

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро

(43) Дата международной публикации
13 июня 2024 (13.06.2024)



(10) Номер международной публикации
WO 2024/123205 A1

(51) Международная патентная классификация:
C07C 67/03 (2006.01) C07C 69/533 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) C11C 3/04 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) C11C 3/10 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2022/000375

(22) Дата международной подачи:
16 декабря 2022 (16.12.2022)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
2022131788 06 декабря 2022 (06.12.2022) RU

(71) Заявитель: **ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЦЕНТР РАЗРАБОТКИ НИЗКОУГЛЕРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ"** (OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTIU "TSENTR RAZRABOTKI NIZKOUGLERODNYKH TEKHOLOGII") [RU/RU]; Территория инновационного центра "Сколково", Большой б-р, 42, стр. 1, этаж 4, помещение 176, Москва, 121205, Moscow (RU).

(72) Изобретатели: **ЕРШОВ, Михаил Александрович (ERSHOV, Mikhail Aleksandrovich)**; Красногорский б-р, 24, кв. 328, г. Красногорск, Московская область, 143401, Moskovaika oblast, g. Krasnogorsk (RU). **САВЕЛЕНКО, Всеволод Дмитриевич (SAVELENKO, Vsevolod Dmitrievich)**; ул. Крестьянская, д. 33, г. Кореновск, р-н Кореновский, Краснодарский край, 353185, r-n Korenovskii, Krasnodarskii kraï, g. Korenovsk (RU). **АЛЕКСАНИАН, Давид Робертович (ALEKSANIAN, David Robertovich)**; ул. Озёрная, д. 9, кв. 230, Москва, 119361, Moscow (RU). **МУХИНА, Дарья Юрьевна (MUKHINA, Daria Iurievna)**; ул. Омская, угол Б. Хмельницкого, 114/42, к. 2/1, кв. 55, г. Омск, Омская об-

ласть, 644070, Omskaïa oblast, g. Omsk (RU). **РЕХЛЕЦКАЯ, Екатерина Станиславовна (REKHELETSKAIA, Ekaterina Stanislavovna)**; ДНТ Большое Петровское, д. 60/1, Чеховский район, Московская область, 142304, Chekhovskii raion, Moskovskaïa oblast, DNT Bolshoe Petrovskoe (RU).

(74) Агент: **КОТЛОВ, Дмитрий Владимирович и др. (KOTLOV, Dmitry Vladimirovich et al.)**; Территория инновационного центра "Сколково", ул. Луговая, д. 4, Москва, 121205, Moscow (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CARBOXYLIC ACID ESTERS

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(57) Abstract: The invention relates to a process for producing carboxylic acid esters by the esterification of carboxylic acids and/or the re-esterification of carboxylic acid esters with C1-C5 simple alcohols, characterized in that the process is carried out at a reaction mass temperature of from 100 to 150°C in the presence of an acid catalyst for from 1 to 12 hours, with the alcohol being fed uniformly in batches into the reaction mass throughout the entire duration of the reaction. The technical result of the proposed invention is a production process which is suitable for oils and fats containing any amount of free fatty acids and water and alcohols containing up to 20 percent by weight of water, and which makes it possible to achieve over 90% conversion.

(57) Реферат: Изобретение относится к способу получения сложных эфиров карбоновых кислот путем этерификации карбоновых кислот и/или переэтерификации сложных эфиров карбоновых кислот простыми спиртами C1-C5, отличающийся тем, что процесс проводят при температуре реакционной массы от 100 до 150°C в присутствии кислотного катализатора в течение от 1 до 12 ч, подачу спирта осуществляют порционно и равномерно в объеме реакционной массы в течение всего времени реакции. Технический результат, на который направлено создаваемое изобретение, заключается в способе получения подходящем для масел и жиров с любым содержанием свободных жирных кислот и воды и спиртов с массовой долей воды до 20% и позволяющем достигать конверсии свыше 90%.



WO 2024/123205 A1

Способ получения сложных эфиров карбоновых кислот

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к способу получения алкиловых эфиров жирных кислот этерификацией свободных жирных кислот (СЖК) и переэтерификацией триглицеридов кислот, находящихся в составе растительных и животных масел и жиров.

Реакции этерификации и переэтерификации масел и жиров катализируются гетеро- или гомогенными катализаторами кислотной или основной природы, а также с помощью ферментов.

