

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

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

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-483-491>



УДК 661.746.54

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Особенности синтеза триамилцитрата

А.Д. Ширяева, С.В. Моисеева[✉], С.В. Леванова, И.Л. Глазко

Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: sveta_sushkova@mail.ru

Аннотация

Цели. Поиск эффективного метода получения триамилцитрата – экологически чистого, биоразлагаемого сложного эфира лимонной кислоты, используемого в качестве пластификатора полимерных композиций на основе поливинилхлорида.

Методы. Выявлены возможности гетерогенного катализа на примере трех коммерческих образцов макропористых сульфокатионитов (Амберлист™ 15, Амберлист™ 70 и Тулсион® 66); гомогенного катализа на примере ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) и самокатализа при этерификации лимонной кислоты (ЛК) амиловым спиртом (ROH). Синтезы проводили в одинаковых условиях: $T = 110$ °С отношение ЛК:ROH = 1:5 (мольн.) количество катализатора 1 мас. % на реакционную массу в термостатированном реакторе идеального смешения с непрерывным отгоном образующейся воды.

Результаты. Установлено, что во всех вариантах конверсия лимонной кислоты за 180 мин достигает 94–99%. Триамилцитрат с выходом 90% образуется через 9 ч только при использовании гомогенного катализатора (H_3PO_4) и в присутствии образца гетерогенного катализатора – Амберлист™ 15.

Выводы. Выявленные различия в реакционной способности исследованных сульфокатионитов Амберлист™ 15, Амберлист™ 70 и Тулсион® 66 подтверждают известные теоретические положения, в соответствии с которыми кинетическая псевдогомогенная модель процесса этерификации гидроксикислот в избытке алифатических спиртов основывается на законе действующих масс и зависит от удельной поверхности катализатора, которая для Амберлист™ 15 имеет наибольшее значение по сравнению с Амберлист™ 70 и Тулсион® 66 (m^2/g): 53:36:35 соответственно.

Ключевые слова: лимонная кислота, амиловый спирт, этерификация, гетерогенные катализаторы, самокатализ

Для цитирования: Ширяева А.Д., Моисеева С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л. Особенности синтеза триамилцитрата. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(6):483–491. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-483-491>

RESEARCH ARTICLE

Features of triamyl citrate synthesis

Anna D. Shiryaeva, Svetlana V. Moiseeva , Svetlana V. Levanova, Ilya L. Glazko

Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia

 Corresponding author, e-mail: sveta_sushkova@mail.ru

Abstract

Objectives. To find an effective way for obtaining triamyl citrate, an environmentally friendly, biodegradable citric acid ester used as a plasticizer for PVC-based polymer compositions.

Methods. The possibilities of heterogeneous catalysis were analyzed using the case study of three commercial samples of macroporous sulfocationites (Amberlyst™ 15, Amberlyst™ 70, and TULSION® 66). Homogeneous catalysis was studied using the example of orthophosphoric acid (H_3PO_4), while self-catalysis was investigated during esterification of citric acid with amyl alcohol (ROH). The syntheses were carried out under identical conditions: $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$, the ratio of CA:ROH = 1:5 (mol) amount of catalyst 1 wt % on the reaction mass in a thermostatically controlled reactor of ideal mixing with continuous distillation of the resulting water.

Results. It was found that in all variants (even under self-catalysis conditions), the conversion of citric acid in 180 min reached 94–99%. Triamyl citrate was formed after 9 h with a yield of 90% only when using a homogeneous catalyst (H_3PO_4) and in the presence of a heterogeneous catalyst sample (Amberlyst™ 15).

Conclusions. The revealed differences in the reactivity of the studied sulfocationites (Amberlyst™ 15, Amberlyst™ 70, and TULSION® 66) confirm the well-known theoretical positions, according to which the kinetic pseudo-homogeneous model of the esterification process of hydroxy acids in excess of aliphatic alcohols is based on the law of acting masses and depends on the specific surface area of the catalyst, which for Amberlyst™ 15 is of the greatest importance as compared to Amberlyst™ 70 and TULSION® 66 (m^2/g): 53:36:35, respectively.

