

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки:  
2007.04.27

(22) Дата подачи заявки:  
2005.01.13

(51) Int. Cl. C07C 69/003 (2006.01)  
C07H 13/06 (2006.01)  
C07B 41/12 (2006.01)

---

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ МОНОЭФИРОВ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

---

(31) P200400231

(32) 2004.01.21

(33) ES

(86) PCT/ES2005/070003

(87) WO 2005/070865 2005.08.04

(71) Заявитель:

КОНСЕХО СУПЕРИОР ДЕ  
ИНВЕСТИГАСЬОНЕС СЪЕНТИФИКАС;  
УНИВЕРСИДАД ПОЛИТЕКНИКА ДЕ  
ВАЛЕНСИА (ES); УНИВЕРСИТИ  
МАЛАЙА (МУ)

(72) Изобретатель:

Корма Канос Авелино, Иборра Чорнет  
Сара, Велти Александра Исабелле (ES), Бе  
Абд Хамид Шарифа (МУ)

(74) Представитель:

Веселицкая И.А., Пивницкая Н.Н.,  
Кузенкова Н.В., Веселицкий М.Б., Каксис  
Р.А., Комарова О.М., Белоусов Ю.В. (RU)

(57) В заявке описан способ получения сложных моноэфиров многоатомных спиртов. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает первую стадию, включающую защиту гидроксильных групп многоатомного спирта путем ацетализации, и вторую стадию, включающую этерификацию указанного ацетализованного многоатомного спирта жирной кислотой в присутствии одного или большего количества твердых кислот в качестве катализаторов.

200601351  
A1

200601351  
A1

5

10

15

Заявка № 200601351

Заявитель Консехо Супериор де

Инвестигасьонес Сьентификас, ES и др.

20

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ МОНОЭФИРОВ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к получению сложных моноэфиров многоатомного спирта способом, включающим первую стадию ацетализации спирта и вторую стадию этерификации многоатомного спирта жирной кислотой.

25

### Уровень техники

Сложные эфиры жирных кислот и многоатомных спиртов, такие как сложные эфиры сорбита (SFAE), являются неионогенными поверхностно-активными веществами, широко применяющимися в качестве эмульгаторов (Span, Tween) и стабилизаторов в пищевой и косметической промышленности. С химической точки зрения сложные эфиры сорбита являются сложными смесями сложных эфиров различных полиолов, полученными из сорбита. Как и сорбит, двумя известными полиолами являются его ангидрид (1,4-сорбитан) и его

30

диангидрид (1,4-3,6-изосорбид). Сложные эфиры жирных кислот и сорбита можно получить различными способами. Эти способы включают:

- а) прямую этерификацию сорбита жирной кислотой. Эту реакцию можно проводить в присутствии гомогенного кислотного катализатора, такого как п-толуолсульфоновая кислота, при температурах в диапазоне 140-180 °С (Giacometti J. et al., React. Kinet. Catal. Lett. 59 (1996), 235), основного катализатора, такого как КОН или NaOH, при высоких температурах (200-240 °С) или в смеси кислоты и основания, предпочтительно - NaOH и фосфорной кислоты (WO-9804540); также описана этерификация, катализируемая ферментами;
- б) ацилирование сорбита хлорангидридом или ангидридом жирной кислоты;
- в) трансэтерификацию сорбита метиловыми эфирами, этиловыми эфирами жирной кислоты или сложными эфирами глицерина.

Обычно описанные выше способы получения сложных эфиров жирных кислот и сорбита вызывают дегидратацию многоатомного спирта с образованием простого эфира и получаемые этим способом продукты в действительности не являются сложными эфирами сорбита и поэтому их правильнее называть сложными эфирами сорбитана и/или изосорбида. В зависимости от методики синтеза конечная смесь содержит обладающие различной степенью замещения гидроксигрупп и находящиеся в различных соотношениях сложные эфиры ангидридов сорбита. Например, если этерификацию проводят путем ацилирования сорбита с помощью хлорангидрида жирной кислоты, то продукт содержит небольшие количества сложных эфиров ангидридов сорбита. Тем не менее, методики прямой этерификации и трансэтерификации приводят к большому содержанию сложных эфиров сорбита в виде ангидридов. В литературе описаны методики получения сложных эфиров сорбита, которые приводят к образованию ангидридов сорбита, однако эти методики включают использование высокотоксичных растворителей, таких как диметилформамид, диметилсульфоксид или пиридин (US-2997492). В сложных эфирах сорбита сохраняются остаточные количества этих растворителей и продуктов разложения, что делает эти продукты непригодными для применения совместно с пищевыми продуктами.