Наиболее часто употребим в промышленности катализатором являются растворы щелочей (KOH, NaOH, Ca(OH)₂). Эти катализаторы недороги, удобны в транспортировке и хранения, а также позволяют провести реакцию этерификации с очень высокой скоростью. Однако процесс этерификации в присутствии оснований очень чувствителен к наличию свободных жирных кислот в исходном сырье, которые приводят к образованию мыл, что снижает выход целевых продуктов, а также приводит к образованию стойких эмульсий, вызывающих в дальнейшем проблемы разделения продуктовой смеси. Поэтому в присутствии щелочей допускается проводить реакцию только для сырья с кислотностью <1 мг KOH/г. Негативное действие на процесс переэтерификации в присутствии щелочного катализа также оказывает вода, содержание которой ограничивается в пределах до 0,05%. Помимо щелочей в качестве основного катализатора также используют алкоголяты щелочных металлов, в основном натрия и калия. Их главным преимуществом является образование меньшего количества воды в ходе проведения процесса, чем при использовании щелочи, что позволяет расширить область допустимого содержания свободных жирных кислот и воды в сырье: до 5 мг KOH/г и до 0,5% об. соответственно. Однако ключевой недостаток щелочнокатализируемой реакции сохраняется – очень строгое нормирование количества свободных жирных кислот (СЖК) и воды в сырье, в том числе и в спиртовой составляющей.

В качестве подтверждения использования данного подхода известен способ производства метиловых эфиров жирных кислот из жиров и масел путем переэтерификации метанолом в присутствии щелочного катализатора при использовании не менее двух технологических стадий, каждая из которых содержит

реактор с перемешиванием и сеператор (заявка США №20100105935 «Процесс непрерывного получения метиловых эфиров жирных кислот или жирных эфиров»). Недостатком данного изобретения является необходимость использования масел и жиров с низкой кислотностью и содержанием воды, а также безводного спирта.

5 Щелочнокатализируемая реакция этерификации/переэтерификации может осуществляться в условиях гетерогенного катализа. Так, известен способ получения эфиров жирных кислот масел и жиров, состоящий из проведения реакции в присутствии твердого основного катализатора в условиях, в которых один из сырьевых
10 источников находится в сверхкритическом состоянии (патент США №6818026 «Процесс производства эфиров жирных кислот и топлива, содержащие эфиры жирных кислот»). Недостатком данного способа является необходимость использования жестких условий процесса, сложность аппаратного оформления, а также сохранение ограничения по низкой кислотности и содержанию воды в масле и жире и безводности спирта.

15 В отличие от основнокатализируемой реакции этерификации и переэтерификации масел и жиров кислотнокатализируемая нечувствительна к присутствию свободных жирных кислот и воды за счет невозможности протекания реакций образования мыл. Ключевым недостатком кислотного катализатора является существенно более низкая скорость реакции, что требует применения более жестких
20 условий проведения процесса для достижения высокой конверсии и, как следствие, ограничивает применение стандартного технологического оформления процесса – реактора с перемешивающим устройством, температура в котором зависит от испаряемости спирта.

В качестве подтверждения использования данного подхода известен способ
25 производства эфиров через реакцию переэтерификации из триглицеридов масел и жиров и спиртов путем контакта с твердым сильнокислотным катализатором. При этом масла и жиры находятся в жидком виде, а спирты в виде газа (патент США №7211681 «Метод производства сложных эфиров реакцией этерификации с использованием твердого кислотного катализатора»). Недостатком способа является необходимость
30 использования жестких условий процесса, сложность аппаратного оформления, а также низкая конверсия масла при большом времени процесса.

Кислотный катализатор может быть использован не только в твердом виде, известен способ производства биодизеля на основе эфиров жирных кислот в одностадийном процессе с использованием газообразного катализатора на основе кислот Бренстеда (HBr, HCl, HCN, HF или H₂S) (заявка Канада №2752562 «Одностадийная переестерификации сырья с использованием газообразного катализатора»). Главным недостатком такого технического решения является высокая коррозионная активность и токсичность кислот в газообразном виде.

При использовании сырья с высоким содержанием СЖК схема получения на щелочном катализаторе может быть модернизирована за счет использования двух реакторов: в первом реакторе происходит реакция этерификации свободных кислот на кислотном катализаторе, а во втором реакция переестерификации на щелочном катализаторе. Данный метод смешанного катализа позволяет получать сложные эфиры жирных кислот из масел и жиров с различной обводненностью и кислотностью, но на второй стадии сохраняется требования по безводности всей реакционной системы. Недостатком данного способа является необходимость использование безводного спиртового сырья, что значительно сокращает доступный сырьевой потенциал.

В качестве подтверждения использования данного подхода известен способ производства биодизеля путем получения эфиров жирных кислот в двухстадийном процессе. Первая стадия осуществляется на кислотном катализаторе и заключается преимущественно в этерификации свободных жирных кислот. Вторая стадия осуществляется на основном катализаторе и заключается в переестерификации триглицеридов (заявка США №20120167648 «Процесс и аппарат для малотоннажного получения биодизеля»). Недостатком данного способа является обязательное использование безводного этанола.