Keywords: citric acid, amyl alcohol, esterification, heterogeneous catalysts, self-analysis

For citation: Shiryaeva A.D., Moiseeva S.V., Levanova S.V., Glazko I.L. Features of triamyl citrate synthesis. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(6):483–491 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-483-491>

ВВЕДЕНИЕ

Лимонная кислота (ЛК), являясь распространенным регулятором кислотности, антиокислителем и комплексообразователем, применяется в различных отраслях мировой экономики. Годовой объем производства в мире 1.8 млн т/год,

ежегодный прирост спроса прогнозируется на уровне 4.0–4.5%.

Структура потребления лимонной кислоты в России отличается от мировой значительно меньшей долей использования ее в производствах, составляющих базовую основу экологически чистых синтетических моющих средств,

растворителей, пластифицирующих композиций: 80% лимонной кислоты используется в пищевой промышленности, 10–15% – в производстве моющих средств, до 10% – в косметике и фармацевтике [1].

Доминирующая часть производных лимонной кислоты – ее сложные эфиры на основе высших алифатических спиртов. Они не токсичны, относятся к 4-му классу опасности. Продукты, имеющие температуру вспышки не ниже 168 °С (по ГОСТ 8728-88¹) обладают пластифицирующими свойствами и обеспечивают вспенивание поливинилхлоридных (ПВХ) паст тыльной пены [2, 3].

До настоящего времени в России производство высших алкилцитратов было ограничено из-за отсутствия сырьевой базы. На ближайшие 20–25 лет в рамках развития газохимии и увеличения мощностей процессов оксосинтеза предполагается создание достаточного потенциала спиртов C₃–C₅ и выше [4]. Наибольший интерес представляет продукт этерификации лимонной кислоты амиловым спиртом.

Технологические процессы синтеза сложных эфиров делятся на две группы [5–7]:

1) жидкофазные – термические в режиме самокатализа или гомогенно-каталитические, в которых химическая реакция совмещена с процессом отгонки летучих продуктов;

2) гетерогенно-каталитические – в жидкой или газовой фазах, осуществляемые в проточных аппаратах без совмещения с разделительными процессами.

Процессы первой группы являются традиционными и наиболее распространенными в технологии этерификации. Однако они работают удовлетворительно лишь при высокой скорости химической реакции, иначе полнота превращения и производительность реактора оказываются слишком низкими.

Известно, что чем больше длина углеводородного радикала алифатического спирта, тем выше молекулярная масса целевого продукта и

температура вспышки. Это уменьшает эмиссию пластификатора, улучшает его эксплуатационные свойства [8]. Однако, установлено, что увеличение углеводородного радикала на –CH₂– группу в исходном спирте снижает реакционную способность спирта в среднем в 1.3 раза и увеличивает время реакции [9].

Применение в промышленности гомогенных катализаторов (*para*-толуолсульфонокислоты, ортофосфорной кислоты, метансульфоновой кислоты) в реакциях этерификации дает хороший каталитический эффект, но характеризуется высокими производственными затратами и негативной экологией [5]. Тенденция сегодняшнего дня – использование гетерогенных катализаторов, что устраняет многие недостатки, связанные с использованием гомогенных катализаторов: гетерогенные катализаторы легко отделяются от реакционной массы путем декантации или фильтрации, уменьшают или устраняют проблемы с коррозией и предполагают возможность перехода от полупериодического к непрерывному процессу.

Недостатки использования гетерогенных катализаторов – высокая температура, большой расход катализатора, увеличение побочных реакций – ведут к осмолению реакционной массы и снижению качества целевых продуктов [10–11].

Растущий интерес отечественных производителей сложных эфиров лимонной кислоты объясняется стремлением к независимости от импорта, но требует тщательной оценки эффективности технологических решений и качества целевых продуктов. Эта позиция становится особенно значимой при расширении сырьевой базы в сторону использования гидроксикислот и высокомолекулярных спиртов линейного и изостроения.

