

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235945**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419029**

(22) Data zgłoszenia: **07.10.2016**

(51) Int.Cl.

C07C 41/03 (2006.01)

C07C 41/34 (2006.01)

C07C 43/13 (2006.01)

C08G 65/24 (2006.01)

C08G 65/34 (2006.01)

B01J 39/04 (2017.01)

B01J 41/04 (2017.01)

B01D 61/44 (2006.01)

(54) **Sposób oczyszczania mieszaniny oligoeteroli otrzymanych w reakcji
(epi)chlorohydryny z gliceryną**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
09.04.2018 BUP 08/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
16.11.2020 WUP 18/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

DOROTA BABILAS, Żory, PL

PIOTR DYDO, Ornontowice, PL

AGATA JAKÓBIK-KOLON, Kleszczów, PL

ANDRZEJ MILEWSKI, Gliwice, PL

MARIAN TUREK, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 235945 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania mieszaniny oligoeteroli otrzymanych w reakcji (epi)chlorohydryny z gliceryną.

Znany jest ze stanu techniki sposób oczyszczania homogenicznych mieszanin wodno-organicznych, zawierających związki jonowe metodą wymiany jonowej lub elektrodializy [Ch. Huang, *i in. Journal of Membrane Science* 288 (2007) 1–12; Sandra E. Kentish, *i in. Separation & Purification Reviews* 44 (2015) 1–4; US 2688572 A; US 5645703 A]. Wymiana jonowa znajduje zastosowanie przede wszystkim w odsalaniu mieszanin mało zasolonych. Odsalanie metodą wymiany jonowej roztworów o dużym zasoleniu jest kosztowne, wymaga częstej regeneracji złoża; powstaje przy tym znaczna ilość uciążliwych odpadów. Wraz ze wzrostem zasolenia mieszaniny poreakcyjnej następuje szybsze zużycie złoża jonowymiennego i częstsza konieczność jego wymiany. Ponadto, niemożliwe jest zastosowanie wymiany jonowej do oczyszczania roztworów o dużej lepkości, takich jak stężone wodne roztwory polieteroli o dużym zasoleniu, ze względu na znaczne opory hydrauliczne. Przykładowo, odsalanie wodnych roztworów glicerolu metodą wymiany jonowej wymaga co najmniej dwukrotnego rozcieńczenia tego roztworu wodą zdejonizowaną, w celu ograniczenia oporów hydraulicznych. W praktyce stopień rozcieńczenia powinien być większy, ze względu na ograniczoną pojemność jonowymienną żywicy w kolumnie – stężenie soli w roztworze odsalonym metodą wymiany jonowej powinno być odpowiednio niskie, aby pojemność sorpcyjna żywicy w kolumnie umożliwiła oczyszczenie objętości mieszaniny, odpowiadającej co najmniej kilku (korzystnie kilkunastu lub więcej) objętości złoża. W przeciwnym wypadku straty produktu (polieterolu) zaadsorbowanego w kolumnie będą znaczące.

W polskim opisie patentowym PL222429 przedstawiono sposób częściowego usuwania soli z roztworów wodno-organicznych polegający na wstępnym wytrąceniu soli z układu dwóch mieszających się rozpuszczalników, a następnie usunięciu pozostającej w roztworze soli na jonitach. Zastosowanie tej metody wymaga wykorzystania dodatkowych operacji jednostkowych, najczęściej filtracji wytrąconej soli oraz odparowania pod zmniejszonym ciśnieniem wprowadzonego dodatkowo rozpuszczalnika. Metoda ta charakteryzuje się niską wydajnością, co jest powodem dużych kosztów produkcji. Alternatywnym rozwiązaniem jest wykorzystanie elektrodializy, która najczęściej stosowana jest do odsalania wód słabo zasolonych lub do zateżniania roztworów: jak wykazano wcześniej [S. Sridhar, *i in. Desalination*, 362, (2015), 133–140; M. Turek, *i in. Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 2749–2754], elektrodializa umożliwia zateżnianie roztworów o dużym zasoleniu oraz otrzymywanie koncentratów o bardzo dużych stężeniach soli, gdyż stężenie soli nie jest ograniczeniem w tej metodzie. Elektrodializa może też być stosowana do odsalania roztworów o dużej lepkości np. wodno-glicerynowych. W odróżnieniu od wymiany jonowej, elektrodializa zastosowana do oczyszczania mieszanin poreakcyjnych o znacznym zasoleniu nie wymaga więc wstępnego rozcieńczenia, co zmniejsza problem utylizacji odpadów oraz koszty związane z odparowaniem wody. Ponadto, elektrodializa prowadzona może być w temperaturze pokojowej, co umożliwi odsalanie roztworów zawierających związki, których nie można usuwać metodami destylacyjnymi, gdyż są niestabilne w podwyższonej temperaturze. Jak wykazano, w metodzie tej zużycie energii i koszty jednostkowe w przypadku odsalania stosunkowo stężonych roztworów soli są mniejsze niż w metodzie wyparnej czy wymianie jonowej [M. Turek, *i in. Desalination*, 384, (2016), 78–80; M. Turek, *i in. Membrane Water Treat.*, 4, (2013), 237–249].