Помимо указанных методов известен также способ получения сложных эфиров жирных кислот с использованием ферментов в качестве катализатора процесса (заявка США №2008199924). Ограничением данного процесса является сложное аппаратурное оформление, а также сложности масштабирования данного процесса из-за использования ферментативного катализа.

Технический результат, на который направлено создаваемое изобретение, заключается в способе получения сложных эфиров карбоновых кислот путем

этерификации карбоновых кислот и/или переэтерификации сложных эфиров карбоновых кислот масел и жиров простыми спиртами C1-C5, подходящим для масел и жиров с любым содержанием свободных жирных кислот и воды и спиртов с массовой долей воды до 20% и позволяющим достигать конверсии свыше 90%.

5 Технический результат достигается тем, что предлагаемый способ получения сложных эфиров карбоновых кислот путем этерификации карбоновых кислот и/или переэтерификации сложных эфиров карбоновых кислот масел и жиров простыми спиртами C1-C5 осуществляется путем постепенной подачи спиртов в реакционную зону при температуре реакционной зоны от 100 до 150°C в присутствии кислотного
10 катализатора в течение от 1 до 12 часов и соотношении спиртов C1-C5 к маслам и жирам от эквимолярного до трехкратного избытка

В ходе исследований было обнаружено, что использование способа в соответствии с настоящим изобретением позволяет получить сложные эфиры карбоновых кислот с высокой конверсией при любом содержании свободных жирных
15 кислот и воды в маслах и обводненности спирта до 20%. Данная технологическая возможность обусловлена полным отказом от использования щелочного катализатора, вместо которого используются гомогенные и гетерогенные кислотные катализаторы: минеральные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4), органические сульфокислоты (пара-толуолсульфокислота (ПТСК), ксилолсульфокислота (КСК)), ионообменные смолы на
20 основе сульфокатионитов (Amberlist-15, Amberlist-36, Amberlist-70, КУ-2-8, КУ-2-8чс и аналоги), а также применением специального технологического оформления. Для обеспечения высокой скорости реакции при применении реактора с перемешивающим устройством используется порционная подача спиртового сырья в реакционную зону таким образом, чтобы в любой момент процесса его количество в реакционной смеси
25 составляло менее 5% масс., благодаря чему становится возможным увеличить температуру реакционной зоны до 100-150°C, то есть выше, чем температура кипения спирта. Увеличение температуры реакционной зоны до 100-150°C также позволяет удалять из неё образовавшуюся в реакции и/или занесенную сырьем воду, что положительно сказывается на конверсии масел и жиров в целевые эфиры. Для отвода
30 испаряющейся воды и излишков спирта в реакторе должна быть предусмотрена система отбора паровой фазы. По мере протекания реакции при достаточном количестве СЖК и воды в сырье возможно возникновение двухфазной системы в

реакционной зоне: верхнего эфирного слоя, состоящего из масла и целевого эфира карбоновых кислот, и нижнего водно-глицеринового слоя. Подаваемые в реакционную зону спирты C1-C5 имеют большее сродство с водно-глицериновой фазой, поэтому порционная подача позволяет избежать значительного их перехода в водно-глицериновый слой, где целевая реакция этерификации/переэтерификации не протекает, тем самым снижая расход спиртового сырья.

Процесс этерификации/переэтерификации масел и жиров, согласно настоящему изобретению, ведут при температуре от 100 до 150 °С при непрерывном перемешивании и порционной подаче спиртов C1-C5. Подача спиртов осуществляется равномерно в течение всего процесса, продолжительность которого составляет от 1 до 12 часов. Мольный расход спиртов C1-C5 по отношению к маслам и жирам находится в диапазоне от эквимолярного до трехкратного избытка, рассчитанного на основании жирнокислотного состава масел и жиров и содержания в них свободных жирных кислот. После протекания реакции для удаления из целевого продукта глицерина, спирта и катализатора осуществляют разделение взаимно нерастворимых эфирного слоя, содержащего целевые эфиры карбоновых кислот, и водно-глицеринового слоя, содержащего воду, глицерин, остатки спирта и катализатор. Для облегчения процесса разделения и увеличения глубины очистки эфирного слоя в реакционную массу может быть добавлено дополнительное количество воды.

Предпочтительно, в качестве масел и жиров используют пищевые или технические растительные масла: рапсовое, подсолнечное, оливковое, соевое, а также их смеси; отработанные растительные (кулинарные) масла, жиры животные технические любых категорий; соапстоки.