Мы провели комплексные исследования и сравнили возможности самокатализа, гомогенного и гетерогенного катализаторов при этерификации лимонной кислоты амиловым спиртом с целью получения триамилцитратов с выходом 85–90%.

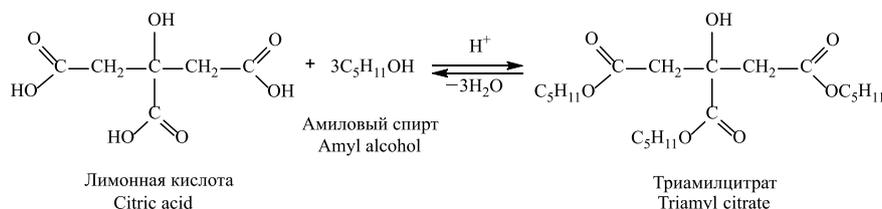


Схема. Этерификация лимонной кислоты амиловым спиртом.

Scheme. Esterification of citric acid with amyl alcohol.

¹ ГОСТ 8728-88. Межгосударственный стандарт. Пластификаторы. Технические условия. М.: ИПК издательство стандартов; 1988. [GOST 8728-88. Interstate Standard. Plasticizers. Specifications. Moscow: IPK Izd. Standartov; 1988.]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для исследования использовали лимонную кислоту (пищевая, моногидрат с содержанием основного вещества 92.5%) (*Реактив*, Россия); амиловый спирт марки «Ч» с чистотой более 99% (*Реахим*, Россия); ортофосфорную кислоту марки «Ч» (гомогенный катализатор), с чистотой 85% (*Реактив*, Россия); три коммерческих промышленных образца микропористых сульфокатионитов: Амберлист™ 15 (*Sigma-Aldrich*, Германия), Амберлист™ 70 (*Sigma-Aldrich*, Германия) и Тулсион® 66 (*Thermax*, Индия), которые различаются геометрическими размерами.

Характеристики катализаторов приведены в табл. 1.

Этерификацию лимонной кислоты амиловым спиртом проводили в термостатированном реакторе смешения. В реакторе предварительно растворяли лимонную кислоту в амиловом спирте, вводили катализатор и через заданные промежутки времени отбирали пробы, определяя изменение концентрации карбоксильных групп в реакционной массе титрометрически. Состав реакционной массы

определяли с помощью газожидкостной хроматографии на хроматографическом комплексе «Кристалл 2000М» (*Хроматэк*, Россия) со следующими параметрами: колонка капиллярная с привитой неполярной фазой OV-101 100 м × 0.2 мм × 0.2 мкм; температурный режим колонки: 120 °С (10 мин) – 15 °С/мин – 260 °С; температура испарителя: 300 °С; температура детектора: 300 °С; газ-носитель: гелий, деление потока 1/80. При анализе использовали метод дериватизации для перевода полярных органических соединений, содержащих карбоксильные группы в менее летучие. В качестве дериватизирующего агента применяли диазометан. Для количественного определения сложных эфиров лимонной кислоты в реакционной массе использовали метод внутреннего стандарта. В качестве стандарта применяли дициклогексилладипат [12].

На основании предыдущих работ [2–3, 9, 12], в которых получены данные по влиянию температуры, мольного соотношения реагентов, типа и количества гомогенного катализаторов, выбраны следующие условия исследований: температура 110 °С; соотношение лимонная кислота:спирт = 1:5 (мольн.), количество катализатора – 1% на реакционную массу.

