

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ  
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ХИМИЧЕСКИХ  
РЕАКЦИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛОВОГО)  
ЭФИРА АЗЕЛАИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ  
РАПСОВОГО МАСЛА**

**А.У. Аетов** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-9371-332X. Эл. почта: aetovalmaz@mail.ru (для переписки)

**С.В. Мазанов** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-1718-5262. Эл. почта: serg989@yandex.ru

**Р.Р. Габитов** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0003-4873-8496. Эл. почта: radif.gabitov@mail.ru

**Р.А. Усманов** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0001-7007-0328. Эл. почта: usmanoff@gmail.com

**М.Д. Фонкоу** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0003-2098-7909. Эл. почта: jisstinfonkou@gmail.com

**Ф.М. Гумеров** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-3806-2165. Эл. почта: gum@kstu.ru

**И.И. Салахов** — Акционерное общество «ТАНЕКО», Нижнекамск, Россия. ORCID: 0000-0002-1839-3928. Эл. почта: ceo@taneco.ru

**А.В. Зурбашев** — Акционерное общество «ТАНЕКО», Нижнекамск, Россия. ORCID: 0000-0002-9560-5381. Эл. почта: zurbashev\_av@taneco.ru

©2022 г. Поступила в редакцию 29.11.2021 г. Прошла рецензирование 16.12.2021 г.  
Принята к публикации 16.12.2021 г.

Исследованы химические стадии процесса получения ди(2-этилгексилового) эфира азелаиновой кислоты из рапсового масла — реакции гидролиза исходного масла; окисления олеиновой кислоты в присутствии Pd-содержащего гетерогенного катализатора; этерификации азелаиновой кислоты. Процессы гидролиза и этерификации осуществляются в сверхкритических (СКФ) условиях (523–653 К и 22,5–30 МПа).

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** гидролиз растительного масла, окисление олеиновой кислоты, этерификация азелаиновой кислоты, гетерогенный катализатор, СКФ-условия, ди(2-этилгексильный) эфир.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время дикарбоновые кислоты и получаемые из них сложные эфиры находят широкое применение во многих отраслях химической промышленности для создания новых высокоэффективных продуктов и материалов [1–5]. Среди сложных эфиров дикарбоновых кислот наибольшее применение находят эфиры адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот [6–8]. Эфиры этих кислот могут использоваться в качестве присадок к

моторным маслам, поскольку характеризуются весьма пологой зависимостью вязкости от температуры в интервале от  $-60$  до  $+100$  °С, низкой температурой застывания, весьма малой испаряемостью, высокими термической и термоокислительной стойкостью и не вызывают коррозию различных металлов [9].

В частности, азелаиновая (нонандиовая кислота) является двухосновной предельной карбоновой кислотой и широко применяется в производстве полиамидов, полиэфиров и полиуретанов; алюминиевая соль азелаиновой кислоты используется как загуститель силоксановых смазок. Ди(2-этилгексильный) эфир азелаиновой кислоты рассматривается как возможный компонент синтетических моторных масел. Важно отметить, что азелаиновую кислоту и ее сложные эфиры можно получать из экологически чистого и возобновляемого растительного сырья или отходов его переработки.

В настоящее время исследования химических реакций в сверхкритических (СК) условиях вызывают большой интерес [10–12]. Полученные результаты уже привели к созданию ряда реализованных промышленных технологий [13–15].

В настоящей работе приведены результаты исследования реакций, являющихся стадиями процесса получения ди(2-этилгексильного) эфира азелаиновой кислоты:

- 1) гидролиза компонентов (триглицеридов) рапсового масла в суб- и сверхкритических условиях с получением олеиновой кислоты;
- 2) окисления олеиновой кислоты до азелаиновой кислоты;
- 3) этерификации азелаиновой кислоты в среде 2-этилгексильного спирта с получением ди(2-этилгексильного) эфира азелаиновой кислоты (ДЭАК) в СК-условиях.

В ходе выполнения исследований показана возможность получения ДЭАК и сформулированы условия перехода от лабораторного масштаба к промышленным объемам для трех химических стадий, указанных выше. Для завершения создания технологии получения ДЭАК необходимо также исследование термодинамических и теплофизических свойств всех систем, присутствующих на всех стадиях процесса, отработка стадий выделения и очистки промежуточных и конечного продуктов, моделирование процесса в целом для оптимизации условий его осуществления и масштабирования с выходом на приемлемые экономические показатели.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы и методы

В работе были использованы:

