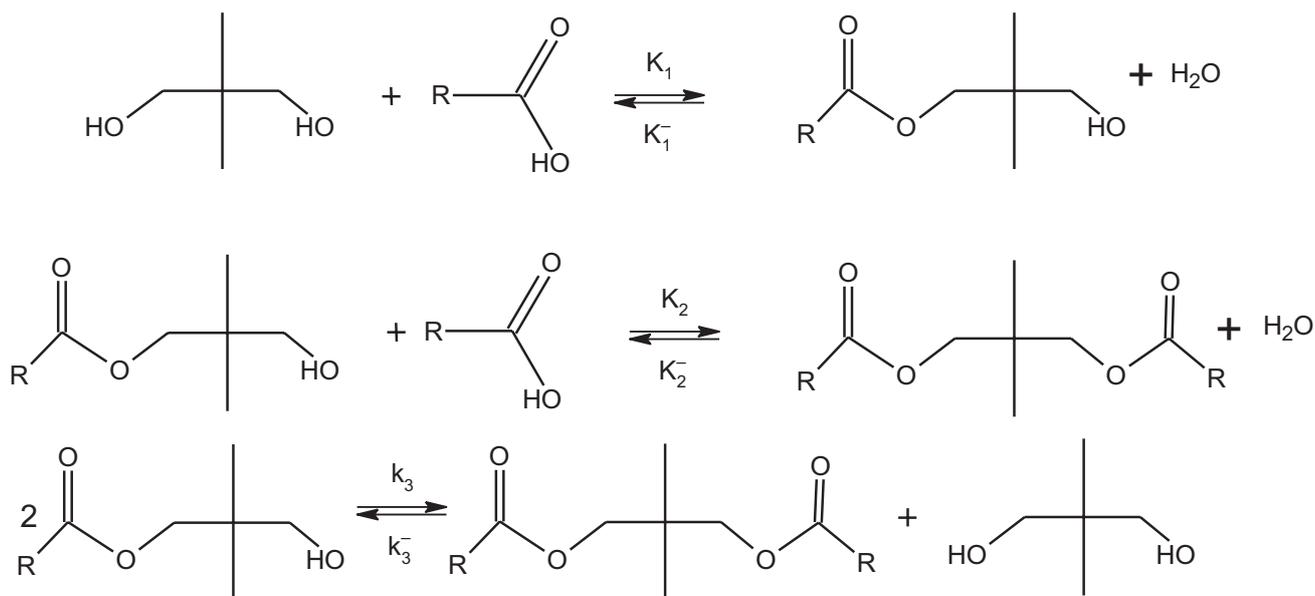


Рис. 1. Схема реакций этерификации НПГ монокарбоновыми кислотами

Fig. 1. Scheme of neopentylglycol (NPG) esterification with monocarboxylic acids

## Идентификация и анализ

Идентификация компонентов реакционных смесей выполнена методом газовой хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent 6850 (Agilent Technologies, США), оснащённом капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E (30 м × × 250 мкм × 0.25 мкм) на хроматографической колонке HP-5MS (неподвижная фаза: 5% дифенилполисилоксана + 95% диметилполисилоксана) и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 eV.

Также структура полученных диэфиров НПГ подтверждалась методом инфракрасной (ИК) спектроскопии на приборе ИК Фурье-спектрометр ФСМ 2201 (Инфраспек, Россия), оснащённом приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа МНПВО36 с призмой на основе селенида цинка (ZnSe).

Анализ реакционных проб проводили методом ГЖХ с помощью хроматографа Кристалл-2000М (Хроматэк, Йошкар-Ола, Россия), оснащённого пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой размером 100 м × 0.2 мм × 0.5 мкм с привитой неподвижной жидкой фазой DB-1 (диметилполисилоксан). Массы компонентов определяли методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта. Режимы анализа представлены в табл. 1.

## Кинетические исследования

Кинетические исследования проводили в условиях самокатализа, в отсутствие азеотропообразующего агента, при мольном соотношении кислота/спирт

Таблица 1. Режимы анализа реакционной массы методом ГЖХ

Table 1. Modes of reaction mass analysis using the gas-liquid chromatography (GLC)

Параметр Parameter	НПГ + УК NPG + AA	НПГ + 2ЭГ NPG + 2EH
Температура колонки, °C Column temperature, °C	100–170*	250
Температура испарителя, °C Evaporator temperature, °C	350	330
Температура детектора, °C Detector temperature, °C	300	300
Газ-носитель Carrier gas	Гелий Helium	
Расход, мл/мин Flow rate, mL/min	0.7	
Деление потока Split ratio	1/100	

Примечание: \*в течение 10 мин выдерживали температуру 100°C, затем со скоростью нагрева 20°C/мин поднимали температуру колонки до 170°C (НПГ — неопентилгликоль, УК — уксусная кислота, 2ЭГ — 2-этилгексановая кислота).

Note: \*The temperature was maintained at 100°C for 10 min, then the column temperature was raised to 170°C at a heating rate of 20°C/min (NPG — neopentyl glycol; AA — acetic acid; 2EH — 2-ethylhexanoic acid).