Таблица 1. Характеристики катализаторов, использованных при исследовании

Table 1. Characteristics of the catalysts used in the study

Кислота Acid	Формула вещества Formula of the substance	Константа диссоциации K_a Dissociation constant K_a	pK_a	
1. Самокатализ / Self-catalysis				
Лимонная кислота Citric acid	HOOCCH ₂ C(OH)(COOH)CH ₂ COOH	$K_1 = 7.41 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1.74 \cdot 10^{-5}$ $K_3 = 9.80 \cdot 10^{-6}$	3.13 4.76 5.40	
2. Гомогенный катализ / Homogeneous catalysis				
Ортофосфорная кислота Orthophosphoric acid	H ₃ PO ₄ (85%)	$K_1 = 7.59 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6.17 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 4.20 \cdot 10^{-13}$	2.12 7.21 12.38	
3. Гетерогенный катализ / Heterogeneous catalysis				
№	Показатели Indicators	Амберлист™ 15 Amberlyst™ 15	Амберлист™ 70 Amberlyst™ 70	Тулсион® 66 TULSION® 66
1	Общая обменная емкость, экв/кг Minimum capacity, eq/kg	4.7	2.55	5
2	Насыпная плотность, г/л Shipping weight, g/L	610	770	500
3	Удельная поверхность, м ² /г Specific surface area, m ² /g	53	36	35
4	Диаметр пор, Å Pore diameter, Å	300	220	450–500
5	Термостабильность, °С Recommended max. op. temperature, °C	<120	190	130

Все опыты проводили в режиме отгонки выделяющейся реакционной воды при строгом соблюдении изотермического режима.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–5 представлены графики эволюции продуктов, полученных в результате исследований, в течение 180 мин.

В табл. 2 обобщены результаты всех экспериментальных исследований, выполненных в данной работе в интервале 180–540 мин.

Установлено, что лимонная кислота быстро этерифицируется по первой карбоксильной группе с образованием моноцитратов при всех вариантах катализа (даже в условиях самокатализа), что соответствует литературным данным [6, 13, 14]. За 180 мин конверсия лимонной кислоты достигает 94–99%. Содержание диамилцитрата за 240 мин

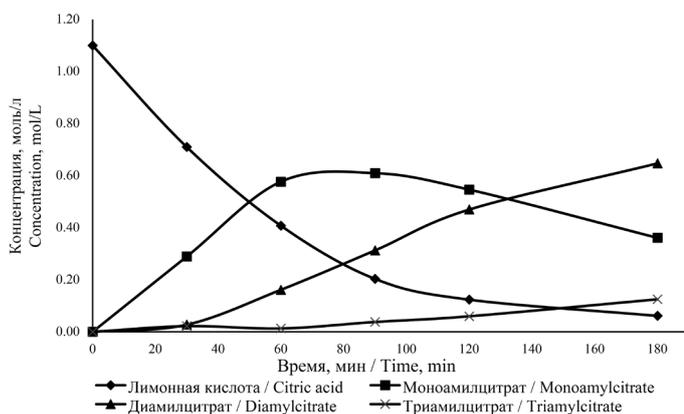


Рис. 1. Этерификация лимонной кислоты в условиях самокатализа.

Fig. 1. Esterification of citric acid under conditions of self-catalysis.

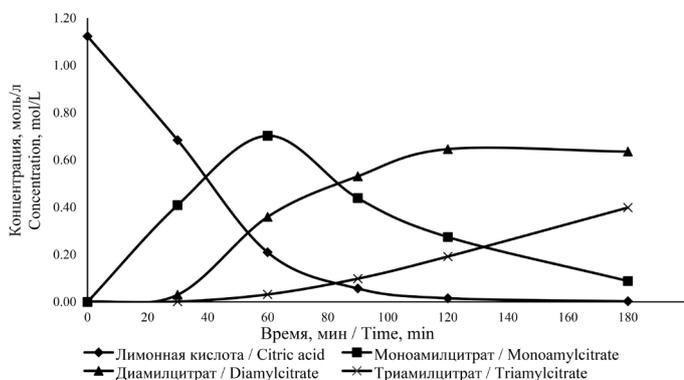


Рис. 2. Этерификация лимонной кислоты в присутствии ортофосфорной кислоты.

Fig. 2. Esterification of citric acid in the presence of orthophosphoric acid.