Другие недостатки, связанные с указанными выше способами, включают применение высоких температур, что может оказать неблагоприятное воздействие на органические реагенты, применение растворителей и применение гомогенных катализаторов, которые затем необходимо нейтрализовать. В связи с этим замена гомогенных катализаторов гетерогенными приводит к известным преимуществам не только в отношении технологии способа (легкое отделение продуктов реакции от катализатора, что делает ненужными нейтрализацию и экстракцию и тем самым уменьшает образование остатков и позволяет регенерировать катализатор), но и повышает выход и селективность для искомого продукта путем подбора подходящего катализатора для конкретного способа. Тем не менее, в литературе описано немного примеров применения гетерогенных катализаторов для технологий такого типа, например, ионообменную смолу (Ambelyst 15) использовали в качестве кислотного катализатора этерификации изосорбида *n*-октановой кислотой с получением изосорбида 2,5-ди-*n*-октановой кислоты с выходом 98% (WO-0183488). W.M. Rhijn et al. (Chem. Commun (1998) 317) описали применение связанной с мезопористыми материалами сульфоновой кислоты для этерификации сорбита лауриновой кислотой при 112 °С. При этих условиях в качестве главного продукта получают сложный моноэфир (изосорбидмонолаурат) или, при более длительных временах проведения реакции, получают сложный диэфир изосорбида. В этой же публикации описано применение бета-цеолита в качестве катализатора, тем не менее, вследствие его сильно гидрофильного характера, превращение жирной кислоты не происходит и единственным наблюдаемым результатом реакции является разложение сорбита.

Степень замещения гидроксигрупп будет определять область применения поверхностно-активного вещества и ее в большей или меньшей степени можно регулировать применяющимся в способе молярным отношением сорбит/жирная кислота. Таким образом, для получения большей доли сложных моноэфиров сорбита используют эквимольные содержания сорбита и жирной кислоты, однако интересно отметить, что сложные моноэфиры сорбита, продающиеся, как сложные моноэфиры сорбитана, в действительности являются смесями сложных моно-, ди- и триэфиров сорбитана, которые обладают большей концентрацией сложных моноэфиров и гидроксильным числом, находящимся в диапазоне 180-

200. Гидроксильное число характеризует степень образования сложных и простых эфиров сорбита.

В патенте US-3579547 Traxler et al. описывают получение сложных моно- и диэфиров карбоновых кислот и многоатомных и линейных алифатических спиртов (сорбита и маннита) по реакции карбоновой кислоты или короткоцепочечного алкилового эфира указанной карбоновой кислоты с ацетализованным маннитом или сорбитом в присутствии щелочного катализатора. Таким образом получают сложный эфир карбоновой кислоты и ацетализованного спирта, который затем гидролизуют путем растворения этого сложного эфира в растворителе, несмешивающемся с водой, и его диспергирования путем перемешивания в водном растворе неорганической кислоты.

Задачей настоящего изобретения является преодоление указанных выше недостатков с помощью селективного способа получения сложных моноэфиров многоатомных спиртов по реакции ацетала указанного многоатомного спирта с жирной кислотой при катализе твердыми кислотами.

#### Описание изобретения

Способ селективного получения сложных моноэфиров жирных кислот и многоатомных спиртов, который включает:

- первую стадию, включающую защиту гидроксильных групп многоатомного спирта путем ацетализации, и
- вторую стадию этерификации указанного ацетализованного многоатомного спирта жирной кислотой в присутствии одного или большего количества твердых кислотных катализаторов.

Первая стадия ацетализации многоатомного спирта предназначена для защиты гидроксигрупп спирта.

Гетерогенные кислотные катализаторы выбираются из числа микропористых молекулярных сит и солей гетерополикислот.

Предпочтительно, если указанные соли гетерополикислот являются солями металлов, обладающих валентностью +1, предпочтительно - щелочных металлов.

Гетерогенные катализаторы, которые являются солями гетерополикислот, предпочтительно обладают формулой  $H_{3-x}M_xPW$ , в которой М обозначает