- рапсовое дезодорированное масло первого сорта (ООО «ПрофТорг»), представительство карбоновых кислот в кислотных остатках триглицеридов которого приведено в табл. 1;
- вода, полученная в стеклянном бидистилляторе (тип БС) (бидистиллят:  $n_D^{20}$  1,3329,  $\rho_{25}^4$  0,9971 г/см<sup>3</sup>);
- олеиновая кислота марки ХЧ, АО «Купавнареактив» ( $n_D^{20}$  1,4602,  $\rho_{25}^4$  0,91 г/см<sup>3</sup>);
- водный раствор пероксида водорода ГОСТ 177-88 с массовой долей пероксида, равной 36,43 %, АО «ВЕКТОН» ( $n_D^{20}$  1,3563,  $\rho_{25}^4$  1,136 г/см<sup>3</sup>);
- ледяная уксусная кислота, 99,8 %, АО «Купавнареактив», Сас: 64-19-7;

Таблица 1

**Состав кислотных остатков триглицеридов рапсового масла**

№	Кислоты, остатки которых входят в состав триглицеридов рапсового масла	Формула	Массовая доля, %
1	Тетрадекановая (миристиновая)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> COOH	0,02
2	Пентадекановая	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> COOH	0,01
3	Гексадеценая (пальмитолеиновая)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> COOH	0,17
4	Гексадекановая (пальмитиновая)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> COOH	6,46
5	Октадекадиеновая (линолевая)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> COOH	21,69
6	Октадеценая (олеиновая)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> COOH	67,67
7	Октадекановая (стеариновая)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> COOH	3,12
8	Эйкозеновая (гондоиновая)	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> COOH	0,59
9	Эйкозановая (арахиновая)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> COOH	0,22
10	Докозеновая (эруковая)	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> COOH	0,02
11	Докозановая (бегеновая)	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> COOH	0,03
12	Тетракозеновая (нервоновая)	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> COOH	<0,01
13	Тетракозановая (лигноцериновая)	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> COOH	0,01

— катализатор: гранулированный бёмит, содержащий 14 % соли палладия [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, ООО «ТД Крезол» [9];

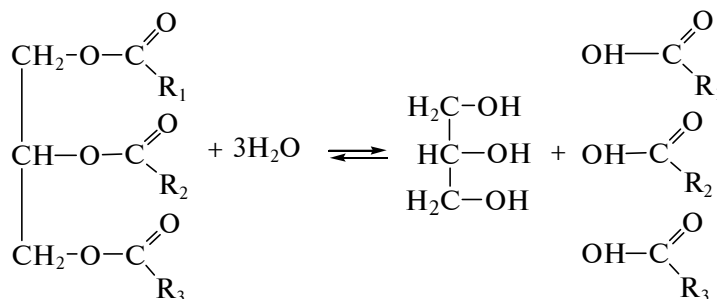
— азелаиновая кислота марки «Ч», АО «ВЕКТОН», Cas: 123-98-8;

— 2-этилгексанол, 99 %, «Acros Organics», Cas: 104-76-7.

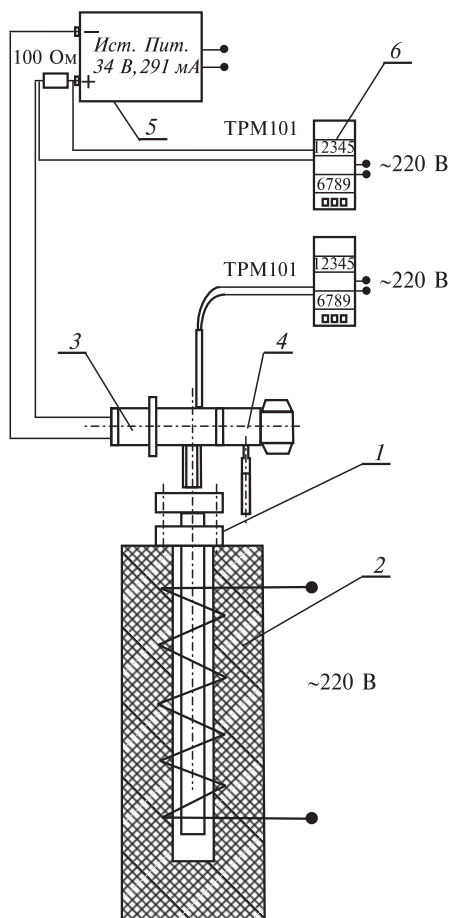
Как следует из данных табл. 1, остатки олеиновой кислоты являются преобладающими в триглицеридах рапсового масла, поэтому можно ожидать высокого выхода этой кислоты при его гидролизе.

### Гидролиз рапсового масла

Схема реакции гидролиза триглицеридов рапсового масла представлена на рис. 1. Процесс проводили на установке периодического действия (рис. 2), подробное описание которой приведено в работе [11]. Реакцию проводили



**Рис. 1.** Схема реакции гидролиза рапсового масла в водной среде



**Рис. 2.** Схема экспериментальной установки периодического действия для осуществления реакции гидролиза растительных масел в водной среде в СбКФ- и СКФ-условиях реакционной среды:

1 — автоклав; 2 — муфельная печь; 3 — датчик давления; 4 — вентиль высокого давления; 5 — источник питания; 6 — измерительный прибор

фазы — градиентный (с изменением состава подвижной фазы в ходе анализа). В качестве элюентов использовали смеси: 74 % воды, 25 % ацетонитрила, 1 % уксусной кислоты; 25 % воды, 75 % ацетонитрила.