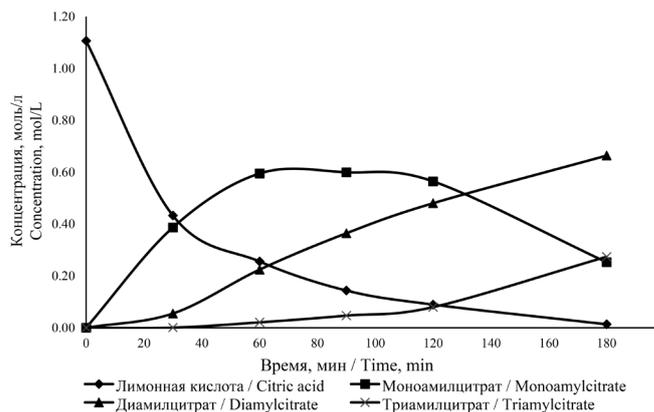


Рис. 3. Этерификация лимонной кислоты в присутствии Амберлист™ 15.

Fig. 3. Esterification of citric acid in the presence of Amberlyst™ 15.

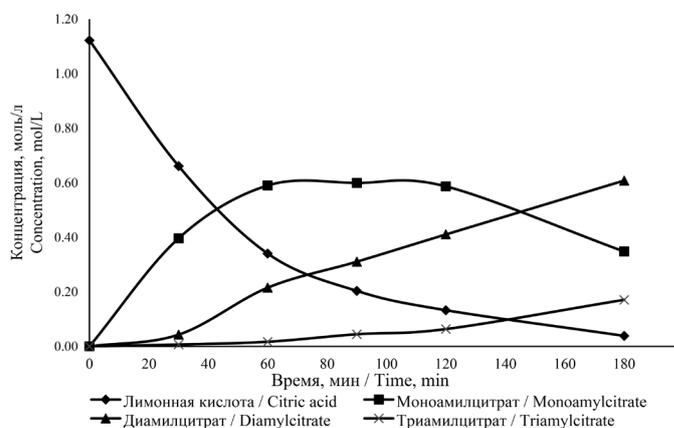


Рис. 4. Этерификация лимонной кислоты в присутствии Амберлист™ 70.

Fig. 4. Esterification of citric acid in the presence of Amberlyst™ 70.

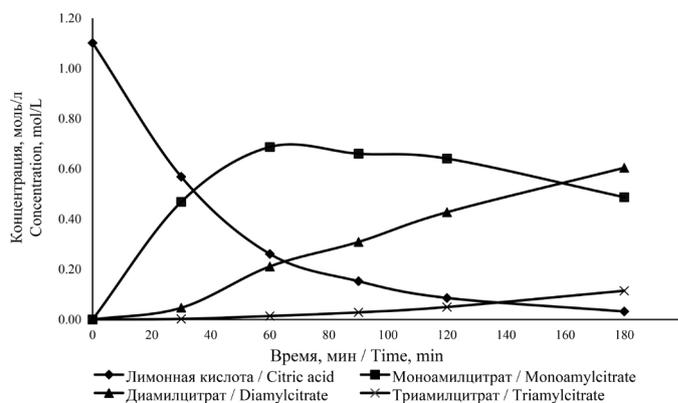


Рис. 5. Этерификация лимонной кислоты в присутствии Тулсион® 66.

Fig. 5. Esterification of citric acid in the presence of TULSION® 66.

Таблица 2. Состав реакционной массы реакции этерификации лимонной кислоты амиловым спиртом при 110 °С, время реакции – 180, 240 и 540 мин с отгоном реакционной воды
Table 2. Composition of the reaction mass of the esterification reaction of citric acid with amyl alcohol at 110 °C, reaction time: 180, 240, and 540 min with the distillation of reaction water