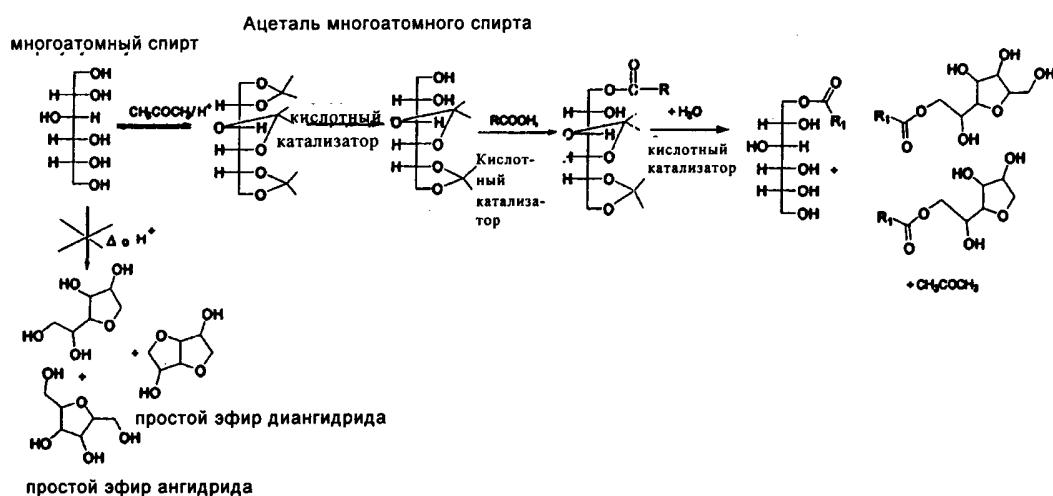
металл, обладающий валентностью +1, P обозначает фосфор, W обозначает вольфрам и x обладает значением, равным от 0,1 до 2,9.

5 Более предпочтительно, если гетерогенные катализаторы на основе гетерополикислот являются солями фосфорновольфрамовой кислоты формулы  $H_{3-x}M_xO_{40}PW_{12}$ , в которой M обозначает металл, обладающий валентностью +1, и x обладает значением, равным от 0,1 до 2,9. Указанный металл, обладающий валентностью +1, предпочтительно является щелочным металлом, выбранным из группы, включающей  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  и  $Cs^+$ .

10 В числе микропористых молекулярных сит обнаружены такие, которые обладают размером пор, находящимся в диапазоне 6-14 Å. Предпочтительно, если этими молекулярными ситами являются цеолиты. Из числа кислых цеолитов в качестве примеров можно отметить фажозит (FAU), морденит (MOR), омега (MAZ), офретит (OFF), ZSM-4 (MFI), бета (BEA), SSZ-24 (AFI), MCM-22, SSZ-26 и расслоенные цеолиты и их смеси. Из числа расслоенных  
15 цеолитов можно отметить цеолиты ITQ-2, ITQ-6 и смеси этих двух цеолитов.

Цеолиты, применяющиеся в своих кислых формах, обладают отношениями  $Si/T^{III}$ , находящимися в диапазоне от 6 до 400, предпочтительно - от 10 до 200, в которых  $T^{III}$  обозначает трехвалентный металл, такой как Al, B, Ga, Fe.

20 Согласно способу, предлагаемому в настоящем изобретении, указанную первую стадию ацетализации многоатомного спирта можно проводить с помощью карбонильного соединения и ацетализацию можно проводить с помощью гомогенного или, предпочтительно - гетерогенного катализатора с использованием твердой кислоты в качестве катализатора. В случае, если эту ацетализацию проводят с помощью гетерогенного катализа, для этих двух  
25 стадий способа катализатор может быть одним и тем же и указанный способ можно осуществлять в одnoreакторном режиме, как это описано в примере 9.



Согласно способу, предлагаемому в настоящем изобретении, указанную первую стадию ацетализации многоатомного спирта можно проводить по обычной технологии в реакторе, выбранном из группы, включающей реактор непрерывного действия с механическим перемешиванием, реактор периодического действия с механическим перемешиванием, реактор непрерывного действия с неподвижным слоем и реактор с псевдооживленным слоем, в котором находится катализатор.

Указанную первую стадию ацетализации можно проводить в инертной атмосфере при давлении, выбранном в диапазоне от атмосферного давления до давления, равного от 2 до 10 атм. Ацетализацию предпочтительно проводить при температуре от 25 до 60 °С, предпочтительно - от 25 до 40 °С.

Указанную первую стадию ацетализации предпочтительно проводить с использованием количества катализатора, составляющего от 1 до 20% в пересчете на массу многоатомного спирта.

В еще более предпочтительном варианте осуществления указанную защиту путем ацетализации проводят при атмосферном давлении, в инертной атмосфере, например, в атмосфере азота, при температуре от 25 до 60 °С, предпочтительно - от 25 до 40 °С, и в присутствии гетерогенного катализатора с использованием количества катализатора, составляющего от 1 до 20% в пересчете на массу многоатомного спирта.

Указанную стадию ацетализации проводят с использованием карбонильных соединений, выбранных из группы, включающей незамещенные альдегиды, замещенные альдегиды, незамещенные кетоны и замещенные кетоны.