### Окисление олеиновой кислоты

Для окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода с целью получения азелаиновой кислоты использовано два подхода. В первом случае окисление водной эмульсии олеиновой кислоты пероксидом водорода осуществлено в СК-условиях при 673—723 К, 29,4 МПа и мольном соотношении вода:олеиновая кислота :  $H_2O_2 = 0,96 : 0,008 : 0,032$  на упомянутой выше

при 523—653 К, 30 МПа и объемных соотношениях вода : рапсовое масло от 1 : 1 до 2 : 1.

Анализ продуктов гидролиза проводили на двух хроматографах: газовом хроматографе Trace-1310 с масс-спектрометрическим детектором ISQ (метод ГХ-МС) и жидкостном хроматографе серии Flexar фирмы PerkinElmer. При работе на газовом хроматографе Trace-1310 разделение компонентов осуществляли на кварцевой капиллярной колонке TR-5MS длиной 15 м и внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой 5 % фенилполифенилсилоксана, толщиной пленки 0,25 мкм. Температуру колонки повышали от 313 до 563 К со скоростью 15 К/мин и выдерживали в течение 5 мин при конечной температуре. Газ-носитель — гелий. Объем вводимой жидкой пробы — 1 мкл, использовали режим с делением потока 1 : 40. Температура инжектора и интерфейса — 523 К. Масс-спектры регистрировали при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ по полному ионному току, диапазон сканирования 30—450 а.е.м. Идентификацию компонентов смеси проводили путем сравнения масс-спектров выделенных на хроматограммах компонентов с масс-спектрами, содержащимися в электронной базе данных NIST-2011 и с масс-спектрами стандартных веществ.

При проведении анализа на жидкостном хроматографе Flexar (PerkinElmer) для разделения компонентов использовали колонку C18 Bio 150 мм × 4,6 мм × 5 мкм. Детектор — диодно-матричный, длина волны 254 нм. Объем вводимой жидкой пробы — 5 мкл. Режим насоса подвижной

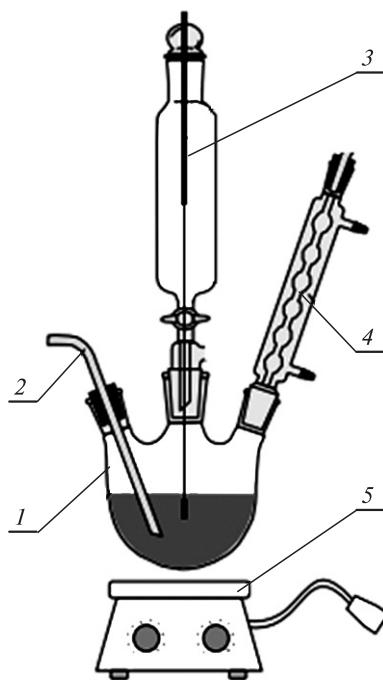
***Изучение возможности проведения в сверхкритических условиях химических реакций при синтезе ди(2-этилгексилового) эфира азелаиновой кислоты на основе рапсового масла***

установке периодического действия (рис. 2). Для формирования эмульсии использован ультразвуковой эмульгатор марки «UIP1000HD» производства фирмы Hielscher (Германия).

Во втором случае окисление олеиновой кислоты пероксидом водорода проводили в сообщающейся с атмосферой трехгорлой колбе, снабженной водяным холодильником и магнитной мешалкой с обогревом (рис. 3), в среде уксусной кислоты в присутствии в качестве катализатора гранулированного бёмита, содержащего 14 % комплексной соли палладия  $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$  [16]. Катализатор предварительно высушивали при 180 °С в течение 6 ч.

Процесс проводили в следующем порядке: 25 мл олеиновой кислоты смешивали с 18,1 мл ледяной уксусной кислоты, нагревали до 60 °С, загружали 20 г описанного выше катализатора и выдерживали при заданной температуре в течение 30 мин при постоянном перемешивании (скорость вращения мешалки 1000 об/мин). После этого температуру повышали до 90 °С и добавляли по каплям 25,9 мл раствора пероксида водорода. Реакцию вели в течение 4 ч с периодическим отбором проб на анализ.

Состав продуктов окисления определяли методом ГХ-МС на приборе Agilent 6890N/5973 (США) с капиллярной колонкой HP-5MS (длина 30 м, диаметр 0,25 мм, толщина слоя фазы 0,25 мкм). Температурный режим работы колонки: начальная температура — 40 °С (5 мин); нагрев — 10 °С/мин до 300 °С; конечная температура — 300 °С (20 мин); газ-носитель — гелий (0,6 мл/мин). Пробы (0,1 мкл) вводили без разведения; деление потока— 1 : 5. Температура интерфейса 300 °С, диапазон масс: 29—800 а.е.м., время анализа одного



**Рис. 3.** Установка окисления олеиновой кислоты:

1 — трехгорлая колба; 2 — трубка подачи окислителя ( $H_2O_2$ ); 3 — регулирующая терморпара; 4 — обратный холодильник с подводом водопроводной воды; 5 — магнитная мешалка с обогревом

образца — 51 мин. Метод ионизации: электронный удар; энергия ионизирующих электронов — 70 эВ, температура источника ионов 230 °С.