равном 8 : 1 в неравновесных условиях (с отгоном реакционной воды) при интенсивном перемешивании. Выбор мольного соотношения кислота/спирт обусловлен достижением оптимальной равновесной

конверсии НПГ на основании проведенного термодинамического анализа системы. Реакции осуществляли при термостатировании в открытой реакторной системе идеального смешения — трехгорлой круглодонной колбе, снабженной мешалкой и холодильником Либиха. НПГ — кристаллическое вещество, поэтому время начала кинетического эксперимента отсчитывалось с момента его растворения в кислоте при температуре реакции.

В условиях проведения кинетических исследований обратные реакции гидролиза не протекали, поскольку вода выводилась из системы [4]. Это дало возможность не учитывать концентрацию воды в кинетических уравнениях и проводить расчет значений константы скорости только для прямых реакций.

В итоге система кинетических уравнений выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial C_{\text{МЭ}}}{\partial \tau} = k[\text{НПГ}][\text{К}] - k_2[\text{МЭ}][\text{К}], \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{\text{ДЭ}}}{\partial \tau} = k_2[\text{МЭ}][\text{К}], \quad (2)$$

где К — монокарбоновая кислота; МЭ — моноэфир НПГ; ДЭ — диэфир НПГ;  $C_{\text{МЭ}}$ ,  $C_{\text{ДЭ}}$  — концентрации моноэфира и диэфира соответственно;  $\tau$  — время.

Исходя из имеющихся литературных данных, порядок реакции по каждому из компонентов был принят равным 1 [10–13]. Константы скоростей  $k_1$  и  $k_2$  определяли совместным решением кинетических уравнений (1)–(2) для каждой температуры при допущении, что  $\frac{\partial C_i}{\partial \tau} \approx \frac{\Delta C_i}{\Delta \tau}$ , при  $\Delta \tau = 10$  мин. Оптимизация значений проводилась методом Эйлера.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики масс-спектров образцов полученных диацетата и ди(2-этилгексаноата) НПГ представлены в табл. 2. Из полученных данных видно, что для масс-спектра диацетата НПГ характерна

100% величина относительной интенсивности иона  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ , а для ди-2-этилгексаноата иона *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9^+$ . Максимальная интенсивность последнего обусловлена энергетически выгодными путями распада *n*-бутильного фрагмента кислотной части молекулы эфира с последующей его изомеризацией в *трет*-бутильный катион [14]. Отмечено, что особенностью фрагментации сложных эфиров НПГ является отщепление радикала  $\text{CH}_3^\bullet$  от четвертичного атома углерода спиртовой части молекулы эфира.

Так же для синтезированных эфиров были получены ИК-спектры, которые представлены на рис. 2 и 3.

На всех спектрах присутствуют характерные интенсивные полосы поглощения в области 2860–2975  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующие о наличии валентных колебаний С–Н связей, относящихся к алкильному хвосту кислотной части молекулы. Полосы поглощения в области 1750–1735  $\text{cm}^{-1}$  присущи С=О связи сложноэфирной группы, а полоса 1000–1260  $\text{cm}^{-1}$  представляет собой деформационные колебания С–О связи. Незначительная полоса в области 3550–3450  $\text{cm}^{-1}$  характеризует наличие ОН-группы, что подтверждает наличие в полученных диэфирах моноэфиров НПГ (до 0.1 мас. %).

## Определение кинетических характеристик

Исследование кинетики образования диацетата НПГ проводили в температурном диапазоне 70–110°C с шагом в 10°C и временном интервале 0–300 мин. Начальные концентрации реагентов во всех опытах составляли: НПГ — 1.8 моль/л; УК — 14.2 моль/л. Эксперименты с участием 2ЭГ кислоты вели при температурах 140–170°C с шагом в 10°C и временном интервале 0–160 мин. Начальные концентрации реагентов во всех опытах составляли: НПГ — 0.8 моль/л; 2ЭГ — 6.1 моль/л. Для контроля эксперимента в каждой временной точке проводили расчет материального баланса для оценки относительного отклонения аналитически

**Таблица 2.** Характеристика основных серий ионов в масс-спектрах синтезированных диэфиров НПГ

**Table 2.** Characterization of the main series of ions in mass spectra of synthesized NPG diesters

Эфир НПГ NPG ester	Основная серия ионов масс-спектра 70 eV, $m/z$ , (структура, % отн.) Main mass spectrum ion series 70 eV, $m/z$ , (structure, % rel.)
Диацетат Diacetate	<b>188</b> ( $\text{M}^+$ , 0); <b>145</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ , 1); <b>115</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$ , 20); <b>86</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^\bullet$ ; $-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ , 15); <b>56</b> ( $[\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^\bullet$ ; $-\text{CH}_3^\bullet$ , 25); <b>43</b> ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ , 100)
Ди(2-этилгексаноат)	<b>356</b> ( $\text{M}^+$ , 0); <b>341</b> ( $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]^\bullet$ , 1); <b>328</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4]^\bullet$ , 3); <b>300</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8]^\bullet$ , 8); <b>213</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2]^\bullet$ , 45); <b>156</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2]^\bullet$ ; $-\text{C}_4\text{H}_9^\bullet$ , 35) $^+$ ; <b>127</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]^\bullet$ ; $-\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2^\bullet$ ; $-2\text{CH}_3^\bullet$ , 85); <b>99</b> ( <i>втор</i> - $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}^+$ , 43); <b>57</b> ( <i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 100)
Di(2-ethylhexanoate)	<b>356</b> ( $\text{M}^+$ , 0); <b>341</b> ( $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]^\bullet$ , 1); <b>328</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4]^\bullet$ , 3); <b>300</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8]^\bullet$ , 8); <b>213</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2]^\bullet$ , 45); <b>156</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2]^\bullet$ ; $-\text{C}_4\text{H}_9^\bullet$ , 35) $^+$ ; <b>127</b> ( $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]^\bullet$ ; $-\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2^\bullet$ ; $-2\text{CH}_3^\bullet$ , 85); <b>99</b> ( <i>sec</i> - $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}^+$ , 43); <b>57</b> ( <i>tert</i> - $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 100)

