

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238648**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423288**

(22) Data zgłoszenia: **27.10.2017**

(51) Int.Cl.

C01D 1/42 (2006.01)

C01D 1/04 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania alkalicznych bezwodnych układów reakcyjnych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

06.05.2019 BUP 10/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

20.09.2021 WUP 25/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ MILEWSKI, Gliwice, PL

DOMINIK ZDYBAŁ, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 238648 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania alkalicznych bezwodnych układów reakcyjnych w syntezach związków organicznych, mających zastosowanie w reakcjach eterów typu Williamsona czy transestryfikacji, w procesach w których konieczne jest wykorzystanie reaktywnego, bezwodnego środowiska reakcyjnego w podwyższonej temperaturze.

Dotychczas znane i powszechnie wykorzystywane są homogeniczne układy alkaliczne, w których rozpuszczalnikiem jest woda lub niskowrzące alkohole. Znaczącym ograniczeniem jest reaktywność rozpuszczalnika powodująca otrzymywanie niekorzystnych produktów ubocznych jak w reakcjach (epi)chlorohydrin, w których oprócz syntezy eterolu możliwa jest hydroliza reagentów. Ponadto niskowrzące alkohole czy woda są stosowane poniżej temperatury ich wrzenia, co niejednokrotnie ogranicza rozpuszczalność reagentów lub znacząco wydłuża czas trwania procesu.

Innym rozwiązaniem jest stosowanie układów heterogenicznych, w których wodorotlenek jest częściowo rozpuszczony. Rozdrobnienie wodorotlenku korzystnie wpływa na efektywność reakcji. Niedogodnością powyższego rozwiązania jest mały dobór niskolotnych polarnych rozpuszczalników organicznych. Stąd powszechnie stosuje się dodatek cyklodekstryn czy eterów koronowych, które umożliwiają lub wspomagają zachodzenie reakcji w niższych temperaturach przez zwiększenie udziału rozpuszczonego wodorotlenku.

Z amerykańskiego opisu patentowego US2479692 oraz literatury (*Materials* 2017, 10, 755, 1–14) znany jest sposób otrzymywania suspensyjnej zawiesiny wodorotlenku potasu. Przykładowo zgodnie z publikacją, do reakcji alkalicznej hydrolizy poli((met)akrylanu metylu) wykorzystano zawiesinę wodorotlenku potasu.

Jednakże znaczna strata rozpuszczalnika, konieczność jednorodnego doprowadzania i odprowadzania ciepła oraz zachowanie stałej zmiany temperatury powoduje, że proces ten jest skomplikowany do przeprowadzenia w skali przemysłowej. Ponadto niedogodnością rozwiązania jest niepowtarzalne dozowanie suspensji do układu reakcyjnego, przez jej sedymentację.

Celem wynalazku jest otrzymywanie alkalicznych bezwodnych układów reakcyjnych, opartych o wodorotlenek potasu lub sodu, które są otrzymywane w łagodnych warunkach procesowych.

Cel ten osiągnięto poprzez całkowite odwodnienie wodorotlenku potasu w podwyższonej temperaturze oraz odpowiednie zdyspergowanie krystalitów, w taki sposób, aby ich rozmiar był jak najmniejszy, tym samym powierzchnia właściwa jak największa. Zapewnia to powtarzalność otrzymywanych wyników, tj. stopień hydrolizy w czasie trwania reakcji, szczególnie dla procesów przebiegających w masie.

Sposób otrzymywania alkalicznych bezwodnych układów reakcyjnych według wynalazku polega na tym, że do alkoholu wprowadza się od 1% do 80% masowych wodorotlenku potasu lub sodu w stosunku do alkoholu, przy czym wodorotlenek potasu lub sodu zawiera od 0,1% do 30% masowych wody, następnie otrzymaną mieszaninę rozpuszcza się w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie 95°C, po czym ogrzewa w temperaturze co najmniej 100°C, korzystnie 130°C do całkowitego odwodnienia układu reakcyjnego.

Korzystnie jako alkohole stosować pochodne eterów glikoli etylenowych di- lub mono- podstawionych takich jak: dieter glikolu dietylenowego, dieter glikolu dimetylenowego, dieter glikolu *t*-butylowego, korzystnie eter dietylowy glikolu dietylenowego (diglimu dietylowego), alkohole di- i polihydroksylowe z oligo- i polieteroami takimi jak: gliceryna, glikole, oligolicerole, oligoglikole, poliglikole oraz pochodne I, II i III-rzędowych amin oraz alkohole monohydroksylowe.