5 Предпочтительно использовать обладающий небольшой молекулярной массой алифатический кетон. Примерами этих соединений являются ацетон, бутанон, 2-пентанон, 3-пентанон, 3-гексанон, формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, бензальдегид и т. п. Предпочтительными применяющимися карбонильными соединениями являются ацетон и бутанон.

10 Молярное отношение карбонильное соединение : многоатомный спирт предпочтительно составляет от 1:1 до 30:1.

После завершения ацетализации полученную вязкую бесцветную жидкость используют в качестве исходного вещества для проведения следующей стадии этерификации жирной кислотой.

15 Вторая стадия способа включает этерификацию ацеталя многоатомного спирта жирной кислотой. Этерификацию предпочтительно проводить при отсутствии растворителя. Кислотный катализатор в гетерогенной фазе, применяющийся в предлагаемом способе, способен медленно гидролизовать некоторые ацетали многоатомного спирта и приводить к незащищенным гидроксигруппам, которые могут вступать в реакцию с жирной кислотой. Во  
20 время этерификации выделяются молекулы воды, так что протекают две сопряженные реакции: гидролиза ацеталя и этерификации жирной кислоты спиртом, образовавшимся вследствие гидролиза ацеталя. Задачей способа, предлагаемого в настоящем изобретении, является регулирование концентрации свободных гидроксигрупп с целью снижения скорости образования сложных  
25 диэфиров, триэфиров, тетраэфиров и т. п., а также предотвращения внутренней циклизации цепи многоатомного спирта, в особенности приводящей к образованию бициклических простых эфиров типа диангидрида (см. схему реакций).

30 Указанную вторую стадию этерификации можно проводить по обычной технологии в реакторе, выбранном из группы, включающей реактор непрерывного действия с механическим перемешиванием, реактор периодического действия с механическим перемешиванием, реактор



непрерывного действия с неподвижным слоем и реактор с псевдоожиженным слоем, в котором находится катализатор.

5 Реакцию этерификации можно проводить в инертной атмосфере и давление может быть атмосферным или составлять от 2 до 10 атм. Этерификацию предпочтительно проводить при температуре от 100 до 200 °С, предпочтительно - от 100 до 140 °С.

10 В особенно предпочтительном варианте осуществления реакцию этерификации проводят при атмосферном давлении в инертной атмосфере, например, в атмосфере азота при температуре от 100 до 200 °С, предпочтительно - от 100 до 140 °С.

На указанной стадии этерификации молярное отношение количества ацетализованного многоатомного спирта к количеству жирной кислоты предпочтительно составляет от 1:1 до 4:1, более предпочтительно - 1:1.

15 При реакции этерификации количество катализатора предпочтительно составляет от 1 до 30% в пересчете на полную массу ацетализованного многоатомного спирта.

20 Катализатор, применяющийся в настоящем изобретении, способен медленно гидролизовать ацетальные группы ацетализованного многоатомного спирта и приводить к незащищенным гидроксигруппам, которые могут вступать в реакцию с жирной кислотой, и предотвращать образование обладающих большой молекулярной массой сложных эфиров. Вода, выделяющаяся при этерификации, может завершать гидролиз ацеталя и приводить к реакционной смеси, содержащей в основном сложные моноэфиры многоатомного спирта. В случае, если указанным спиртом является сорбит, эта смесь в основном  
25 содержит сложные моноэфиры сорбита и сорбитана.

30 Согласно способу, предлагаемому в настоящем изобретении, многоатомные спирты предпочтительно представляют собой обладающие линейной цепью алифатические насыщенные спирты, содержащие 6 атомов углерода. Примерами таких спиртов являются сорбит, маннит, идит, дульцит, ксилит и талит. В особенно предпочтительном варианте осуществления многоатомный спирт представляет собой сорбит.

Жирные кислоты, применяющиеся в настоящем изобретении, предпочтительно содержат от 6 до 30 атомов углерода, преимущественно - от 8

до 22, и также можно использовать смесь жирных кислот. Примерами жирных кислот являются гексановая кислота (капроновая кислота), октановая кислота (каприловая кислота), декановая кислота (каприновая кислота), додекановая кислота (лауриновая кислота), тетрадекановая кислота (миристиновая кислота), гексадекановая кислота (пальмитиновая кислота), октадекановая кислота (стеариновая кислота), эйкозановая кислота (арахидиновая кислота), гексадеценовая кислота (пальмитолеиновая кислота), октадеценовая кислота (олеиновая кислота).

Молярное отношение количества ацетализованного многоатомного спирта к количеству жирной кислоты предпочтительно составляет от 1:1 до 4:1, более предпочтительно - 1:1.