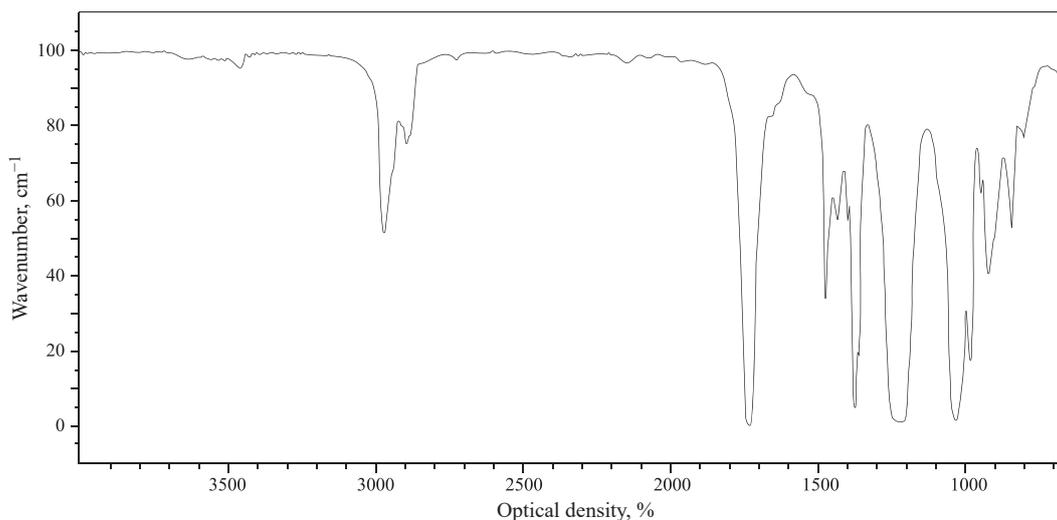


Рис. 2. ИК-спектр диацетата НПГ

Fig. 2. IR spectrum of NPG diacetate

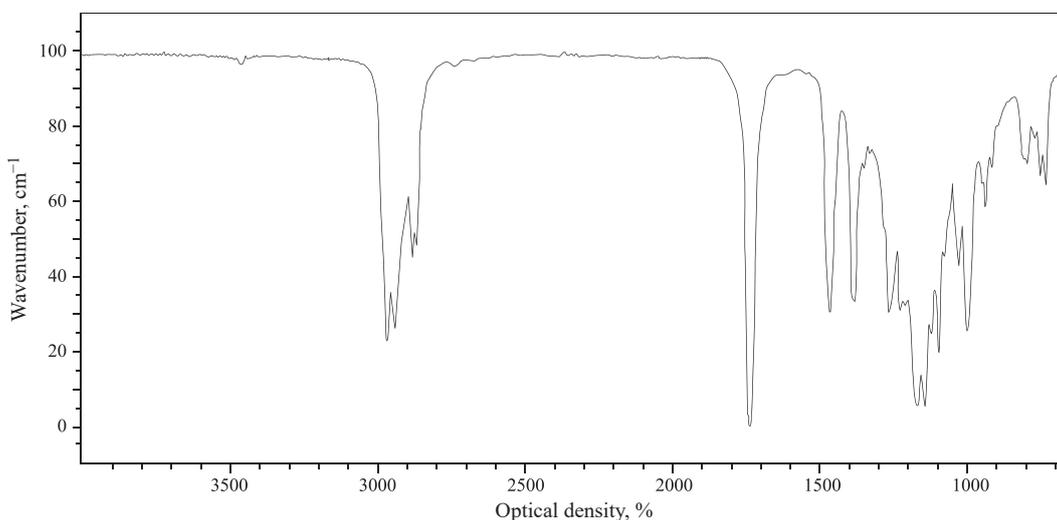


Рис. 3. ИК-спектр ди(2-этилгексаноата) НПГ

Fig. 3. IR spectrum of NPG di(2-ethylhexanoate)

определенных масс компонентов от массы загруженных компонентов. Среднее отклонение не превышало 10%.

Типичные хроматограммы реакционных масс представлены на рис. 4 и 5.

Полученные результаты для одной из температур исследования отражены на рис. 6, где представлены концентрационные зависимости компонентов реакционной смеси от времени, иллюстрирующие последовательность превращения НПГ в моноэфиры и моноэфиров в диэфиры.

