

**ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ  
АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>****С.В. Сушкова<sup>1,@</sup>, С.В. Леванова<sup>1</sup>, И.Л. Глазко<sup>1</sup>, А.Ю. Александров<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Самара 443100, Россия<sup>2</sup>Акционерное общество по производству напольных покрытий «Таркетт», Самарская область, г. Отрадный 446300, Россия

@Автор для переписки, e-mail: sveta\_sushkova@mail.ru

Существует постоянно растущий интерес к производству и использованию биовозобновляемых химических веществ в производстве полимерных материалов, предназначенных для получения детских игрушек, медицинского оборудования, находящихся в контакте с пищевыми продуктами. Тризамещенные эфиры лимонной кислоты – триалкилцитраты, получаемые этерификацией лимонной кислоты алифатическими спиртами C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, имеют 4 класс опасности, хорошую пластифицирующую способность, совместимость с полимером, высокую температуру вспышки. Лимонная кислота (объем мирового производства 0.85–1 млн. т/год) является доступным сырьем, получаемым из отходов сахарных производств. Цель исследования – разработка модели этерификации лимонной кислоты линейными спиртами C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> на гомогенных кислотных катализаторах для создания отечественной технологии синтеза пластифицирующих композиций на основе возобновляемого сырья. Выбран катализатор – серная кислота; изучена связь реакционной способности алифатических спиртов C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> с их строением в реакции этерификации лимонной кислоты, оценены некоторые кинетические параметры ( $\ln k_p$ ,  $E_{акт}$ ), предложены режимы синтеза, рассчитано время реакции получения триалкилцитратов при конверсии лимонной кислоты 96% ( $t = 90$  °C). Нарботаны лабораторные образцы и определены некоторые эксплуатационные характеристики.

**Ключевые слова:** лимонная кислота, этерификация, алифатические спирты, серная кислота.

**ESTERIFICATION OF CITRIC ACID WITH ALIPHATIC ALCOHOLS C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>****S.V. Sushkova<sup>1,@</sup>, S.V. Levanova<sup>1</sup>, I.L. Glazko<sup>1</sup>, A.Yu. Alexandrov<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Samara State Technical University, Samara 443100, Russia<sup>2</sup>Join Stock Company "Tarkett", Samara region, Otradny 446300, Russia

@Corresponding author e-mail: sveta\_sushkova@mail.ru

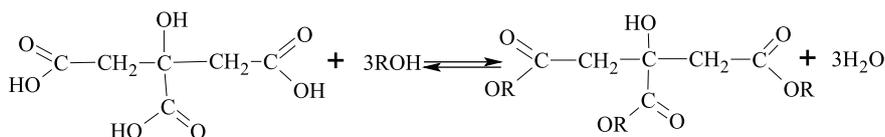
There is an ever increasing interest in the production and use of bio-based chemical substances for the preparation of polymeric materials designed to obtain children's toys, medical equipment and materials that are in contact with food. Trifunctional esters of citric acid – trialkyl citrates – obtained by esterification of citric acid with aliphatic alcohols C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> are of hazard class 4, good plasticizing ability, compatibility with the polymer, a high flash temperature. Citric acid (global production of 0.85–1 mtpa) is a readily available raw material obtained from the waste of sugar production. The purpose of the study is to develop a model of citric acid esterification with linear alcohols C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> in the presence of homogeneous acidic catalysts for the creation of a domestic technology for the synthesis of plasticizing compositions based on renewable raw materials. The selected catalyst is sulfuric acid. The correlation of reactivity of the aliphatic alcohols C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> with their structure in the esterification of citric acid was studied. Some kinetic parameters ( $\ln k_p$ ,  $E_a$ ) were estimated. Synthesis modes were proposed. The reaction time of the preparation of trialkyl citrates at 96%

conversion of citric acid ( $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) was calculated. Laboratory samples were obtained and tested. Some operational characteristics were determined.

**Keywords:** citric acid, esterification, aliphatic alcohols, sulfuric acid.

Существует постоянно растущий интерес к производству и использованию биовозобновляемых химических веществ, которые являются экологически чистыми, обладают низкой токсичностью и имеют хорошую биоразлагаемость. Это делает их главными кандидатами на замену технически востребованных органических продуктов, получаемых из углеводородного сырья.