Предпочтительно, в качестве спиртов C1-C5 используют чистые (безводные) метанол, этанол, пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, н-пентанол, изопентанол (изоамилол) или их смеси; обводненные вышеперечисленные спирты с массовой долей воды не более 20% или их смеси; побочные продукты производства вышеперечисленных спиртов с массовой долей воды не более 20% и содержанием прочих веществ (альдегидов, кетонов, сложных и простых эфиров) не более 10% масс., такие как эфиральдегидная фракция, концентрат головных примесей, концентрат сивушных примесей, концентрат головных и сивушных примесей, сивушные масла, спиртоэфирный концентрат; вышеперечисленные

побочные продукты спиртов, подготовленные путем удаления или снижения концентрации в них прочих веществ (альдегидов, кетонов, сложных и простых эфиров) с помощью процессов кислотной или щелочной очистки, ректификации, декантации или совокупности данных процессов.

5 Предпочтительно, в качестве катализатора применяют гомогенные и гетерогенные кислотные катализаторы: минеральные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4), органические сульфокислоты (пара-толуолсульфокислота (ПТСК), ксилолсульфокислота (КСК)), ионообменные смолы на основе сульфокатионитов (Amberlist-15, Amberlist-36, Amberlist-70, КУ-2-8, КУ-2-8чс и аналоги).

10 Предпочтительно, катализатор вводят в виде двух частей, первую помещают в состав масла или жира, а вторую растворяют в спиртовом сырье и вводят порционно вместе со спиртом.

Предпочтительно, отделение водно-глицеринового слоя от эфирного слоя осуществляют ступенчато по мере проведения процесса, но при этом обязательно проводят разделение после протекания всего процесса до заданной конверсии.

15 Предпочтительно, целевые эфиры из реакционной массы выделяют в процессе вакуумной перегонки, тем самым получая эфиры более высокой чистоты: с меньшим содержанием глицеридов, свободных жирных кислот и меньшей цветностью. При этом выделение целевых эфиров осуществляют как после протекания всего процесса до заданной конверсии, так и при промежуточных конверсиях процесса. Помимо

20 увеличения чистоты целевого продукта промежуточный отбор эфиров приводит к росту конверсии процесса за счет увеличения мольного отношения спирта к маслам и жирам на более поздних этапах реакции.

Осуществление изобретения иллюстрируется следующими примерами.

25 Пример 1

Технический жир 3 сорта, характеристики которого представлены в таблице 1, в количестве 120 г загружают в трёхгорбую колбу, снабженную термометром, магнитной мешалкой, капилляром и прямым холодильником для отгонки непрореагировавшего спирта. Катализатор ПТСК загружают совместно с жиром в количестве 4% на сырье.

30 Начинают нагрев основной колбы при постоянном перемешивании до заданной температуры 120°C.

Спиртовое сырье (характеристики указаны в таблице 1), представленное КГСПэ (КГСП для этерификации) - концентратом головных и сивушных примесей, подготовленным в соответствии с методикой, изложенной в патенте №2775964, загружают в испарительную колбу, соединенную через трубку с капилляром. Начинают
5 нагрев КГСПэ таким образом, чтобы испаряющийся спирт поступал в капилляр, конденсировался в нем и в жидком состоянии поступал в середину реакционной массы в основной колбе. Таким технологическим оформлением в лабораторных условиях обеспечивают равномерность подачи жидкого, но подогретого спирта в зону реакции. Расход спирта регулируют с помощью контроля интенсивности нагрева испарительной
10 колбы, поддерживают его на одном уровне в течение всего процесса и определяют количественно по разности масс КГСПэ (или другого спиртового сырья) до и после проведения реакции. В примере 1 расход КГСПэ составил 0,24 г/мин (при времени реакции 3 часа), что с учетом составом технического жира и КГСПэ эквивалентно 2,2 кратному мольному избытку. Непрореагировавший спирт и занесенную в зону реакции
15 воду по мере протекания реакции отгоняют из основной колбы и отводят через прямой холодильник в приемник.

После окончания времени реакции (3 часа с момента поступления первых порций спирта в основную колбу) нагрев испарительной колбы выключают, капилляр перекрывают и начинают отгонять остатки непрореагировавшего спирта из
20 реакционной массы при температуре реакции – 120°C. Одновременно со спиртом частично уходит занесенная в зону реакции вода. Отгонку спирта прекращают после прекращения выделения паров спирта. После чего основную колбу охлаждают.

Полученную в реакции двухфазную систему, состоящую из эфирного и водно-глицеринового слоя, подвергают однократной водной промывке. Количество воды
25 равно количеству использованного в реакции жира – 120 г. После промывки смесь разделяют декантацией с получением целевого продукта – смеси сложных эфиров карбоновых кислот и спиртов C1-C5, преимущественно этиловых эфиров карбоновых кислот.