По динамике протекания реакций во времени видно, что скорость реакции с участием УК выше, чем с 2ЭГ. Это может быть связано как с силой используемых кислот (константа диссоциации УК больше, чем 2ЭГ), так и с пространственными факторами.

Полученные в ходе экспериментов значения констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$  представлены в табл. 3.

Предэкспоненциальные множители и энергии активации определяли графически на основании полученных аппроксимационных уравнений зависимости натурального логарифма констант скорости от обратной температуры. Полученные уравнения Аррениуса для системы с УК имеют вид:

$$k_1 = 5.74 \cdot 10^4 \cdot e^{\frac{(-57.6 \pm 2.2)}{RT}}, \quad (3)$$

$$k_2 = 1.94 \cdot 10^3 \cdot e^{\frac{(-49.9 \pm 12.1)}{RT}}, \quad (4)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. В случае этерификации 2ЭГ кислотой:

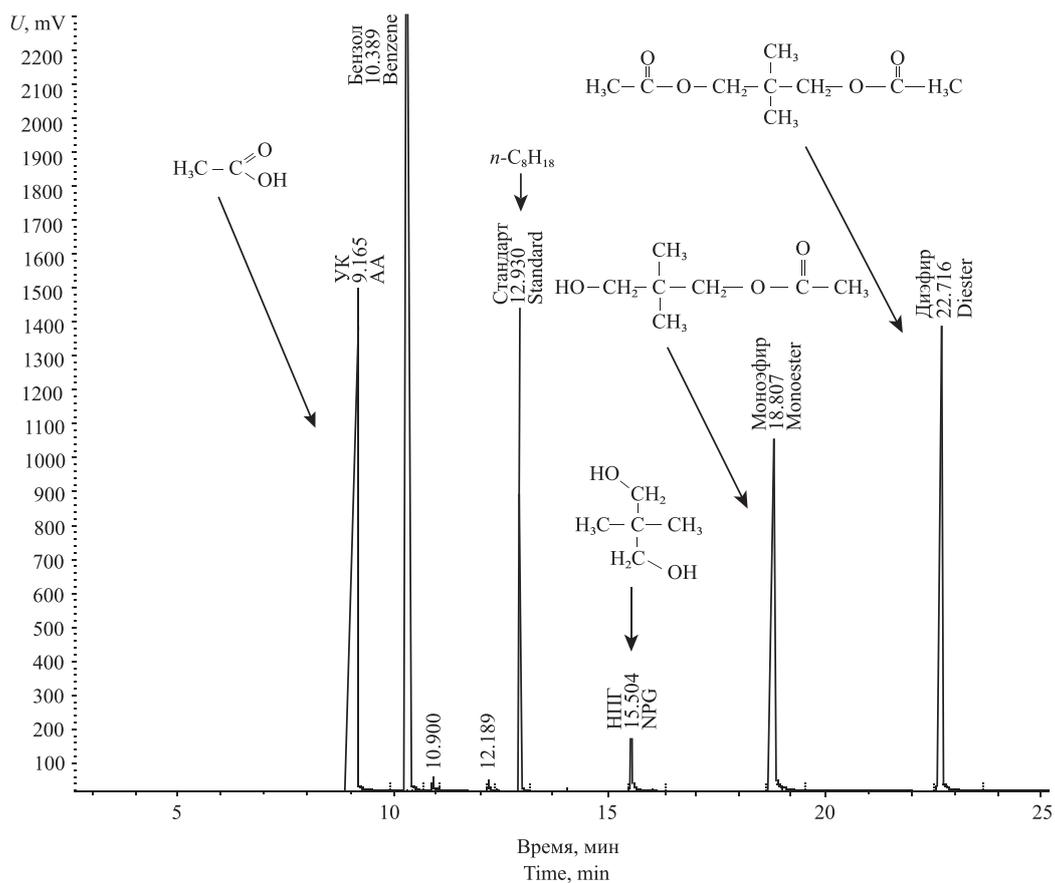


Рис. 4. Хроматограмма реакционной массы синтеза диацетата НПП

Fig. 4. Chromatogram of the reaction mass of NPG diacetate synthesis

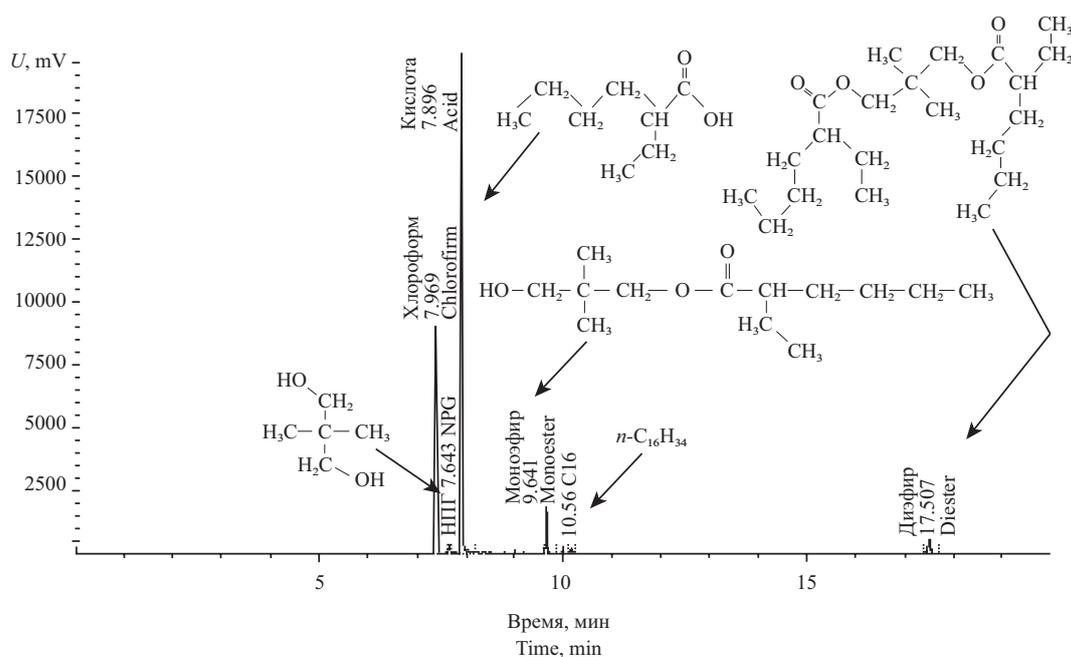


Рис. 5. Хроматограмма реакционной массы синтеза ди(2-этилгексаноата) НПП

Fig. 5. Chromatogram of the reaction mass of NPG di(2-ethylhexanoate) synthesis

$$k_1 = 5.94 \cdot 10^3 \cdot e^{\frac{(-57.5 \pm 6.2)}{RT}}, \quad (5)$$

$$k_2 = 4.16 \cdot 10^2 \cdot e^{\frac{(-50.9 \pm 5.2)}{RT}}. \quad (6)$$

Как видно из уравнений (3)–(6), энергии активации по каждой из стадий практически одинаковы, но при этом наблюдается сильное различие в значениях предэкспоненциальных множителей. Это объясняется изменением реакционной способности карбоновых кислот с увеличением длины и