Так, например, тризамещенные эфиры лимонной



где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$

Получение тризамещенных алкилцитратов можно отнести к малоизученным процессам, несмотря на то, что лежащая в основе их синтеза каталитическая реакция этерификации карбоновых кислот спиртами известна. Это можно объяснить, с одной стороны, специфичностью исходного компонента – лимонной кислоты, интерес к которой в промышленных масштабах (объем мирового производства 0.85–1 млн. тонн в год) в последние годы резко возрос. С другой стороны, отсутствуют научные прогностические подходы в выборе из огромного количества предложений типов катализаторов и условий проведения процесса – при том, что, как известно, скорость реакции этерификации в значительной степени зависит от строения кислоты и этерифицирующего агента. Выбор спирта оказывает влияние на технико-экономические показатели процесса, эксплуатационные свойства конечных продуктов и, соответственно, определяет области их использования.

Сложные эфиры лимонной кислоты и дешевых, доступных спиртов  $\text{C}_2\text{--}\text{C}_3$  (температура кипения ниже  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) применяются в качестве регуляторов вязкости и растворителей нитратов и ацетатов целлюлозы, синтетических и природных смол, в лакокрасочной промышленности; эфиры спиртов  $\text{C}_4\text{--}\text{C}_5$  используются в качестве пластификаторов ПВХ-композиций. С удлинением алкильной группы спиртового реагента скорость этерификации снижается, что следует учитывать при выборе условий процесса.

В литературе известна только одна работа немецких авторов [1], в которой изучена кинетика получения триэтилцитратов в интервале температур  $78\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$  в присутствии гетерогенного катализатора Amberlyst-15. Данные этой работы использованы нами при обсуждении результатов и моделировании процесса.

кислоты – триалкилцитраты используются в качестве нетоксичных пластификаторов для ПВХ-изделий или растворителей при производстве пищевых добавок, детских игрушек, бытовых упаковок и т.д. [1]. Они получают этерификацией лимонной кислоты низкомолекулярными алифатическими спиртами  $\text{C}_2\text{--}\text{C}_5$  в присутствии гомогенных или гетерогенных кислотных катализаторов [1–5]:

Цель исследования – разработка кинетической модели реакции этерификации лимонной кислоты спиртами  $\text{C}_2\text{--}\text{C}_5$  с использованием гомогенных кислотных катализаторов для создания отечественной технологии синтеза высокоэффективных пластифицирующих композиций на основе возобновляемого сырья.

### Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельных системах, используя лимонную кислоту с содержанием основного вещества не менее 92%; пропиловый, *n*-бутиловый спирты марки «х.ч.» с чистотой не менее 99.8%, *n*-амиловый спирт марки «ч.» с чистотой не менее 98%, в изотермическом реакторе, оборудованном приборами контроля температуры и скорости перемешивания. Синтез вели в присутствии гомогенных катализаторов разной кислотности: серная кислота (96%), *n*-толуолсульфоуксусной кислоты (99.9%), ортофосфорная кислота (97%).

В предварительных опытах были установлены условия, обеспечивающие кинетический режим процесса: скорость перемешивания – 3000 об/мин, оптимальное количество катализатора 0.5–5%, мольное соотношение лимонная кислота : спирт = 1:10; температурный интервал для пропилового спирта  $67\text{--}97\text{ }^{\circ}\text{C}$ , для бутилового и амилового  $70\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Скорость реакции этерификации оценивали по наблюдаемым начальным скоростям суммарного расхода лимонной кислоты дифференциальным методом. Математическая обработка проводилась с применением программного обеспечения MS Excel.

Использовали методы анализа: титрометрический – для определения общего количества кислотных групп в реакционной массе; хроматографический на программно-аппаратурном комплексе

Хромат-аналитик – для анализа состава реакционной массы; хромато-масс-спектрометрия проводилась на масс-спектрометре Shimadzu GC-2010 Plus для идентификации продуктов этерификации.