Для исследования степени конверсии сырья применяют метод ядерного
30 магнитного резонанса. За основу для количественного определения конверсии берется область спектра 4,05 до 4,35 ppm, соответствующая области проявления четырех дуплетов глицериновых протонов. Для этиловых эфиров конверсия оценивается по

характеристическим пикам метиленовых протонов этилового радикала, которые выходят в области 4,05 до 4,20 ppm. Из-за частичного перекрытия областей проявления пиков сырья и продуктов корректно использовать, только один из них, выходящий в области 4,07-4,08. Тогда конверсию этиловых эфиров жирных кислот
5 можно оценить по формуле.

$$\%FAEE = \left(\frac{8I_{C4}}{I_{DD+EE}} \right) * 100,$$

где I_{C4} обозначает интенсивность крайнего пика в области 4,07-4,08 ppm, I_{DD+EE} – интенсивность всей области проявления четырех дуплетов глицериновых протонов от 4,05 до 4,35 ppm.

10 Анализ конверсии эфиров спиртов C3-C5 осуществляют по аналогичной методике с помощью ЯМР-спектроскопии. Анализ конверсии спиртов C1 осуществляют по характеристическому пику метильной группы в области 3,6 ppm в сравнении с областью, соответствующей глицериновым протонам.

В соответствии с вышеописанной методикой анализа был исследован продукт,
15 полученный по способу в примере 1, конверсия жира составила 100%, что следует из полного отсутствия пиков водородов глицериновой части масел, а также расчетов по вышеописанной формуле.

Примеры 2-8

Способ получения по примерам 2-8 аналогичен способу по примеру 1, но в
20 качестве сырьевых компонентов использовались масла, жиры и спиртовой компонент, указанные в таблице 1, а условия проведения процесса соответствуют таблице 2.

В примерах 4, 7, 8 катализатор разделяют на две равные части: одну загружают в реакционную колбу вместе с маслом/жиром, а вторую часть порционно загружают в реакционную массу с помощью капельной воронки. Загрузку второй порции ведут
25 равномерно в течение всей продолжительности реакции. Таким технологическим оформлением моделируется загрузка катализатора вместе со спиртовым сырьем.

Пример 9

В реактор из нержавеющей стали объемом 10 м³, снабженный механической мешалкой, рубашкой для обогрева паром и охлаждения водой, датчиками
30 температуры, давления, верхнего и нижнего уровней, линией вакуума, патрубками для загрузки, отгонки и слива сырья и реакционной массы и системой для сбора

испаряющихся продуктов, загружают 5000 кг технического жира 3 сорта, характеристики которого представлены в таблице 1. Катализатор – ксилол сульфокислоту (КСК) в количестве 2% от массы жира распределяют между жировым и спиртовым компонентом в соотношении 1 к 1. Технический жир вместе с катализатором
5 нагревают при постоянном перемешивании до 115°C и через линию подачи сырья, позволяющую дозировать сырье в середину реакционной массы, начинают загружать спиртовой компонент – концентрат головных и сивушных примесей (КГСП). Предварительно в спиртовом компоненте растворяют вторую порцию катализатора – 1% массы жира. КГСП дозируют таким образом, чтобы в результате протекания
10 процесса в течение 10 часов, в реакционную массу было подано 1,4 моль спиртов в расчете на 1 моль масложирового сырья, а также весь объем катализатора.

Во время протекания реакция линия отгона спирта остается открытой для отбора избыточного количества спирта, выкипающего из реакционной массы, и испаряющейся воды. После проведения реакции в течение указанного времени подачу
15 спиртового компонента прекращают, но линию отгона спирта не перекрывают и таким образом осуществляют сушку реакционной массы с целью отбора избыточного количества спирта и частично отогнать реакционную и занесенную со спиртом воду.

После проведения окончания выделения паров спирта прекращают подачу греющего пара и захлаживают реактор до 30 °С путем подачи воды в рубашку
20 реактора. Затем останавливают мешалку и после отстоя через нижний слив отбирают водно-глицериновый слой. После отбора водно-глицеринового слоя аналогичным образом, но в другую емкость осуществляют отбор эфирного слоя, представляющего собой целевой продукт – смесь сложных эфиров карбоновых кислот и спиртов C1-C5, преимущественно этиловых эфиров карбоновых кислот.

Исследование конверсии сырья по описанному способу осуществляют
25 аналогично примеру 1. Конверсия технического жира составила 93,6%.

Пример 10

Способ получения по примеру 10 аналогичен способу по примеру 9, но условия проведения процесса соответствуют таблице 2.