разветвленности основной углеродной цепи, что создает пространственные препятствия для взаимодействия за счет экранирования активных центров молекулами спирта. Так, этильный радикал у  $\alpha$ -углеродного атома 2ЭГ кислоты снижает силу кислоты и затрудняет

нуклеофильную атаку находящегося рядом атома углерода карбоксильной группы [15]. Особенно сильно это влияет на скорость этерификации в случае изомерных кислот с близкими значениями констант диссоциации [13].

Адекватность предложенной кинетической модели (уравнения (3)–(6)) подтверждается сравнением экспериментальных и расчетных данных, представленных на рис. 7. При этом, среднее отклонение расчетных величин от экспериментальных значений не превышает 6%.

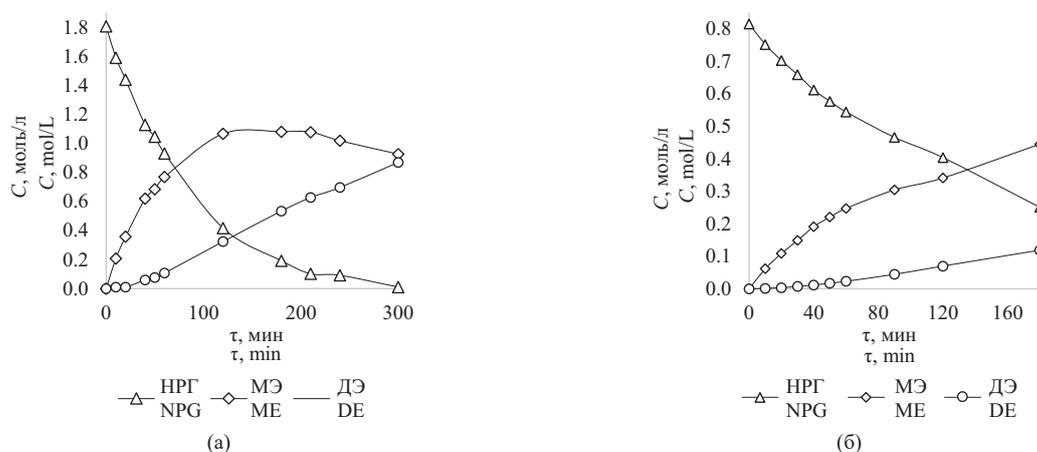
Время достижения 95% выхода ди(2-этилгексаноата) НПГ составляет 26–28 ч, дицетата НПГ — 20–22 ч (рис. 8).

В заданных условиях были наработаны сложные эфиры НПГ с содержанием основного вещества не менее 99.7 мас. % и определены их физико-химические

**Таблица 3.** Значения констант скорости этерификации НПГ УК и 2ЭГ кислотами

**Table 3.** Values of rate constants of NPG esterification by acetic (AA) and 2-ethylhexanoic (2EH) acids

УК / AA			2ЭГ / 2EH		
$t, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^4$ , л/(моль·мин) $k_1 \cdot 10^4$ , L/(mol·min)	$k_2 \cdot 10^4$ , л/(моль·мин) $k_2 \cdot 10^4$ , L/(mol·min)	$t, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^4$ , л/(моль·мин) $k_1 \cdot 10^4$ , L/(mol·min)	$k_2 \cdot 10^4$ , л/(моль·мин) $k_2 \cdot 10^4$ , L/(mol·min)
70	0.9	0.3	–	–	–
80	1.9	1.2	140	3.0	1.4
90	2.9	1.7	150	5.2	2.3
100	5.0	1.9	160	6.3	2.8
110	8.1	2.6	170	9.9	4.2