### Результаты и их обсуждение

#### Влияние кислотности катализатора на скорость реакции этерификации

Исследования проводили с использованием *n*-амилового спирта ( $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{\text{кат}} = 1\%$  от реакционной массы; соотношение лимонная кислота : спирт = 1:10). Результаты приведены на рис. 1.

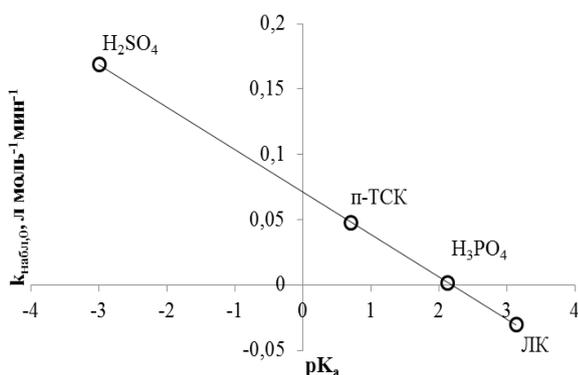


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции этерификации от логарифма константы диссоциации кислот.

Известно, что в случае многоосновных кислот первая функциональная группа реагирует намного быстрее последующих. Различие в реакционной способности при последовательной этерификации столь велико, что путем выбора условий реакции и дозирования количества спирта удается четко отделить каждую стадию. В нашем случае сравнивали величины начальных значений  $k_{\text{набл},0}$  полученные в одинаковых условиях.

Сравнение их показало, что скорость самокатализируемой реакции этерификации лимонной кислоты амиловым спиртом в изученных условиях незначительна: за 60 мин конверсия не превышает 1.5–2%. Скорость при использовании в качестве катализатора серной кислоты на два порядка выше, чем при использовании ортофосфорной. Дальнейшие исследования проводили с серной кислотой.

#### Влияние индукционных эффектов на скорость реакции этерификации лимонной кислоты линейными спиртами

Проведена серия опытов в тех же условиях с использованием спиртов C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub>, катализатор – серная кислота.

Получена зависимость  $k_{\text{набл.}} = f(n)$ , где  $n$  – число углеродных атомов в молекуле спирта:

$$k_{\text{набл.}} = 0.4743 - 0.0605 \cdot n$$

Оценено значение  $k_{\text{набл.}}$  для триэтилцитрата в условиях гомогенного катализа  $k_{\text{набл.,90}^{\circ}\text{C}} = 0.353\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ ; при использовании гетерогенного катализатора, по данным авторов [1],  $k_{\text{набл.,90}^{\circ}\text{C}} = 0.000193\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

Полученные значения наблюдаемых констант скоростей расщедования лимонной кислоты в присутствии спиртов C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> коррелируют с индукционными константами Тафта (рис. 2)  $\lg(k_i/k_1) = \rho^* \sigma^*$ , где  $k$  – константа скорости реакции;

$\rho^*$  – индукционная константа реакции

$\sigma^*$  – индукционная константа углеводородного фрагмента в алифатическом спирте [7].

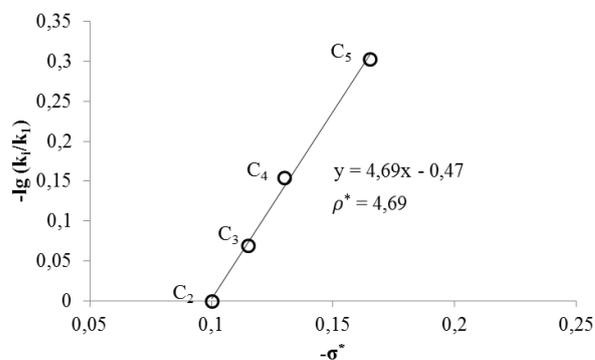


Рис. 2. Корреляция скоростей реакции этерификации лимонной кислоты алифатическими спиртами C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> с  $\sigma$ -константами Тафта.

#### Определение кинетических параметров

При использовании серной кислоты в качестве катализатора определены некоторые кинетические параметры процесса этерификации лимонной кислоты линейными спиртами C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> до триалкилцитратов и оценено время достижения 96%-ной конверсии.