Эксперимент Experiment	Самокатализ Self-catalysis	Амберлист™ 15 Amberlyst™ 15	Амберлист™ 70 Amberlyst™ 70	Тулсион® 66 TULSION® 66	H ₃ PO ₄
Выход, % Yield, %					
180 мин / 180 min					
Лимонная кислота (ЛК) Citric acid (CA)	5.13	1.10	3.31	2.57	0.21
Моноамилцитрат Monoamyl citrate	30.23	20.99	29.85	39.39	7.85
Диамилцитрат Diamyl citrate	54.17	55.16	52.17	48.82	56.48
Триамилцитрат Triamyl citrate	10.47	22.75	14.67	9.25	35.44
Конверсия по ЛК, % Conversion by CA, %	94.40	98.80	96.50	97.10	99.78
240 мин / 240 min					
ЛК CA	1.52	0.31	0.99	0.85	0
Моноамилцитрат Monoamyl citrate	19.09	8.38	14.53	21.99	2.53
Диамилцитрат Diamyl citrate	58.32	51.55	55.07	56.18	48.20
Триамилцитрат Triamyl citrate	21.07	39.76	29.46	20.98	49.26
Конверсия по ЛК, % Conversion by CA, %	98.42	99.66	98.97	99.14	100
540 мин / 540 min					
ЛК CA	0	0	0	0	0
Моноамилцитрат Monoamyl citrate	0.80	0	0.68	1.07	0
Диамилцитрат Diamyl citrate	32.54	10.32	30.63	25.35	15.74
Триамилцитрат Triamyl citrate	66.66	89.68	68.69	73.58	84.26
Конверсия по ЛК, % Conversion by CA, %	100	100	100	100	100

составляет 50–60% независимо от вида катализа. Этерификация третьей карбоксильной группы в триамилцитрат является лимитирующей; выход триамилцитрата 84–90% достигается за 9 ч (540 мин) только при гомогенном катализе и в присутствии катализатора Амберлист™ 15.

В России получают около 300 тыс. т/год лимонной кислоты из отхода производства сахара – мелассы [15]. Из этого количества лимонной кислоты можно получить около 150 тыс. т/год сложных эфиров лимонной кислоты – триалкилцитратов, из которых наибольшее практическое

значение в качестве пластификатора ПВХ имеют сложные эфиры лимонной кислоты и амилового спирта [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявленные различия в реакционной способности исследованных сульфокатионитов (Амберлист™ 15, Амберлист™ 70, Тулсион® 66) подтверждают известные теоретические положения, в соответствии с которыми кинетическая псевдогомогенная модель процесса этерификации гидрокислот алифатическими спиртами (в избытке) основывается на законе действующих масс. В связи с этим, скорость реакции будет зависеть от удельной поверхности катализатора, которая для Амберлист™ 15 имеет наибольшее значение по сравнению с Амберлист™ 70 и Тулсион® 66 (м²/г): 53:36:55 соответственно.

По полученным результатам можно предположить, что наиболее эффективной будет установка полунепрерывной азеотропной этерификации лимонной кислоты в избытке спирта с использованием в качестве катализатора сульфокатионита с большой удельной поверхностью.

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. Никифорова Т.А., Новицкая И.Б., Минина Т.И. Приоритетные направления развития веществ в технологии пищевой лимонной кислоты. *Пищевая промышленность*. 2010;(5):53–54.
2. 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>
3. Леванова С.В., Красных Е.Л., Моисеева С.В., Сафронов С.П., Глазко Е.Л. Научные и технологические особенности синтеза новых сложноэфирных пластификаторов на основе возобновляемого сырья. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021;64(6):69–75. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6369>
4. Марочкин Д.В., Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Карчевская О.Г., Корнеева Г.А. Продукты оксосинтеза в производстве сложных смазочных масел. *Научно-технический вестник ОАО «НК Роснефть»*. 2016;(4):74–80.
5. Xu J., Jiang J., Zuo Z., Li J. Synthesis of tributyl citrate using acid ionic liquid as catalyst. *Process Safety and Environmental Protection*. 2010;88(1):28–30. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2009.11.002>
6. Kolah A.K., Asthana N.S., Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J. Triethyl citrate synthesis by reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(4):1017–1025. <https://doi.org/10.1021/ie070279t>