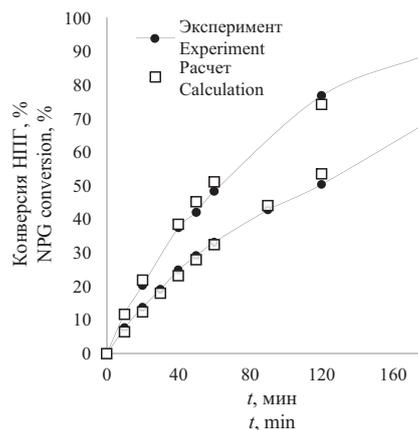


**Рис. 6.** Кинетические зависимости расхода НПГ, накопления моно- и диэфиров.  
(а) УК + НПГ при 110°C; (б) 2ЭГ + НПГ при 170°C. МЭ — моноэфир НПГ; ДЭ — диэфир НПГ

**Fig. 6.** Kinetic dependencies of NPG consumption, accumulation of mono- and diesters.  
(a) AA + NPG at 110°C; (b) 2EH + NPG at 170°C. ME is NPG monoester; DE is NPG diester

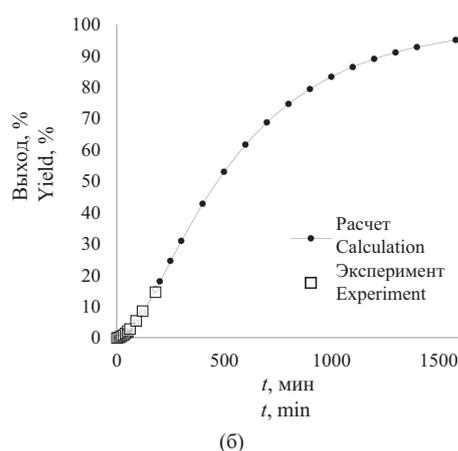
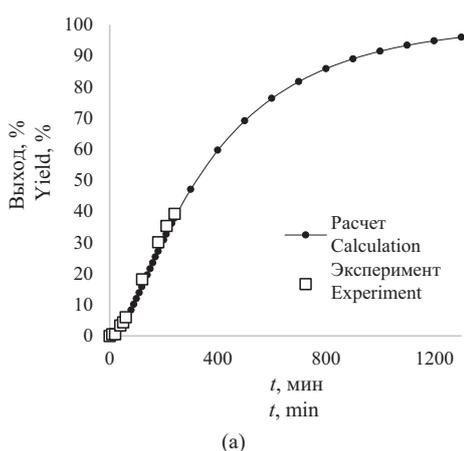
показатели в соответствии методикам ГОСТ 8728-88<sup>2</sup> (табл. 4).

Из представленных данных в табл. 4 видно, что диацетат НПП является более летучим соединением ввиду низкой молекулярной массы используемой УК. При использовании диацетата НПП в качестве пластификатора, он будет диффундировать и испаряться из полимерного материала, что в условиях высокотемпературной переработки может привести к вскипанию эфира. Поэтому диацетат НПП может быть рекомендован к использованию в качестве регулятора вязкости пластизолой и обеспечивать улучшение стойкости к образованию загрязнений виниловых напольных покрытий, что обусловлено его летучестью [12]. Ди(2-этилгексаноат) НПП имеет высокую температуру кипения и низкую летучесть, что дает возможность использовать его в качестве пластификатора.



**Рис. 7.** Сравнение экспериментальных и расчетных значений изменения конверсии НПП во времени. (а) УК + НПП при 110°C; (б) 2ЭГ + НПП при 170°C

**Fig. 7.** Comparison of experimental and calculated values of the NPG conversion change in time. (a) AA + NPG at 110°C; (b) 2EH acid + NPG at 170°C



**Рис. 8.** Зависимость выхода диэфиров от времени реакции. (а) УК + НПП при 110°C; (б) 2ЭГ + НПП при 170°C

**Fig. 8.** Dependence of the yield of diesters on the reaction time. (a) AA + NPG at 110°C; (b) 2EH acid + NPG at 170°C

**Таблица 4.** Сравнение ряда физико-химических свойств полученных эфиров НПП и промышленного фталатного пластификатора

**Table 4.** Comparison of a number of physicochemical properties of the obtained NPG esters and industrial phthalate plasticizer

Вещество Substance	Температура вспышки в открытом тигле, °C Flash point in open crucible, °C	Массовая доля летучих, % Mass fraction of volatiles, %	Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup> Density at 20°C, g/cm <sup>3</sup>	Класс опасности Hazard class
Диацетат НПП NPG diacetate	100 ± 5	44.9	1.018	IV
Ди(2-этилгексаноат) НПП NPG di(2-ethylhexanoate)	173 ± 2	0.4	0.918	IV
ДОФ (диоктилфталат) (ГОСТ 8728-88) DOP (dioctyl phthalate) (GOST 8728-88)	205	до 0.1	0.982–0.986	II