Обращает на себя внимание тот факт, что активационные параметры в условиях гомогенного катализа в 1.3–1.5 раза ниже, чем при гетерогенном. Различаются величины наблюдаемых предэкспоненциальных множителей для спиртов C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>, которые, очевидно, включают влияние индукционных эффектов линейных спиртов.

В оптимальных режимах были наработаны образцы трипропил-, трибутил- и трипентилцитратов с выходами 96–98%, для которых по стандартным методикам согласно ГОСТ 8728-88 определены плотность, температуры вспышки, цветность в единицах Хазена (табл. 2).

Таблица 1. Кинетические характеристики

Тип катализа	Продукт	Температурный интервал, °С	Кинетические характеристики		Время достижения 96%-ной конверсии при t = 90 °С, ч
			$\ln(k_0)$	$E_a$ , кДж/моль	
Гетерогенный [1]	Триэтилцитрат	78–120	15.54	72.4	7–8
	Трипропилцитрат	67–97	14.98±0.75	55.9±2.8	3.75
Гомогенный	Трибутилцитрат	70–110	13.79±0.89	53.4±2.27	5.45
	Триамилцитрат	70–110	12.15±0.61	48.8±1.94	6.9

Таблица 2. Некоторые эксплуатационные характеристики триалкилцитратов

№	Продукт	Температура вспышки, °С	Цветность, ед. Хазена	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Резюме
1	Триэтилцитрат [1]	155–157	40	1.035	Могут быть использованы в качестве растворителей
2	Трипропилцитрат	167–169	45	1.03	
3	Трибутилцитрат	173–174	35	1.02	Обладают пластифицирующими свойствами. Обеспечивают вспенивающие свойства ПВХ-паст, мыльной пены
4	Триамилцитрат	208–210	50	1.025	

### Выводы

– Исследованы закономерности реакции этерификации лимонной кислоты алифатическими спиртами C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>.

### Список литературы:

- Kolah A.A., 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. V. 46. P. 3180–3187.
- Yang H., Song H., Zhang H., Chen P., Zhao Z. Esterification of citric acid with n-butanol over zirconium sulfate supported on molecular sieves // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. № 381. P. 54–60.
- Schröter J., Konetzke G., Weidemann F., Klein T., Bohnen H., Bergrath K., Schmidt K. Method for producing citric acid esters: Pat. WO 2003008369 A1. № PCT/EP2002/007598; filled 09.072002; publ. 30.01.2003.
- Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges // *Progr. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1223–1248.
- 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.
- Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб: Химиздат, 2007. 946 с.
- Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.

– Предложена кинетическая модель процесса; оценены активационные параметры.

– Нарботаны образцы триалкилцитратов, обладающие пластифицирующими свойствами, и определены их некоторые физико-химические свойства.

### References:

- Kolah A.A., 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. V. 46. P. 3180–3187.
- Yang H., Song H., Zhang H., Chen P., Zhao Z. Esterification of citric acid with n-butanol over zirconium sulfate supported on molecular sieves // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. № 381. P. 54–60.
- Schröter J., Konetzke G., Weidemann F., Klein T., Bohnen H., Bergrath K., Schmidt K. Method for producing citric acid esters: Pat. WO 2003008369 A1. № PCT/EP2002/007598; filled. 09.072002; publ. 30.01.2003.
- Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges // *Progr. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1223–1248.
- 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. № 2. P. 74–78. (in Russ.).
- Potekhin V.M., Potekhin V.V. Fundamentals of the theory of chemical processes of organic substances technology and refining. Saint-Petersburg: Khimizdat Publ., 2007. 946 p. (in Russ.).
- Vereshchagin A.N. Inductive effect. Moscow: Nauka Publ., 1987. 326 p. (in Russ.).

**Об авторах:**

**Сушкова Светлана Вячеславовна**, аспирант кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» Химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244).

**Леванова Светлана Васильевна**, доктор химических наук, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» Химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244)

**Глазко Илья Леонидович**, кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» Химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244).

**Александров Антон Юрьевич**, ведущий инженер-технолог, Акционерное общество по производству напольных покрытий «Таркетт» (Россия, 446300, Самарская область, г. Отрадный, Промышленная зона, д. 1).