### Этерификация азелаиновой кислоты

Синтез ДЭАК этерификацией азелаиновой кислоты (реактив квалификации «Ч») в СК-условиях проводили также с использованием установки, представленной на рис. 2; реакцию вели при 350 °С, 30 МПа в течение 30 мин при мольных соотношениях «азелаиновая кислота — 2-этилгексилловый спирт» 1 : 2 и 1 : 13 для смеси предварительно эмульгированной и не подвергнутой перемешиванию.

Состав продуктов определяли методом ГХ-МС на приборе Agilent 6890N/5973 по описанной выше методике.

Для оценки качества конечного продукта определяли следующие свойства веществ:

— показатель преломления — на рефрактометре марки ИРФ-23 с точностью до  $1 \cdot 10^{-4}$ ;

— плотность — пикнометрически как отношение массы к объему по формуле:

$$\rho_{\text{жидк}} = (M_2 - M) : (M_1 - M) \cdot \rho_{\text{воды}}, \quad (1)$$

где  $\rho_{\text{жидк}}$  — плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $M$  — масса пикнометра, г;  $M_1$  — масса прибора с чистой водой, г;  $M_2$  — масса прибора с исследуемым веществом, г;  $\rho_{\text{воды}}$  — плотность чистой воды, г/см<sup>3</sup> (0,99703 г/см<sup>3</sup> при +20 °С);

— кинематическую вязкость — на вискозиметре марки ВПЖ-2; расчет вязкости проводили по формуле:

$$\nu = (g/9,807) \cdot \tau \cdot K, \quad (2)$$

где:  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости, мм<sup>2</sup>/с;  $\tau$  — время стекания жидкости, с;  $K$  — номинальное значение постоянной для данного вискозиметра ( $K = 0,0311$ );  $g$  — ускорение свободного падения в месте проведения измерения, м/с<sup>2</sup>;

— температуру кипения — с использованием дифференциального сканирующего калориметра теплового потока марки ДСК 500; разрешение по температуре составляет ~0,0004 °С.

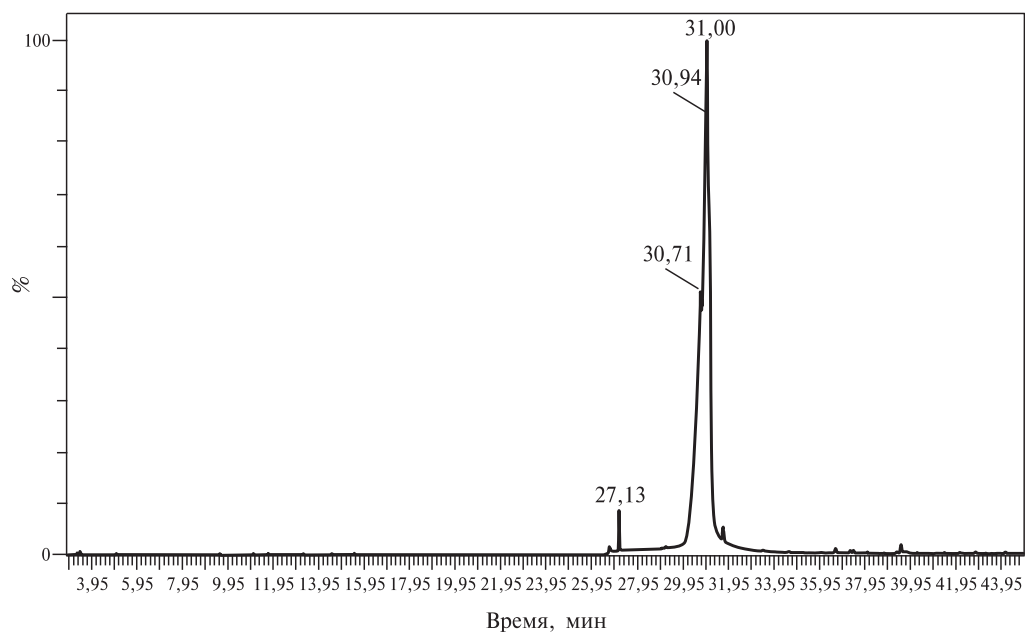
Еще раз следует подчеркнуть, что все три химических процесса были изучены отдельно, то есть для проведения последующей (в цепочке превращений от триглицеридов рапсового масла до ДЭАК) реакции использовали вещества, представляющие собой коммерчески доступные реагенты (олеиновая и азелаиновая кислоты), а не выделенные продукты, полученные на предыдущей стадии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Гидролиз рапсового масла