30 При этом отбор водно-глицеринового слоя осуществляют в две стадии, первая через 4 часа после начала реакции. Водно-глицериновый слой отбирают в полном

объеме. Вторая стадия отбора водно-глицеринового слоя проходит аналогично примеру 9 после проведения реакции и процесса отделения спирта.

Пример 11

Способ получения по примеру 11 аналогичен способу по примеру 9, но в качестве сырьевых компонентов использовались масла, жиры и спиртовой компонент, указанные в таблице 1, а условия проведения процесса соответствуют таблице 2.

При этом катализатор не разделяют на две части, а полностью помещают в исходное масляное сырье.

При этом после отбора водно-глицеринового слоя в конце проведения процесса осуществляют выделение целевых эфиров карбоновых кислот перегонкой в вакууме. Сначала отбирают остаточные количества вода и спирта, а затем отбор целевой фракции эфиров. Полученный перегонкой продукт представляет собой целевой продукт – смесь сложных эфиров карбоновых кислот и спиртов C1-C5, преимущественно этиловых эфиров карбоновых кислот. При этом по сравнению с эфирами, полученными по примерам 1-10, данный продукт характеризуется более высокой чистотой, что выражается в его крайне низкой цветности – менее 1 балла ЦНТ.

Остаток от перегонки сливают из реактора в емкость для утилизации или промежуточного хранения. Он представляет собой смесь непревращенных глицеридов (три-, ди-, моноглицеридов) и прочих примесных соединений масла. Данный остаток может быть вовлечен в последующие загрузки процесса для увеличения общего выхода целевого продукта.

Пример 12

Способ получения по примеру 12 аналогичен способу по примеру 9, но в качестве сырьевых компонентов использовались масла, жиры и спиртовой компонент, указанные в таблице 1, а условия проведения процесса соответствуют таблице 2.

При этом отбор водно-глицеринового слоя осуществляют в две стадии, первая через 5 часа после начала реакции. Водно-глицериновый слой отбирают в полном объеме. Вторая стадия отбора водно-глицеринового слоя проходит аналогично примеру 9 после проведения реакции и процесса отделения спирта.

При этом после обеих стадий отбора водно-глицеринового слоя осуществляют выделение целевых эфиров карбоновых кислот перегонкой в вакууме при выключенной системе порционной подачи спиртового компонента. Сначала отбирают

остаточные количества вода и спирта, а затем отбор целевой фракции эфиров. Полученный перегонкой продукт представляет собой целевой продукт – смесь сложных эфиров карбоновых кислот и спиртов С1-С5, преимущественно этиловых эфиров карбоновых кислот. Причем продукт, отогнанный после обеих стадий отбора водно-5 глицеринового слоя, эквивалентен по своему составу и свойствам и является частью целевого продукта. При этом по сравнению с эфирами, полученными по примерам 1-10, данный продукт характеризуется более высокой чистотой, что выражается в его крайне низкой цветности – менее 1 балла ЦНТ.

Остаток от перегонки сливают из реактора в емкость для утилизации или 10 промежуточного хранения. Он представляет собой сложную смесь жировых и нежировых отходов, содержащую в том числе непревращенные глицериды (три-, ди-, моноглицериды) и жирные кислоты. Данный остаток может быть вовлечен в последующие загрузки процесса для увеличения общего выхода целевого продукта.

Таблица 1 – Состав сырья для получения эфиров карбоновых кислот

№ примера	Тип масла или жира	Кислотное число масла или жира, мгКОН/г	Содержание воды в масле или жире, % масс.	Тип спиртового компонента	Содержание воды в спирте, % масс.
1	Технический жир 3 сорта	46	1,2	КГСПэ	5,2
2	Технический жир 3 сорта	46	1,2	КГСПэ	5,2
3	Технический жир 3 сорта	46	1,2	КГСПэ	5,2
4	Техническая олеиновая кислота	186	0,02	Метанол	0,04
5	Отработанное кулинарное масло (подсолнечное)	2,4	0,19	КГСПэ	5,2
6	Отработанное кулинарное масло (подсолнечное)	2,4	0,19	ЭАФ	7,2
7	Подсолнечное масло	3,2	0,09	Этанол	2,6
8	Смесь технической олеиновой кислоты и подсолнечного масла	30,8	0,08	КГСП	18,9
9	Технический жир 3 сорта	46	1,2	КГСП	18,9
10	Технический жир 3 сорта	46	1,2	КГСП	18,9
11	Отработанное кулинарное масло (подсолнечное)	2,4	0,19	ЭАФ	7,2
12	Соапсток	-	-	КГСПэ	5,2