W zależności od zastosowanego alkoholu otrzymuje się stabilny jednorodny roztwór, zawiesinę wodorotlenku potasu lub sodu, albo ich pastę.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość wykorzystania reaktywnej dyspersji wodorotlenku potasu lub sodu w syntezach organicznych w szczególności, gdzie wymagany jest bezwodny układ reakcyjny np. w dehydrohalogenacji, czy do alkalicznej hydrolizy, znajdującej przemysłowe zastosowanie w przetwórstwie tworzyw odpadowych. Ponadto możliwość zastosowania zawiesin wodorotlenków potasu lub sodu w reakcji dehalogenacji odpadowego polichlorku winylu), czy hydrolizy odpadowego poli((met)akrylanu metylu). Inną korzyścią wynikającą z rozwiązania jest możliwość jednoczesnego sieciowania lub szczepienia odpadowych materiałów polimerowych otrzymując materiały do zastosowań specjalnych, takich jak: materiały hydrożelowe, sorbenty jonów metali czy flokulanty i związki powierzchniowo czynne.

Sposób według wynalazku bliżej objaśniono w podanych poniżej przykładach:

Przykład 1

Otrzymywanie alkalicznych bezwodnych układów reakcyjnych z wykorzystaniem alkoholi mono-hydroksylowych, szczególnie do zastosowania przy alkalicznej hydrolizie.

Do kolby na 100 cm³ wprowadza się 25 g wodorotlenku potasu i 50 cm³ metanolu, całość ogrzewa się do temperatury 50°C, intensywnie miesza (1500 rpm) przez jedną godzinę. Następnie obniża się ciśnienie do 100 mbar i odparowuje 80% objętości rozpuszczalnika, przy ciągłym intensywnym mieszaniu zawartości kolby. Kolejno wprowadza się 40 g eteru dietylowego glikolu dietylenowego (diglimu dietylowego) i odparowuje pozostały w mieszaninie metanol, częściowo odbierając diglim dietylowy. Po odparowaniu całego metanolu, następuje obserwowane zmętnienie mieszaniny przez wytrącenie kryształitów wodorotlenku potasu. Nadal utrzymując podciśnienie (100 mbar), kolbę okrągłodenną chłodzi się do temperatury otoczenia intensywnie mieszając. Następuje praktycznie całkowite wytrącenie wodorotlenku, wyrównuje się ciśnienie do atmosferycznego otrzymując od 45 g do 55 g produktu w zależności od początkowej zawartości wody w wodorotlenku potasu.

Przykład 2

Otrzymywanie alkalicznych bezwodnych układów reakcyjnych z wykorzystaniem polieteroli, szczególnie do zastosowania przy alkalicznej hydrolizie wraz z sieciowaniem lub szczepieniem.

Do kolby na 100 cm³ wprowadza się 3 g wodorotlenku potasu i 10 cm³ poli(glikolu etylenowego)-200. Następnie mieszaninę ogrzewa się intensywnie mieszając do temperatury 95°C otrzymując jednorodny roztwór. Kolejno zwiększa się temperaturę do 130°C i utrzymuje przez godzinę w celu odparowania pozostającej w mieszaninie wody. Następnie schładza się do temperatury otoczenia otrzymując stabilny i jednorodny roztwór.

Przykład 3

Otrzymywanie alkalicznych bezwodnych układów reakcyjnych z wykorzystaniem oligoeteroli, szczególnie do zastosowania przy alkalicznej hydrolizie wraz z sieciowaniem lub szczepieniem.

Do kolby na 100 cm³ wprowadza się 3 g wodorotlenku potasu i 4 cm³ dietanoloaminy, następnie mieszaninę ogrzewa się intensywnie mieszając do temperatury 95°C, otrzymując jednorodny roztwór. Następnie ogrzewa się mieszaninę do temperatury 130°C i utrzymuje przez godzinę w celu odparowania pozostającej w mieszaninie wody po czym schładza do temperatury otoczenia otrzymując pastę zawieszoną odwodnionego wodorotlenku potasu w dietanoloaminie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania alkalicznych bezwodnych układów reakcyjnych, **znamienny tym**, że do alkoholu wprowadza się od 1% do 80% masowych wodorotlenku potasu lub sodu w stosunku do alkoholu, przy czym wodorotlenek potasu lub sodu zawiera w swojej strukturze od 0,1% do 30% masowych wody, następnie otrzymaną mieszaninę rozpuszcza się w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie 95°C, po czym ogrzewa w temperaturze co najmniej 100°C, korzystnie 130°C do całkowitego odwodnienia układu reakcyjnego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohole stosuje się pochodne eterów glikoli etylenowych di- lub mono- podstawionych takich jak: dieter glikolu dietylenowego, dieter glikolu dimetylenowego, dieter glikolu *t*-butylowego, korzystnie eter dietylowy glikolu dietylenowego (diglimu dietylowego), alkohole di- i polihydroksylowe z oligo- i polieteroloami takimi jak: gliceryna, glikole, oligolicerole, oligoglikole, poliglikole oraz ich analogi I, II i III-rzędowych amin oraz alkohole monohydroksylowe.