Способ селективного получения сложных моноэфиров многоатомных спиртов, предлагаемый в настоящем изобретении, также можно осуществлять в однореакторном режиме. Этот способ включает стадию ацетализации, после которой карбонильное соединение удаляют путем дистилляции, а затем к этой смеси прибавляют жирную кислоту. Согласно этому варианту осуществления один и тот же катализатор способен проводить и стадию ацетализации, и стадию этерификации жирной кислотой.

### Примеры

#### 20 Пример 1. Получение цеолита ITQ-2

Цеолит ITQ-2 синтезировали с использованием в качестве исходного вещества его слоистого предшественника MCM-22 (при Si/Al = 15 и 50) по методике, описанной в публикации Corma A., Corell, C., Llopis, F., Martínez, A., and Perez-Pariente, J., *Appl. Catal. A, General* 115, 121 (1994), с проведением 25 расслоения предшественника по методике, описанной в публикации Corma, A., Fornes, V., Pergher, S. B., Maesen, Th. L. M., and Buglass, J. G., *Nature* 376, 353 (1998).

Слоистый предшественник получали исходя из смеси, содержащей 0,23 г алюмината натрия (56% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 37% Na<sub>2</sub>O, Carlo Erba) и 0,8 г гидроксида натрия 30 (98%, Prolabo), растворенной в 103,45 г дистиллированной воды. Затем к этой смеси последовательно прибавляли 6,35 г гексаметиленмина (ГМИ) и 7,86 г диоксида кремния (Aerosil 200, Degussa). Смесь энергично перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре и в течение 11 дней в стальном

автоклаве (покрытый политетрафторэтиленом автоклав из нержавеющей стали) при 408 °К и автогенном давлении. Полученный кристаллический продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до pH < 9 и отфильтрованную твердую массу смешивали с водой с получением суспензии (взвеси), содержащей 20 мас.% твердого вещества.

5  
10  
15  
20  
25  
30

Расслоение твердых веществ проводили с использованием 27 г полученной выше суспензии (взвеси) с использованием 105 г водного раствора, содержащего 29 мас.% гексадецилтриметиламмонийбромид и 33 г 40% водного раствора тетрапропиламмонийгидроксида в течение 16 ч при 353 °К. За завершением расслоения можно следить с помощью рентгенографии, которая свидетельствует об увеличении расстояния между слоями от 2,7 до 4,5 нм. Затем слои принудительно смещали, помещая суспензию (взвесь) в ультразвуковую ванну (50 Вт, 40 кГц) на 25 мин и 1 ч, и получали образцы ITQ-2-A и ITQ-2-B соответственно. После прибавления к твердым веществам нескольких капель водного раствора хлористоводородной кислоты до установления значения pH, меньшего 2, твердые вещества собирали центрифугированием. Затем органическое вещество удаляли прокаливанием при 813 °К и получали цеолиты ITQ-2.

Пример 2. Получение катализатора  $H_{0,5}Cs_{2,5}PW_{12}O_{40}$

20  
25  
30

Раствор  $Cs_2CO_3$  (0,630 г в 15,6 мл  $H_2O$ ) при перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 1 мл/мин медленно прибавляли к водному раствору, полученному растворением 5,15 г  $H_3O_{40}PW_{12}$  (выпускающегося фирмой FLUKA) в 19,5 мл воды. После завершения прибавления воду выпаривали при 40 °С до получения сухих твердых веществ.

Пример 3. Ацетализация сорбита ацетоном

25  
30

Перед проведением реакции катализатор (630 мг, 7 мас.% в пересчете на сорбит) активировали путем нагревания при 200 °С при давлении, равном примерно 1 мм рт. ст., в течение 2 ч. После этого системе давали охладиться до комнатной температуре и прибавляли 50 мл ацетона и 9 г (0,05 моль) сорбита. Полученную суспензию перемешивали при температуре 50 °С в течение 24 ч. После завершения реакции ацетон удаляли из суспензии с помощью отгонки в вакууме. Оставшееся вязкое на вид бесцветное вещество использовали в качестве исходного вещества для этерификации олеиновой кислоты.

**Пример 4.** Этерификация олеиновой кислоты ацеталем сорбита

Эквимольную смесь ацетализованного ацетоном сорбита и олеиновой кислоты (молярное отношение ацеталь : олеиновая кислота = 1) прибавляли к предварительно активированному катализатору (15 мас.% в пересчете на полную массу реагентов) и полученную суспензию перемешивали магнитной мешалкой при 135 °С. После завершения реакции катализатор отфильтровывали и промывали дихлорметаном, а затем метанолом. Органические фазы объединяли, концентрировали в вакууме и органический остаток взвешивали. Содержание продуктов в органическом остатке определяли по предварительно взвешенному образцу, растворенному в диметилформамиде, к которому прибавлена стеариновая кислота в качестве внутреннего стандарта. В таблице 1 приведены результаты, полученные при использовании цеолитных катализаторов бета, морденита, ITQ-2 и  $H_{0,5}Cs_{2,5}PW_{12}O_{40}$ .