REFERENCES

1. Nikiforova T.A., Novitskaya I.B., Minina T.I. Priority directions of development of food citric acid domestic technology. *Pishchevaya promyshlennost' = Food Industry*. 2010;(5):53–54 (in Russ).
2. Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L., Alexandrov A.Yu. Esterification of citric acid with aliphatic alcohols C₂–C₅. *Tonk. Khim. Technol. = Fine Chem. Technol.* 2017;13(3):28–32. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-3-28-32>
3. Levanova S.V., Krasnykh E.L., Moiseeva S.V., Safronov S.P., Glazko E.L. Scientific and technological features of synthesis of new ester plasticizers based on renewable raw materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2021;64(6):69–75 (in Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6369>
4. Marochkin D.V., Noskov Yu.G., Kron T.E., Karchevskaya O.G., Korneeva G.A. Products of oxosynthesis in the production of complex lubricating oils. *Nauchno-Tekhnicheskii Vestnik NK Rosneft*. 2016;(4):74–80 (in Russ.).
5. Xu J., Jiang J., Zuo Z., Li J. Synthesis of tributyl citrate using acid ionic liquid as catalyst. *Process Safety and Environmental Protection*. 2010;88(1):28–30. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2009.11.002>
6. Kolah A.K., Asthana N.S., Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J. Triethyl citrate synthesis by reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(4):1017–1025. <https://doi.org/10.1021/ie070279t>

7. Меньшикова А.А., Филатова Е.В., Варламова Е.В., Амирханов И.Р., Язмухамедова И.М., Сучков Ю.Г. Получение пластификаторов на основе янтарной кислоты и спиртов 2-этилгексанола и циклогексанола. *Успехи в химии и хим. технологии*. 2017;31(12/193):66–68.
8. Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym. Sci.* 2004;29(12):1223–1248. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001>
9. 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;60(2):74–78. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017602.5442>
10. Osorio-Pascuas O.M., Santaella M.A., Rodriguez G., Orjuela A. Esterification kinetics of tributyl citrate production using homogeneous and heterogeneous catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(50):2534–12542. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03608>
11. Bohórquez W.F., Osorio-Pascuas O.M., Santaella M.A., Orjuela A. Homogeneous and heterogeneous catalytic kinetics in the production of triethyl citrate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020;59(43):19203–19211. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03690>
12. Mittal A., Nair S., Deshmukh K. The kinetic comparison study of catalytic esterification of butyric acid and ethanol over amberlyst 15 and Indion – 190 resins. *Int. J. Innovative Res. Sci. Eng. Technol.* 2015;4(7):5860–5867.
13. Tsai Y.-T., Lin M.-mu, Lee M.-J. Kinetics of heterogeneous esterification of glutaric acid with methanol over Amberlyst 35. *J. of Taiwan Ins. of Chem. Eng.* 2011;42(2):271–277. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.07.010>
14. Счастливая С.В., Кондратьев Д.Н., Козловский Р.Л., Швец В.Ф. Разработка гетерогенно-каталитического способа получения бутиллактиата. *Химическая промышленность сегодня*. 2007;(4):20–25.
15. Маслова Е.В. Анализ и перспективы развития рынка лимонной кислоты. В сб.: *Экономика. Общество. Человек*. Межвузов. сб. науч. трудов. Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова; 2014. Т. XXII. С. 108–118.
16. Alhanish A., Ghalia M.A. Developments of biobased plasticizers for compostable polymers in the green packaging applications: A review. *Biotechnol. Prog.* 2021;37(6):e3210. <https://doi.org/10.1002/btpr.3210>
7. Menshchikova A.A., Filatova E.V., Varlamova E.V., Amirkhanov I.R., Yazmukhamedova I.M., Suchkov Yu.G. Production plastificators based on succinic acid and alcohols 2-ethylhexanol and cyclohexanol. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2017;31(12/193):66–68 (in Russ.).
8. Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym. Sci.* 2004;29(12):1223–1248. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001>
9. Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L., Pavlova K.V. Kinetics of esterification of citric acid in production of trialkyl citrates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2017;60(2):74–78 (in Russ.). <https://doi.org/10.6060/tcct.2017602.5442>
10. Osorio-Pascuas O.M., Santaella M.A., Rodriguez G., Orjuela A. Esterification kinetics of tributyl citrate production using homogeneous and heterogeneous catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(50):2534–12542. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03608>
11. Bohórquez W.F., Osorio-Pascuas O.M., Santaella M.A., Orjuela A. Homogeneous and heterogeneous catalytic kinetics in the production of triethyl citrate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020;59(43):19203–19211. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03690>
12. Mittal A., Nair S., Deshmukh K. The kinetic comparison study of catalytic esterification of butyric acid and ethanol over amberlyst 15 and Indion – 190 resins. *Int. J. Innovative Res. Sci. Eng. Technol.* 2015;4(7):5860–5867.
13. Tsai Y.-T., Lin M.-mu, Lee M.-J. Kinetics of heterogeneous esterification of glutaric acid with methanol over Amberlyst 35. *J. of Taiwan Ins. of Chem. Eng.* 2011;42(2):271–277. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.07.010>
14. Schastlivaya S.V., Kondratev D.N., Kozlovskii R.L., Shvets V.F. Development of a heterogeneous-catalytic method for obtaining butyl lactate. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical Industry Developments*. 2007;(4):20–25 (in Russ.).
15. Maslova E.V. Analysis and prospects of development of citric acid market. In: *Ekonomika. Obshchestvo. Chelovek (Economy. Society. Human)*. Col. of Sci. Works. V.G. Shukhov Belgorod. gos. tekhnol. univ.; 2014. V. XXII. P. 108–118 (in Russ.).
16. Alhanish A., Ghalia M.A. Developments of biobased plasticizers for compostable polymers in the green packaging applications: A review. *Biotechnol. Prog.* 2021;37(6):e3210. <https://doi.org/10.1002/btpr.3210>