Таблица 2 – Условия получения эфиров карбоновых кислот

№	Расход спирта по сравнению с эквивалентным соотношением	Тип катализатора	Расход катализатора, % масс. от масла или жира	Распределение катализатора между		Температура, °C	Время реакции	Конверсия, %
				В масле или жире	В спиртовом компоненте			
1	2,2	Паратолуолсульфокислота	4	100%	0%	120	3	100,0
2	1,5	Паратолуолсульфокислота	8	100%	0%	120	1	100,0
3	3,0	Паратолуолсульфокислота	1	100%	0%	120	8	100,0
4	1,0	Серная кислота	0,5	50%	50%	140	2	98,2
5	2,1	Паратолуолсульфокислота	1	100%	0%	115	3	100,0
6	1,7	Amberlist-15	5	100%	0%	150	12	96,2
7	1,3	Серная кислота	2	50%	50%	100	6	99,4
8	2,0	Ксилолсульфокислота	3	50%	50%	130	12	93,4
9	1,4	Ксилолсульфокислота	2	50%	50%	115	10	93,6
10	1,5	Ксилолсульфокислота	2	50%	50%	115	8	98,4
11	1,2	Паратолуолсульфокислота	2,5	100%	0%	125	8	98
12	2,0	Смесь серной кислоты и ксилолсульфокислоты 10/90 (масс.)	3	50%	50%	140	10	96,7

Формула изобретения

1. Способ получения сложных эфиров карбоновых кислот путем этерификации карбоновых кислот и/или переэтерификации сложных эфиров карбоновых кислот простыми спиртами C1-C5, отличающийся тем, что процесс проводят при температуре реакционной массы от 100 до 150°C в присутствии кислотного катализатора в течение от 1 до 12 ч, подачу спирта осуществляют порционно и равномерно в объем реакционной массы в течение всего времени реакции, допустимая кислотность и содержание воды масел или жиров не ограничена, массовая доля воды в спиртах составляет до 20%, а достигаемая конверсия масел и жиров составляет свыше 90%.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве масел и жиров используют пищевые или технические растительные масла: рапсовое, подсолнечное, оливковое, соевое, а также их смеси; отработанные растительные (кулинарные) масла, жиры животные технические любых категорий; соапстоки.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве спиртов C1-C5 используют чистые (безводные) метанол, этанол, пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, н-пентанол, изопентанол (изоамилол) или их смеси; обводненные вышеперечисленные спирты с массовой долей воды не более 20% или их смеси; побочные продукты производства вышеперечисленных спиртов с массовой долей воды не более 20% и содержанием прочих веществ (альдегидов, кетонов, сложных и простых эфиров) не более 10% масс., такие как эфиральдегидная фракция, концентрат головных примесей, концентрат сивушных примесей, концентрат головных и сивушных примесей, сивушные масла, спиртоэфирный концентрат; вышеперечисленные побочные продукты спиртов, подготовленные путем удаления или снижения концентрации в них прочих веществ (альдегидов, кетонов, сложных и простых эфиров) с помощью процессов кислотной или щелочной очистки, ректификации, декантации или совокупности данных процессов.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катализатора процесса, предпочтительно, применяется катализатор, представленный гомогенными и гетерогенными кислотными катализаторами: минеральные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4), органические сульфокислоты (пара-толуолсульфокислота (ПТСК),

ксилолсульфокислота (КСК)), ионообменные смолы на основе сульфокатионитов (Amberlist-15, Amberlist-36, Amberlist-70, КУ-2-8, КУ-2-8чс и аналоги).

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор вводят в виде двух частей, первую помещают в состав масла или жира, а вторую растворяют в спиртовом сырье и вводят порционно вместе со спиртом.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что отделение водно-глицеринового слоя от эфирного слоя осуществляют ступенчато по мере проведения процесса, но при этом обязательно проводят разделение после протекания всего процесса до заданной конверсии.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что целевые эфиры из реакционной массы выделяют в процессе вакуумной перегонки, тем самым получая эфиры более высокой чистоты: с меньшим содержанием глицеридов, свободных жирных кислот и меньшей цветностью. При этом выделение целевых эфиров осуществляют как после протекания всего процесса до заданной конверсии, так и ступенчато при промежуточных конверсиях процесса.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2022/000375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (see supplemental sheet) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C, C07B, C11C, B01J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatSearch, Espacenet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SPRAVOCHNIK NEFTEKHIMIKA, pod redaktsiyey S.K. Ogorodnikova, 1978, vol. 2, p. 31-32, 237-238, table 1.8	1-4, 6, 7
A		5
Y	L.M. Soboleva, E.I. Filimonova, B.N. Bychkov et al. ETERIFIKATSIYA ZHIRNYKH KISLOT TALLOVOGO MASLA NA SUL'FOKATIONITNYKH KATALIZATORAKH. Khimicheskaya promyshlennost' segodnya, 2006, №6, p. 13-17, p.13, 15, pic. 1-3	1-4, 6, 7
A	WO 2004/099115 A1 (COPPE UFRJ et al.) 18.11.2004	1-7
A	RU 2440405 C1 (FGUP "VNIRO") 20.01.2012	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 09 August 2023 (09.08.2023)		Date of mailing of the international search report 07 September 2023 (07.09.2023)
Name and mailing address of the ISA/RU Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RJ 2022/000375