Таблица 1

Катализатор (Si/Al)	Число ОН	Время (ч)	Конверсия ОК* (%)	Выход (%) <sup>a</sup>			Молярное содержание сложных эфиров в смеси (%)		
				моно	ди	три	моно	ди	три
MOR (10)	360	24	45	30	15	0	80	20	0
		48	91	74	17	0	89	11	0
BETA (13)	205	8	42	41	1	0	99	1	0
		24	96	95	1	0	99	1	0
ITQ-2 (15)	185	48	87	67	20	0	86	14	0
$H_{0,5}Cs_{2,5}PW_{12}O_{40}$	225	8	54	43	11	0	88	12	0
		24	80	77	3	0	98	2	0

\*ОК - олеиновая кислота

Условия проведения реакции: молярное отношение олеиновая кислота/сорбит = 1; 15 мас.% катализатора в пересчете на полное количество реагентов; температура: 135 °С.

<sup>a</sup> Рассчитано для олеиновой кислоты с учетом стехиометрических коэффициентов.

**Пример 5.** Этерификация олеиновой кислоты ацеталем ксилита с использованием морденита в качестве кислотного катализатора

Смесь ацетализованного ацетоном сорбита и олеиновой кислоты (молярное отношение ацеталь : олеиновая кислота = 2) прибавляли к

предварительно активированному катализатору (15 мас.% в пересчете на полную массу реагентов) и полученную суспензию перемешивали магнитной мешалкой при 135 °С в течение 48 ч. После завершения реакции использовали процедуру, описанную в примере 4, и полученные результаты приведены в таблице 2.

5 Таблица 2

Катализатор (Si/Al)	Молярное отношение ксилит/ОК	Конверсия ОК (%)	Выход (%) <sup>a</sup>			Молярное содержание сложных эфиров в смеси (%)		
			моно	ди	три	моно	ди	три
MOR (10)	2	93	74	19	1	88	11	1

<sup>a</sup> Рассчитано для олеиновой кислоты с учетом стехиометрических коэффициентов.

Пример 6. Этерификация олеиновой кислоты ацеталем маннита

10 Этерификацию олеиновой кислоты ацетализированного ацетоном маннита проводили, как в примере 4, в присутствии цеолитов морденита и бета в качестве кислотных катализаторов (15 мас.%) при температуре 135 °С. Результаты, полученные после проведения реакции в течение 48 ч, приведены в таблице 3.

15 Таблица 3

Катализатор (Si/Al)	Молярное отношение ксилит/ОК	Конверсия ОК (%)	Выход (%) <sup>a</sup>				Молярное содержание сложных эфиров в смеси (%)			
			моно	ди	три	тетра	моно	ди	три	тетра
MOR (10)	2,2	79	76	1	2	-	99	0,5	0,5	
бета (13)	1,3	91	70	2	8	4	90	5	3	2

<sup>a</sup> Рассчитано для олеиновой кислоты с учетом стехиометрических коэффициентов.

Пример 7. Этерификация пальмитиновой кислоты ацеталем сорбита с

20 использованием  $H_{0,5}Cs_{2,5}PW_{12}O_{40}$

Предварительно активированный катализатор  $H_{0,5}Cs_{2,5}PW_{12}O_{40}$  (15% в пересчете на полное количество реагентов) прибавляли к смеси ацетала сорбита и пальмитиновой кислоты при молярном отношении сорбит/пальмитиновая

кислота = 1. Суспензию нагревали при 135 °С при перемешивании магнитной мешалкой в течение 9 ч. После завершения реакции смесь обрабатывали так, как это описано в примере 4. Выходы и молярные содержания сложных эфиров в смеси приведены в таблице 4.

5           Таблица 4

Катализатор (Si/Al)	Время (ч)	Конверсия ПК* (%)	Выход (%) <sup>a</sup>			Молярное содержание сложных эфиров в смеси (%)		
			моно	ди	три	моно	ди	три
H <sub>0,5</sub> Cs <sub>2,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	9	96	91	4	0	98	2	0

\*ПК - пальмитиновая кислота

<sup>a</sup> Рассчитано для пальмитиновой кислоты с учетом стехиометрических коэффициентов.