<sup>2</sup> ГОСТ 8728-88. Пластификаторы. Технические условия. Изд-во 2003 г. с изм. № 1, утв. в 1990 г. [GOST 8728-88. Interstate standard. Plasticizers. Specifications. Moscow: ИПК Изд. standartov; 2003 (in Russ.).]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что оптимальными условиями протекания реакции этерификации НППГ монокарбоновыми кислотами является температурный диапазон 100–170°C при 8-ми кратном мольном избытке кислоты без использования катализатора, что позволяет предотвратить осмоление и потемнение реакционной массы. Наблюдаемые энергии активации образования диацетата и ди(2-этилгексаноата) НППГ схожи и составляют  $53.7 \pm 7.2$  кДж/моль и  $54.2 \pm 5.7$  кДж/моль соответственно, что согласуется с литературными данными по этерификации пропионовой кислоты НППГ — 55.3 кДж/моль. Различия в значениях предэкспоненциальных множителей, времени синтеза эфиров и физико-химических показателей обусловлены влиянием реакционной

способности используемых кислот и пространственными затруднениями. Полученные результаты исследований можно использовать для создания отечественной технологии производства сложных эфиров НППГ, применяемых в качестве пластификаторов, основы или компонентов смазочных материалов.

## Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

## Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марочкин Д.В., Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Карчевская О.Г., Корнеева Г.А. Продукты оксосинтеза в производстве сложноэфирных смазочных масел. *Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть»*. 2016;4(45):74–81.
2. Åkerman C.O., Gaber Y., Abd Ghani N., Lämsä M., Hatti-Kaul R. Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts. *J. Mol. Catal. B-Enzym.* 2011;72(3–4):263–269. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.06.014>
3. Knothe G., Dunn R.O., Shockley M.W., Bagby M.O. Synthesis and characterization of some long-chain diesters with branched or bulky moieties. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000;77(8):865–871. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0138-x>
4. Serrano-Arnaldos M., García-Martínez J.J., Ortega-Requena S., Bastida J., Máximo F., Montiel M.C. Reaction strategies for the enzymatic synthesis of neopentylglycol diheptanoate. *Enzyme Microb. Technol.* 2020;132:109400. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2019.109400>
5. Raof N.A., Yunus R., Rashid U., Azis N., Yaakub Z. Palm-based neopentyl glycol diester: a potential green insulating oil. *Protein Pept. Lett.* 2018;25(2):171–179. <https://doi.org/10.2174/0929866525666180122095056>
6. Красных Е.Л., Лукина О.Д., Емельянов В.В., Портнова С.В. Давления насыщенных паров и энтальпии испарения сложных диэфиров неопентилгликоля и линейных кислот C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>. *Журн. физ. химии*. 2021;95(10):1458–1463. <https://doi.org/10.31857/S0044453721100137>
7. Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л. Идентификация и количественное определение сложных эфиров лимонной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019;62(10):110–117. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196210.6036>
8. Шмид Р., Сапунов В.Н. *Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций*: пер. с англ. М.: Мир; 1985. 264 с.
9. Овезова М., Савин Г. А. Синтез сложных эфиров термической этерификацией. *Электронный научно-образовательный журнал ВГСПУ «Грани познания»*. 2021;3(74):66–68. URL: <https://sciup.org/148322077>
10. Vahteristo K., Laari A., Haario H., Solonen A. Estimation of kinetic parameters in neopentyl glycol esterification with propionic acid. *Chem. Eng. Sci.* 2008;63(3):587–598. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.023>

## REFERENCES

1. Marochkin D.V., Noskov Yu.G., Kron T.E., Karchevskaya O.G., Korneeva G.A. Products of oxo-process in the production of ester lubricating oils. *Nauchno-tehnicheskii vestnik ОАО «NK Rosneft.»* 2016;4(45):74–81 (in Russ.).
2. Åkerman C.O., Gaber Y., Abd Ghani N., Lämsä M., Hatti-Kaul R. Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts. *J. Mol. Catal. B-Enzym.* 2011;72(3–4):263–269. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.06.014>
3. Knothe G., Dunn R.O., Shockley M.W., Bagby M.O. Synthesis and characterization of some long-chain diesters with branched or bulky moieties. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000;77(8):865–871. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0138-x>
4. Serrano-Arnaldos M., García-Martínez J.J., Ortega-Requena S., Bastida J., Máximo F., Montiel M.C. Reaction strategies for the enzymatic synthesis of neopentylglycol diheptanoate. *Enzyme Microb. Technol.* 2020;132:109400. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2019.109400>
5. Raof N.A., Yunus R., Rashid U., Azis N., Yaakub Z. Palm-based neopentyl glycol diester: a potential green insulating oil. *Protein Pept. Lett.* 2018;25(2):171–179. <https://doi.org/10.2174/0929866525666180122095056>
6. Krasnykh E.L., Lukina O.D., Emelyanov V.V., Portnova S.V. Saturated vapor pressure and enthalpies of vaporization of diesters of neopentyl glycol and linear C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> acids. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021;95(10):1975–1980. <https://doi.org/10.1134/S0036024421100137>  
[Original Russian Text: Krasnykh E.L., Lukina O.D., Emelyanov V.V., Portnova S.V. Saturated vapor pressure and enthalpies of vaporization of diesters of neopentyl glycol and linear C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> acids. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2021;95(10):1458–1463 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044453721100137>]
7. Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L. Identification and quantitative determination of esters of citric acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = ChemChemTech.* 2019;62(10):110–117 (in Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196210.6036>
8. Shmid R., Sapunov V.N. *Neformal'naya kinetika. V poiskakh putei khimicheskikh reaktzii (Non-Formal Kinetics: In Search for Chemical Reaction Pathways)*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1985. 264 p. (in Russ.).