Об авторах:

Ширяева Анна Денисовна, магистр, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: shiryayeva.100.annet@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-3495-8412>

Моисеева Светлана Вячеславовна, к.х.н., доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: sveta_sushkova@mail.ru. Scopus Author ID 57163952300, SPIN-код ПИНЦ 9568-0707, <https://orcid.org/0000-0002-9949-3276>

Леванова Светлана Васильевна, д.х.н., профессор, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: kinterm@mail.ru. Scopus Author ID 6701876379, ResearcherID D-6065-2014, SPIN-код РИНЦ 4521-0265, <https://orcid.org/0000-0003-2539-8986>

Глазко Илья Леонидович, к.х.н., доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: g1a3ko@yandex.ru. Scopus Author ID 6602656909, ResearcherID E-5107-2014, SPIN-код РИНЦ 7964-8477, <https://orcid.org/0000-0001-5421-8775>

About the authors:

Anna D. Shiryaeva, Master, Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: shiryaeva.100.annet@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-3495-8412>

Svetlana V. Moiseeva, Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: sveta_sushkova@mail.ru. Scopus Author ID 57163952300, RSCI SPIN-code 9568-0707, <https://orcid.org/0000-0002-9949-3276>

Svetlana V. Levanova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: kinterm@mail.ru. Scopus Author ID 6701876379, ResearcherID D-6065-2014, SPIN-код РИНЦ 4521-0265, <https://orcid.org/0000-0003-2539-8986>

Ilya L. Glazko, Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: g1a3ko@yandex.ru. Scopus Author ID 6602656909, ResearcherID E-5107-2014, RSCI SPIN-code 7964-8477, <https://orcid.org/0000-0001-5421-8775>

*Поступила: 06.09.2022; получена после доработки: 28.09.2022; принята к опубликованию: 24.11.2022.
The article was submitted: September 06, 2022; approved after reviewing: September 28, 2022; accepted for publication: November 24, 2022.*