10           Пример 8. Этерификация лауриновой кислоты ацеталем сорбита с использованием морденита в качестве кислотного катализатора

Предварительно активированный катализатор (15 мас.% в пересчете на полную массу реагентов) прибавляли к смеси ацетализированного ацетоном сорбита и лауриновой кислоты при молярном отношении ацеталь

15 сорбита/кислота = 1,2. Полученную суспензию нагревали при 135 °С в течение 48 ч. Затем смесь обрабатывали так, как это описано в примере 4. Полученные результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5

Катализатор (Si/Al)	Молярное отношение сорбит/ЛК	Время (ч)	Конверсия ЛК* (%)	Выход (%) <sup>a</sup>			Молярное содержание сложных эфиров в смеси (%)		
				моно	ди	три	моно	ди	три
морденит (10)	1,2	48	81	70	8	3	86	5	1

20           \*ЛК - лауриновая кислота

<sup>a</sup> Рассчитано для лауриновой кислоты с учетом стехиометрических коэффициентов.

Пример 9. Ацетализация сорбита и этерификация олеиновой кислотой в однореакторном режиме

Предварительно активированный катализатор (15% в пересчете на полное количество реагентов) прибавляли к смеси сорбита (0,84 г, 4,6 нмоль) с ацетоном (25 мл). Смесь нагревали при 60 °С при перемешивании магнитной мешалкой, пока она не становилась гомогенной. Ацетон отгоняли в вакууме и к полученному остатку прибавляли олеиновую кислоту (1,3 г, 4,6 нмоль) и затем нагревали при 135 °С. После завершения реакции прибавляли дихлорметан и катализатор отфильтровывали и промывали дихлорметаном, а затем метанолом. Органические фазы объединяли, концентрировали в вакууме и органический остаток взвешивали. Содержание продуктов в органическом остатке определяли по предварительно взвешенному образцу, растворенному в диметилформамиде, к которому прибавлена стеариновая кислота в качестве внутреннего стандарта. В таблице 6 приведены результаты, полученные при использовании морденита в качестве катализатора.

Таблица 6

Катализатор (Si/Al)	Время (ч)	Конверсия ОК* (%)	Выход (%) <sup>a</sup>			Молярное содержание сложных эфиров в смеси (%)		
			моно	ди	три	моно	ди	три
MOR (10)	48	92	77	15	0	91	9	0

<sup>a</sup> Рассчитано для олеиновой кислоты с учетом стехиометрических коэффициентов.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ селективного получения сложных моноэфиров жирных кислот и многоатомных спиртов, который включает:

- 5 - первую стадию, включающую защиту гидроксильных групп многоатомного спирта путем ацетализации, и  
- вторую стадию этерификации указанного ацетализованного многоатомного спирта жирной кислотой в присутствии одного или большего количества твердых кислотных катализаторов.

10

2. Способ по п. 1, в котором указанный твердый кислотный катализатор выбирается из числа микропористых молекулярных сит и солей гетерополикислот.

15

3. Способ по п. 2, в котором указанные соли гетерополикислот являются солями щелочного металла.

20

4. Способ по п. 2, в котором указанные соли гетерополикислот обладают формулой  $H_{3-x}M_xPW$ , в которой М обозначает металл, обладающий валентностью +1, Р обозначает фосфор, W обозначает вольфрам и x обладает значением, равным от 0,1 до 2,9.

25

5. Способ по п. 2, в котором указанный твердый кислотный катализатор является солью фосфорновольфрамовой кислоты формулы  $H_{3-x}M_xO_{40}PW_{12}$ , в которой М обозначает металл, обладающий валентностью +1, и x обладает значением, равным от 0,1 до 2,9.

30

6. Способ по п. 5, в котором указанный металл, обладающий валентностью +1, является щелочным металлом, выбранным из группы, включающей  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  и  $Cs^+$ .

7. Способ по п. 2, в котором указанными микропористыми молекулярными ситами являются кислые цеолиты.



8. Способ по п. 7, в котором указанные кислые цеолиты обладают отношением  $Si/T^{III}$ , в котором  $T^{III}$  обозначает трехвалентный металл, равным от 6 до 400.

5

9. Способ по п. 7, в котором указанное микропористое молекулярное сито выбирается из группы, включающей цеолит типа фажозита (FAU), морденита (MOR), омега (MAZ), офретита (OFF), ZSM-4 (MFI), бета (BEA), SSZ-24 (AFI), MCM-22, SSZ-26, расслоенные цеолиты и их смеси.

10

10. Способ по п. 9, в котором указанный расслоенный цеолит выбирается из группы, включающей цеолиты ITQ-2, ITQ-6 и смеси этих двух цеолитов.

15

11. Способ по п. 1, в котором указанную первую стадию защиты гидроксигрупп многоатомного спирта путем ацетализации проводят с помощью катализа, являющегося гомогенным катализом или гетерогенным катализом, с использованием твердой кислоты в качестве катализатора.