Образец хроматограммы реакционной смеси после проведения гидролиза рапсового масла представлен на рис. 4. Данные о выходе олеиновой кислоты при гидролизе представлены в табл. 2. Они показывают, что с повышением температуры и увеличением длительности реакции выход олеиновой кислоты растет, достигая максимума (95,7 мас. %) при 623 К, 30 МПа и времени

**Изучение возможности проведения в сверхкритических условиях химических реакций при синтезе ди(2-этилгексилового) эфира азелаиновой кислоты на основе рапсового масла**



**Рис. 4.** Хроматограмма образца продукта реакции гидролиза рапсового масла при 623 К и 30 МПа; время реакции 30 мин, объемное соотношение вода : рапсовое масло = 1 : 1

Таблица 2

**Выход олеиновой кислоты при гидролизе рапсового масла в различных условиях**

№	Объемное соотношение «вода : масло»	Температура, К	Время гидролиза, мин	Выход олеиновой кислоты, мас. %
1	1 : 1	523	30	5,08
2	1 : 1	543	30	18,6
3	1 : 1	573	20	41,0
4	1 : 1		30	73,2
5	1 : 1		40	76,6
6	1 : 1	623	20	80,8
7	1 : 1		30	92,6
8	1 : 1		40	95,7
9	1 : 1	653	30	66,3
10	2 : 1	543	30	16,8
11	2 : 1	573	20	18,9
12	2 : 1		40	44,4
13	2 : 1	623	30	80,3
14	2 : 1	653	30	70,2

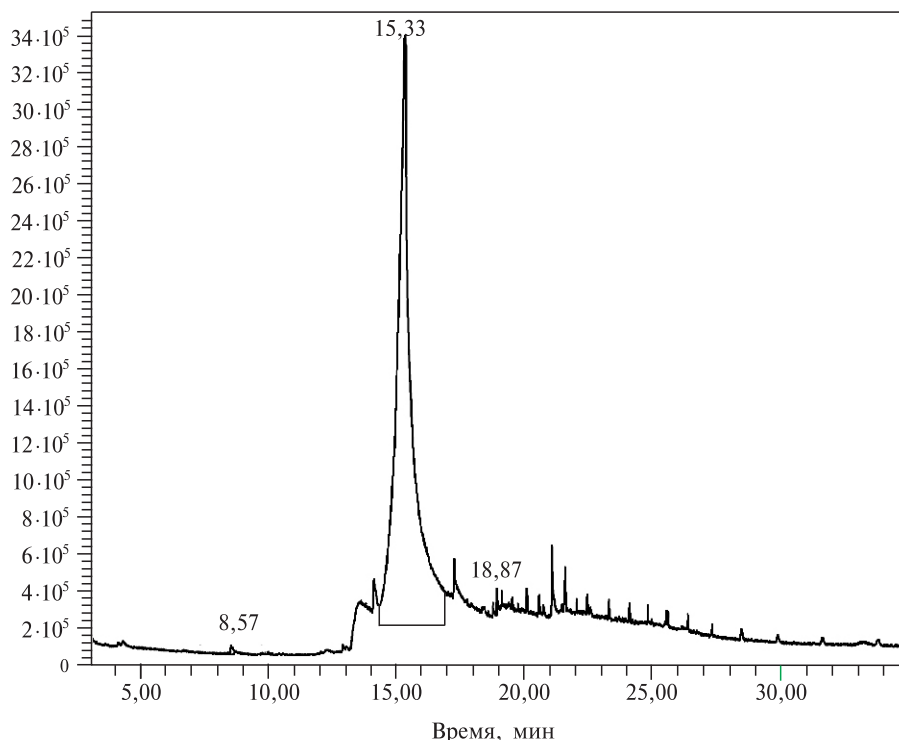
реакции 40 мин при соотношении реагентов вода : рапсовое масло = 1 : 1. С ростом температуры выше 623 К происходит падение концентрации олеиновой кислоты в продуктах реакции, по-видимому, вследствие их термического разложения до соединений  $C_6-C_{12}$ .

Как и ожидалось, выход олеиновой кислоты при гидролизе рапсового масла может быть достаточно высоким. Именно эта кислота доминирует в составе гидролизата. Однако в нем присутствуют и иные кислоты в сопоставимых, хотя и меньших, количествах (см. табл. 1). При реализации стадии гидролиза в рамках многостадийной технологии получения конечного продукта — ДЭАК — потребуются эффективное выделение олеиновой кислоты из гидролизата рапсового масла, например с привлечением методов, описанных в литературе [17, 18].

### Окисление олеиновой кислоты

Гомогенное окисление олеиновой кислоты марки ХЧ пероксидом водорода без катализатора в СК-условиях на установке периодического действия (рис. 2) приводит к полному окислению; хроматографический анализ реакционной смеси показал отсутствие азелаиновой кислоты в образцах.