11. Абдрахманова Л.К., Рысаев Д.У., Аминова Г.К., Мазитова А.К. Осветление ди-(2-этилгексил) фталатного пластификатора водным раствором гипохлорита натрия. *Башкирский химический журнал*. 2008;15(4):38–40.
12. Александров А.Ю., Красных Е.Л., Леванова С.В., Глазко И.Л., Лукин О.Д. Разработка технологии производства пластификаторов на основе триметилпропана. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(1):66–74. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-66-74>
13. Sun L., Zhu L., Xue W., Zeng Z. Kinetics of p-toluene-sulfonic acid catalyzed direct esterification of pentaerythritol with acrylic acid for pentaerythritol diacrylate production. *Chem. Eng. Commun.* 2020;207(3):331–338. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1592750>
14. Емельянов В.В., Красных Е.Л., Фетисов Д.А., Леванова С.В., Шакун В.А. Особенности синтеза сложных эфиров пентаэритрита и алифатических карбоновых кислот изомерного строения. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(1):7–17. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-7-17>
15. Агрономов А.Е. *Избранные главы органической химии*. М.: Химия; 1990. 560 с.
9. Ovezova M., Savin G.A. Synthesis of esters by thermal esterification. *Elektronnyi nauchno-obrazovatel'nyi zhurnal VGPU "Grani Poznaniya."* 2021;3(74):66–68 (in Russ.). URL: <https://sciup.org/148322077>
10. Vahteristo K., Laari A., Haario H., Solonen A. Estimation of kinetic parameters in neopentyl glycol esterification with propionic acid. *Chem. Eng. Sci.* 2008;63(3):587–598. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.023>
11. Abdrakhmanova L.K., Rysaev D.U., Aminova G.K., Mazitova A.K. Clarification of di-(2-ethylhexyl)phthalate plasticizer with an aqueous solution of sodium hypochlorite. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chem. J.* 2008;15(4):38–40 (in Russ.).
12. Aleksandrov A.Yu., Krasnykh E.L., Levanova S.V., Glazko I.L., Lukina O.D. Development of technology for production of plasticizers on the basis of trimethylolpropane. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(1):66–74 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-66-74>
13. Sun L., Zhu L., Xue W., Zeng Z. Kinetics of p-toluene-sulfonic acid catalyzed direct esterification of pentaerythritol with acrylic acid for pentaerythritol diacrylate production. *Chem. Eng. Commun.* 2020;207(3):331–338. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1592750>
14. Emelyanov V.V., Krasnykh E.L., Fetisov D.A., Levanova S.V., Shakun V.A. Features of the synthesis of pentaerythritol esters and carboxylic acids of aliphatic isomeric structure. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(1):7–17 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-7-17>
15. Agronomov A.E. *Izbrannye glavy organicheskoi khimii (Selected Chapters of Organic Chemistry)*. Moscow: Khimiya; 1990. 560 p. (in Russ.).

## Об авторах

**Чичева Дарья Сергеевна**, магистрант, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: [dasha00529@gmail.com](mailto:dasha00529@gmail.com). <https://orcid.org/0000-0002-3243-5346>

**Красных Евгений Леонидович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: [ekras73@mail.ru](mailto:ekras73@mail.ru), [kinterm@samgtu.ru](mailto:kinterm@samgtu.ru). Scopus Author ID 6602271562, ResearcherID I-6314-2013, SPIN-код РИНЦ 4691-1955, <http://orcid.org/0000-0002-3886-1450>

**Шакун Владимир Андреевич**, к.х.н., доцент, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: [shakyh@mail.ru](mailto:shakyh@mail.ru), [kinterm@samgtu.ru](mailto:kinterm@samgtu.ru). Scopus Author ID 56829536300, SPIN-код РИНЦ 5091-8110, <http://orcid.org/0000-0003-2682-3024>

## About the authors

**Daria S. Chicheva**, Master Student, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: [dasha00529@gmail.com](mailto:dasha00529@gmail.com). <https://orcid.org/0000-0002-3243-5346>

**Eugen L. Krasnykh**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: [ekras73@mail.ru](mailto:ekras73@mail.ru), [kinterm@samgtu.ru](mailto:kinterm@samgtu.ru). Scopus Author ID 6602271562, ResearcherID I-6314-2013, RSCI SPIN-code 4691-1955, <http://orcid.org/0000-0002-3886-1450>

**Vladimir A. Shakun**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: [shakyh@mail.ru](mailto:shakyh@mail.ru), [kinterm@samgtu.ru](mailto:kinterm@samgtu.ru). Scopus Author ID 56829536300, RSCI SPIN-code 5091-8110, <http://orcid.org/0000-0003-2682-3024>