20

12. Способ по п. 1, в котором указанную первую стадию ацетализации проводят в реакторе, выбранном из группы, включающей реактор непрерывного действия с механическим перемешиванием, реактор периодического действия с механическим перемешиванием, реактор непрерывного действия с неподвижным слоем и реактор с псевдооживленным слоем, в котором находится катализатор.

25

13. Способ по п. 1, в котором указанную первую стадию ацетализации проводят в инертной атмосфере при давлении, выбранном в диапазоне от атмосферного давления до давления, равного от 2 до 10 атм.

30

14. Способ по п. 1, в котором указанную первую стадию ацетализации проводят при температуре от 25 до 60 °С.

15. Способ по п. 1, в котором указанную первую стадию ацетализации проводят с использованием количества катализатора, составляющего от 1 до 20% в пересчете на массу многоатомного спирта.

5 16. Способ по п. 1, в котором указанную первую стадию ацетализации проводят при атмосферном давлении в инертной атмосфере азота при температуре от 25 до 40 °С и в присутствии гетерогенного катализатора с использованием количества катализатора, составляющего от 1 до 20% в пересчете на массу многоатомного спирта.

10

17. Способ по п. 1, в котором указанную первую стадию ацетализации проводят с использованием карбонильных соединений, выбранных из группы, включающей незамещенные альдегиды, замещенные альдегиды, незамещенные кетоны и замещенные кетоны.

15

18. Способ по п. 17, в котором указанные кетоны представляют собой обладающий небольшой молекулярной массой алифатический кетон.

20 19. Способ по п. 17, в котором указанные карбонильные соединения выбираются из группы, включающей ацетон, бутанон, 2-пентанон, 3-пентанон, 3-гексанон, формальдегид, ацетальдегид, пропаналь и бензальдегид.

25 20. Способ по п. 1, в котором указанную первую стадию ацетализации проводят с использованием молярного отношения карбонильное соединение : многоатомный спирт, составляющего от 1:1 до 30:1.

21. Способ по п. 1, в котором указанную вторую стадию этерификации проводят при отсутствии растворителя.

30 22. Способ по п. 1, в котором указанную вторую стадию этерификации проводят в реакторе, выбранном из группы, включающей реактор непрерывного действия с механическим перемешиванием, реактор периодического действия с

механическим перемешиванием, реактор непрерывного действия с неподвижным слоем и реактор с псевдоожиженным слоем, в котором находится катализатор.

5 23. Способ по п. 1, в котором указанную вторую стадию этерификации проводят в инертной атмосфере при давлении, выбранном в диапазоне от атмосферного давления до давления, равного от 2 до 10 атм.

10 24. Способ по п. 1, в котором указанную вторую стадию этерификации проводят при температуре от 100 до 200 °С.

25. Способ по п. 1, в котором на указанной второй стадии этерификации ацетализированный многоатомный спирт и жирная кислота содержатся в молярном отношении, составляющем от 1:1 до 4:1.

15 26. Способ по п. 1, в котором на указанной второй стадии этерификации катализатор содержится в количестве, составляющем от 1 до 30% в пересчете на полную массу ацетализованного многоатомного спирта.

20 27. Способ по п. 1, в котором указанная жирная кислота содержит от 6 до 30 атомов углерода.

25 28. Способ по п. 1, в котором указанная жирная кислота выбирается из группы, включающей гексановую кислоту, октановую кислоту, декановую кислоту, додекановую кислоту, тетрадекановую кислоту, гексадекановую кислоту, октадекановую кислоту, эйкозановую кислоту, гексадеценую кислоту, октадеценую кислоту и их смеси.

30 29. Способ по п. 1, в котором указанный многоатомный спирт представляет собой обладающий линейной цепью алифатический насыщенный спирт.

30 30. Способ по п. 1, в котором указанный многоатомный спирт выбирается из группы, включающей маннит, идит, дульцит, ксилит и талит.

31. Способ по п. 1, в котором указанный многоатомный спирт представляет собой сорбит.

5 32. Способ по п. 1, при котором он осуществляется с помощью  
однореакторной реакции, при которой указанную первую стадию ацетализации и  
указанную вторую стадию этерификации проводят без выделения  
промежуточных продуктов, жирную кислоту прибавляют к реакционной смеси,  
полученной после ацетализации на первой стадии, и один и тот же катализатор  
действует и на стадии ацетализации, и на стадии этерификации жирной  
10 кислотой.

33. Способ по п. 31, в котором до прибавления кислоты и/или жирной  
кислоты к смеси, полученной после ацетализации, карбонильное соединение,  
использованное на этой стадии ацетализации, отделяют путем дистилляции.  
15