Более успешным оказалось проведение процесса окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода [19—23] в жидкой фазе в среде уксусной кислоты в присутствии Pd-содержащего катализатора. Типичный результат хроматографического анализа реакционной смеси представлен на рис. 5; в этом



**Рис. 5.** Хроматограмма образца продукта окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода в присутствии гетерогенного катализатора  $[Pd(NH_3)_2] Cl_2$  при комнатной температуре и атмосферном давлении [16]

***Изучение возможности проведения в сверхкритических условиях химических реакций при синтезе ди(2-этилгексилового) эфира азелаиновой кислоты на основе рапсового масла***

случае выход азелаиновой кислоты составил 99,5 % при селективности 99,7 %. Единственным зафиксированным побочным продуктом окисления является пеларгоновая кислота. При необходимости доочистки от нее азелаиновой кислоты возможно использование метода, основанного на различиях в растворимости этих кислот в двухфазной системе вода-этилацетат при повышенной температуре [24]: азелаиновая кислота преимущественно переходит в воду, а пеларгоновая остается в этилацетате.

### **Этерификация азелаиновой кислоты**

Результаты анализа образцов реакционной смеси, полученной при этерификации азелаиновой кислоты с максимальным содержанием целевого продукта — ДЭАК представлены в табл. 3.

При указанных параметрах процесса удается получить ДЭАК с выходом выше 90 %. Увеличение количества спирта и предварительное эмульгирование смеси ведут к росту выхода целевого продукта.

Для образца 1 (табл. 3) с максимальным содержанием эфира азелаиновой кислоты с целью оценки качества получаемого продукта проведено измерение температура кипения, плотности, показателя преломления и коэффициента кинематической вязкости. Результаты представлены в табл. 4.

Отличие полученного значения температуры кипения синтезированного продукта от приведенного в справочнике [25] связано, по-видимому, с присутствием в образце компонентов с более низкой температурой кипения — альдегидов  $C_6-C_9$ , для которых  $T_{кип} = 195\text{ }^\circ\text{C}$ .

Таблица 3

**Состав продукта реакции этерификации азелаиновой кислоты в среде 2-этилгексилового спирта в течение 30 мин при 350 °С и 30 МПа**

№	Вещество	Содержание, мас. %		
		образец 1*	образец 2**	образец 3***
1	Гексаналь	0,12	0,28	0,48
2	Гептаналь	0,18	0,43	0,54
3	Октаналь	0,08	0,18	0,21
4	Нонаналь	2,23	2,24	2,38
5	Этиловый эфир нонановой кислоты	0,08	0,07	0,08
6	1,1-Диэтоксинонан	0,19	0,23	0,48
7	Гексадекановая кислота	0,51	1,00	1,52
8	Этилгексадеканоат	1,26	1,40	1,83
9	Этиловый эфир гексадекановой кислоты	0,32	0,22	0,21
10	Ди(2-этилгексил)азелаинат (ДЭАК)	95,03	93,95	92,27

\* предварительно эмульгированный образец; мольное соотношение кислота : спирт = 1 : 13;

\*\* предварительно эмульгированный образец; мольное соотношение кислота : спирт = 1 : 2;

\*\*\* без предварительного эмульгирования; мольное соотношение кислота : спирт = 1 : 2.

Таблица 4

Характеристики полученного продукта — ДЭАК

№	Характеристика	Значение		
		измерено	справочные данные	источник
1	Температура кипения, °С	275	285	[25]
2	Плотность (20 °С), г/см <sup>3</sup>	0,922	0,915	[26]
3	Показатель преломления (25 °С)	1,4468	1,446	[27]
4	Кинематическая вязкость (20 °С), мм <sup>2</sup> /с	21,9	18,3 —25,1	[27]

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали эффективность проведения гидролиза рапсового масла с целью получения олеиновой кислоты и этерификации азелаиновой кислоты с получением ди(2-этилгексилового) эфира азелаиновой кислоты в сверхкритических условиях.

В обоих случаях удастся получить выход целевых продуктов выше 95 %. Дальнейшие направления исследований в рамках создания технологии получения ДЭАК на основе рапсового масла связаны как с отработкой методов разделения и очистки промежуточных (олеиновая и азелаиновая кислоты) и конечного (ДЭАК) продуктов, так и с масштабированием всех стадий от лабораторного уровня до промышленного. Конечной целью таких исследований является создание промышленной технологии получения ДЭАК в качестве присадки к базовым маслам в интересах компании АО «ТАНЕКО».