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 69/24 (2006.01)

C07C 69/533 (2006.01)

C11C 3/04 (2006.01)

C11C 3/10 (2006.01)

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2022/000375

<p>А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (см. дополнительный лист)</p> <p>Согласно Международной патентной классификации МПК</p>																				
<p>В. ОБЛАСТЬ ПОИСКА</p> <p>Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)</p> <p>C07C, C07B, C11C, B01J</p> <p>Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки</p> <p>Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)</p> <p>PatSearch, Espacenet</p>																				
<p>С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Категория*</th> <th>Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей</th> <th>Относится к пункту №</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>СПРАВОЧНИК НЕФТЕХИМИКА, под редакцией С.К. Огородникова, 1978, т.2, с.31-32, 237-238, табл.1.8</td> <td>1-4, 6, 7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Л.М. Соболева, Е.И. Филимонова, Б.Н. Бычков и др. ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА НА СУЛЬФОКАТИОНИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ. Химическая промышленность сегодня, 2006, №6, с. 13-17, с.13, 15, рис.1-3</td> <td>1-4, 6, 7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2004/099115 A1 (CORPE UFRJ et al.) 18.11.2004</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>RU 2440405 C1 (ФГУП "ВНИРО") 20.01.2012</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	Y	СПРАВОЧНИК НЕФТЕХИМИКА, под редакцией С.К. Огородникова, 1978, т.2, с.31-32, 237-238, табл.1.8	1-4, 6, 7	A		5	Y	Л.М. Соболева, Е.И. Филимонова, Б.Н. Бычков и др. ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА НА СУЛЬФОКАТИОНИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ. Химическая промышленность сегодня, 2006, №6, с. 13-17, с.13, 15, рис.1-3	1-4, 6, 7	A	WO 2004/099115 A1 (CORPE UFRJ et al.) 18.11.2004	1-7	A	RU 2440405 C1 (ФГУП "ВНИРО") 20.01.2012	1-7
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №																		
Y	СПРАВОЧНИК НЕФТЕХИМИКА, под редакцией С.К. Огородникова, 1978, т.2, с.31-32, 237-238, табл.1.8	1-4, 6, 7																		
A		5																		
Y	Л.М. Соболева, Е.И. Филимонова, Б.Н. Бычков и др. ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА НА СУЛЬФОКАТИОНИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ. Химическая промышленность сегодня, 2006, №6, с. 13-17, с.13, 15, рис.1-3	1-4, 6, 7																		
A	WO 2004/099115 A1 (CORPE UFRJ et al.) 18.11.2004	1-7																		
A	RU 2440405 C1 (ФГУП "ВНИРО") 20.01.2012	1-7																		
<p><input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении</p>																				
<table border="0"> <tr> <td>* Особые категории ссылочных документов:</td> <td>“Т” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</td> </tr> <tr> <td>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</td> <td>“Х” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</td> </tr> <tr> <td>“D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке</td> <td>“У” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</td> </tr> <tr> <td>“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</td> <td>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</td> </tr> <tr> <td>“L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</td> <td></td> </tr> </table>			* Особые категории ссылочных документов:	“Т” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение	“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным	“Х” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности	“D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке	“У” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста	“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее	“&” документ, являющийся патентом-аналогом	“L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)		“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.		“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета					
* Особые категории ссылочных документов:	“Т” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение																			
“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным	“Х” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности																			
“D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке	“У” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста																			
“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее	“&” документ, являющийся патентом-аналогом																			
“L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)																				
“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.																				
“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета																				
<p>Дата действительного завершения международного поиска</p> <p>09 августа 2023 (09.08.2023)</p>		<p>Дата отправки настоящего отчета о международном поиске</p> <p>07 сентября 2023 (07.09.2023)</p>																		
<p>Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация тел. +7(499)240-60-15, факс +7(495)531-63-18</p>		<p>Уполномоченное лицо: Шаров Н.Г. Телефон № (8-499) 240-25-91</p>																		

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ
Классификация предмета изобретения

Номер международной заявки

PCT/RU 2022/000375

C07C 67/03 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)
C07C 69/533 (2006.01)
C11C 3/04 (2006.01)
C11C 3/10 (2006.01)