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено по инициативе и с финансовой поддержкой АО «ТАНЕКО» (договор №518/13.02-04/18).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фредлин Г.Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. М.: Химия. 1978. 168 с.
2. Han S.H., Veriansyah B., Kim J.-D. & J.-Ch. Lee // J. Environ. Sci. Health Part A. 2007. Vol. 42. P. 2105.
3. Wang P., Anderko A. // Fluid Phase Equilib. 2001. Vol. 186. P. 103.
4. Uematsu M., Frank E.U. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. Vol. 9. No 4. P. 1291.
5. De Sousa F.F. // J. Bionosci. 2010. Vol. 3. P. 1.
6. Хамзин А.Ю. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 4. С. 66.
7. Wang P., Anderko A. // Fluid Phase Equilib. 2001. Vol. 186. P. 103.
8. Uematsu M., Frank E.U. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. Vol. 9. No 4. P. 1291.
9. Синтетические смазочные материалы. Часть 1. М.: Изд. центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2016. 60 с.
10. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Казань:Изд. АН РТ, 2019. 440 с.
11. Mazanov S.V., Gabitova A.R., Usmanov R.A., Gumerov F.M., Labidi S., Amar M.B., Passarello J.Ph., Kanaev A., Volle F., Le Neindre B. // J. of Supercritical Fluids. 2016. Vol. 118. P. 107.

***Изучение возможности проведения в сверхкритических условиях химических реакций при синтезе ди(2-этилгексилового) эфира азелаиновой кислоты на основе рапсового масла***

12. *Usmanov R.A., Mazanov S.V., Gabitova A.R., Miftakhova L.Kh., Gumerov F.M., Musin R.Z., Abdulagatov I.M.* // J. Chem. Eng. Data. 2015. Vol. 60. No 11. P. 3404.
13. *Аетов А.У., Усманов Р.А., Мазанов С.В., Гумеров Ф.М.* // Цветные металлы. 2020. № 7. С. 68.
14. *Marrone Ph.A., Hong G.T., Spritzer M.H.* // J. Adv. Oxid. Technol. 2007. Vol. 10. No 1. P. 157.
15. *Bambang V., Jae-Duck K.* J. Environ. Sci. 2007. No 19. P. 513.
16. *Гордиенко А.А.* Дисс. ... канд. хим. наук. 2015. ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова».
17. *Куковинец О.С., Ямансарова Э.Т., Черникова И.Б.* // Доклады Башкирского университета. 2019. Т. 4. № 6. С. 582.
18. *Губанов А.В.* // Вестник ВНИИЖ. 2018. № 2. С. 74.
19. *Ketzer F., Celante D., Castilhos F.* // J. Microporous and Mesoporous Materials. 2020. Vol. 291, P. 1.
20. *Ceden F.O., Prieto Marya M., Xiberta J.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. Vol. 45. P. 64.
21. *Seung Ho Han, Bambang Veriansyah, Jae-Duck Kim, Jong-Chol Lee.* // Environ. Sci. Health Part A. 2007. Vol. 42. Is. 14. P. 2105.
22. *Lim J.-H., Gerhart-Hines Z., Dominy J.E., Lee Y., Kim S., Tabata M., Xiang Y.K., Puigserver P.* // J. of Biol. Chem. 2013. Vol. 288, No 10. P. 7117.
23. *Лакина Н.В.* // Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 12. С. 7.
24. *Brenna E., Colombo D., Di Lecce G., Gatt Fr.G., Ghezzi M.C., Tentori Fr., Tessaro D., Viola M.* // Molecules. 2020. Vol. 25. No 8. P. 1882.
25. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Л.-М.: Химия. Т. 2, 1964. 1168 с.
26. Свойства органических соединений: Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
27. Свойства веществ: Справочник по химии / Под ред. Р. Кипера. Хабаровск, 2013. 1016 с.

**ON THE EFFICIENCY OF CARRYING OUT CHEMICAL REACTIONS UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS DURING THE SYNTHESIS OF AZELAIC ACID 2-ETHYLHEXYL ETHER BASED ON RAPSEED OIL**

**A.U. Aetov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-9371-332X. E-mail: aetovalmaz@mail.ru (*for referevce*)

**S.V. Mazanov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-1718-5262. E-mail: serg989@yandex.ru

**R.R. Gabitov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0003-4873-8496. E-mail: raif.gabitov@mail.ru

**R.A. Usmanov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0001-7007-0328. E-mail: usmanoff@gmail.com

**M.D. Fonkou** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. 0000-0003-2098-7909. E-mail: jisstinfonkou@gmail.com

**F.M. Gumerov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. 0000-0003-2098-7909. E-mail: jisstinfonkou@gmail.com

**I.I. Salakhov** — Joint Stock Company «TANECO», Nizhnekamsk, Russia. ORCID: 0000-0002-1839-3928. E-mail: ceo@taneco.ru

**A.V. Zurbashev** — Joint Stock Company «TANECO», Nizhnekamsk, Russia. ORCID: 0000-0002-9560-5381. E-mail: zurbashev\_av@taneco.ru

Three chemical stages of azelaic acid 2-ethylhexyl ester synthesis based on rapeseed oil were studied: hydrolysis of the initial oil, oxidation of oleic acid in the presence of palladium-containing heterogeneous catalyst, and esterification of azelaic acid. It is demonstrated that reactions hydrolysis and esterification can be efficiently carried out under supercritical conditions (523–653 K and 22.5–30 MPa).

**Keywords:** rapeseed oil hydrolysis, oleic acid oxidation, azelaic acid esterification, heterogeneous catalyst, supercritical conditions, 2-ethylhexyl ether.

---

## REFERENCES

1. *Fredlin G.N.* Aliphaticeskije dicarbonjwie kisloti. M.: Ed. Chemistry, 1978. 168 p.
  2. *Han S.H., Veriansyah B., Kim J.-D., Lee J.-Ch.* // J. Environ. Sci. Health Part A. 2007. Vol. 42. P. 2105.
  3. *Wang P., Anderko A.* // Fluid Phase Equilib. 2001. Vol. 186. P. 103.
  4. *Uematsu M., Frank E.U.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. Vol. 9. No 4. P. 1291.
  5. *De Sousa* // J. Bionanosci. 2010. Vol. 3. P. 1.
  6. *Khamzin Yu.A., Imashev U.B., Udalova E.A., Shiriyazdanov R.R., Maksotov E.K., Davletshin A.R., Imasheva M.U., Makhmutova O.N., Telyashev E.G.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 11. P. 1197.
  7. *Wang P., Anderko A.* // Fluid Phase Equilib. 2001. Vol. 186. P. 103.
  8. *Uematsu M., Frank E.U.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. Vol. 9. No 4. P. 1291.
  9. *Syntheticheskie smasochnie materialy. Part 1. Trudi RGU nefi i gasa im. I.M. Gubkina. M.: Izdatelskii zentr. 2016. 60 p.*
  10. *Gumerov F.M.* // Supercriticheskie fluidnye tekhnologii. Ekonomicheskaya celesoobraznost'. Kazan. Ed. AN RT. 2019. 440 p.
  11. *Mazanov S.V., Gabitova A.R., Usmanov R.A., Gumerov F.M., Labidi S., Amar M.B., Passarello J.Ph., Kanaev A., Volle F., Le Neindre B.* // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 118. P. 107.
  12. *Usmanov R.A., Mazanov S.V., Gabitova A.R., Miftakhova L.Kh., Gumerov F.M., Musin R.Z., Abdulagatov I.M.* // J. Chem. Eng. Data. 2015. Vol. 60. No 11. P. 3404.
  13. *Aetov A.U., Usmanov R.A., Mazanov S.V., Gumerov F.M.* // Cvetnye metally. 2020. No 7. P. 68.
  14. *Marrone Ph.A., Hong G.T., Spritzer M.H.* // J. Adv. Oxid. Technol. 2007. Vol. 10. No 1. P. 157.
  15. *Bambang V., Jae-Duck K.* // J. Environ. Sci. 2007. No 19. P. 513.
  16. *Gordienko A.A.* Diss. PhD. 2015. FGBOU VPO «Moskovskij gosudarstvennyj universitet tonkih himicheskikh tekhnologij imeni M.V. Lomonosova».
  17. *Kukovinets. S., Yamansarova E.T., Chernikova I.B.* // Reports of the Bashkir University. 2019. V. 4. No 6. P. 582.
  18. *Gubanov A.V.* // Vestnik VNIIZhir. 2018. No 2. P. 74.
  19. *Ketzer F., Celante D., Castillos F.* // J. Microporous and Mesoporous Materials. 2020. Vol. 291, P. 1.
  20. *Ceden F.O., Prieto Marya M., Xiberta J.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. Vol. 45. P. 64.
  21. *Seung Ho Han, Bambang Veriansyah, Jae-Duck Kim, Jong-Chol Lee.* // Environ. Sci. Health Part A. 2007. Vol. 42. Is.14. P. 2105.
  22. *Lim J.-H., Gerhart-Hines Z., Dominy J.E., Lee Y., Kim S., Tabata M., Xiang Y.K., Puigserver P.* // J. of Biol. Chem. 2013. Vol. 288, No 10. P. 7117.
  23. *Lakina N.V.* // Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2015. Vol. 58. No 12. P. 7.
  24. *Brenna E., Colombo D., Di Lecce G., Gatt Fr.G., Ghezzi M.C., Tentori Fr., Tessaro D., Viola M.* // Molecules. Shrawosyni2020. Vol. 25. No 8. P. 1882.
  25. *Spravochnik himika / Pod. Red. B.P. Nikol'skogo. Vol. 2. L.-M.: Himiya, 1964. 1168 p.*
  26. *Svoystva organicheskikh soedinenij: Spravochnik / Pod red. A.A. Potehina. L.: Himiya, 1984. 520 p.*
  27. *Svoystvaveshchestv: Spravochnik po himii / Pod red. R. Kiper. Habarovsk, 2013. 1016 p.*
-