W syntezie polieteroli ze związków chloroorganicznych zazwyczaj stosuje się stężone (od 25 do 50%, m/m) roztwory wodorotlenków w stosunku równomolowym względem surowca lub z kilkunastoprocentowym nadmiarem. Mieszaniny poreakcyjne, oprócz produktu, zawierają więc sole chlorkowe i nieprzereagowany wodorotlenek w znacznych ilościach. Odsolenie takiej mieszaniny poreakcyjnej metodą wymiany jonowej jest kosztowne i nieefektywne, jednakże, znane są z opisów patentowych metody otrzymywania polieteroli wykorzystujące to rozwiązanie.

W amerykańskich opisach patentowych US5041688, US4960953 przedstawiony został sposób odsalania mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w reakcji gliceryny z epichlorohydryną, natomiast US2520670 sposób odsalania mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w reakcji gliceryny z 3-chloro-1,2-propandiolem. W przedstawionych opisach mieszanina poreakcyjna odsalana jest metodą wymiany jonowej, jednak w celu obniżenia lepkości i zmniejszenia stężenia soli jest ona rozcieńczana wodą nawet dziesięciokrotnie przed wprowadzeniem na kolumnę jonowymienną. Dodatkowo w amerykańskim opisie patentowym US3548010 przedstawiono sposób oczyszczania poligliceryny otrzymanej z epichlorohydryny metodą elektrodializy lub wymiany jonowej. Autorzy powyższych patentów nie łączą tych dwóch metod odsalania, lecz stosują je alternatywnie, wstępnie rozcieńczając mieszaninę poreakcyjną

wodą. Rozcieńczenie mieszaniny poreakcyjnej wodą co prawda umożliwia efektywne odsolenie, jednakże znacznie zwiększa koszty wyodrębniania produktu, np. przez konieczność oddestylowania rozpuszczalnika. Powyższe koszty można znacznie ograniczyć stosując zintegrowany układ elektrodializa – wymiana jonowa. Jak wykazano powyżej, we wszystkich stosowanych metodach syntezy polieteroli, wstępnie usuwa się nadmiar soli z mieszaniny poreakcyjnej, lub stosuje się znaczne rozcieńczenia tych mieszanin w celu obniżenia lepkości i usunięcie soli metodą wymiany jonowej.

Celem wynalazku jest oczyszczanie mieszanin poreakcyjnych z syntezy oligogliceryny ze związków chloroorganicznych, jak 3-chloropropan-1,2-diol czy epichlorohydryna, od pozostających, trudnych do usunięcia związków jonowych, takich jak wodorotlenki lub sole, sodu lub potasu. Dodatkowo, w przypadku syntez polieteroli przebiegających w układach heterogenicznych, mieszanina poreakcyjna może zawierać inne jonowe zanieczyszczenia: substancje powierzchniowo czynne czy katalizatory przeniesienia międzyfazowego, które również są usuwane w opisywanym sposobie oczyszczania.

Sposób oczyszczania mieszaniny oligoeteroli będącej produktem reakcji (epi)chlorohydryny z gliceryną polega na tym, że mieszaninę poreakcyjną będącą produktem reakcji (epi)chlorohydryny z gliceryną początkowo poddaje się rozcieńczeniu i następnie zobojętnia się kwasem, korzystnie 36% roztworem kwasu solnego w przedziale pH od 5 do 8, korzystnie do pH równego 7, tak otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się odsoleniu metodą elektromembranową w postaci elektrodializy i wymiany jonowej na jonowymiennym złożu mieszanym lub elektrodializy, w której złożo mieszane znajduje się między membranami komory diluatu, przez co następuje ciągła regeneracja jonitu w trakcie elektrodializy, przy gęstości prądu do 500 A/m², korzystnie gęstości prądu 300 A/m² do przewodnictwa nie większego, niż 10 mS/cm, korzystnie 100 μS/cm, po czym wodę odparowuje się w temperaturze od 20°C do 90°C, korzystnie 40°C, pod ciśnieniem od 40 do 70 mbar, korzystnie 60 mbar, a glicerynę oddestylowuje pod ciśnieniem od 3 do 10 mbar, korzystnie 6 mbar, odbierając frakcje w przedziale temperatur od 150°C do 180°C.

Korzystnie jako złożo mieszane stosuje się jonit *Amberluxe MB 20* przy prędkości przepływu od 40 do 90 objętości złoża/h, korzystnie równej 48 objętości złoża/h.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest otrzymanie produktu o zawartości chloru całkowitego nie przekraczającej 0,015% (m/m), bez konieczności zastosowania destylacji frakcjonowanej oraz stosowania co najmniej dwukrotnie rozcieńczonych roztworów w procesie oczyszczania. Ponadto w sposobie oczyszczania jednocześnie usuwane są: związki jonowe, związki powierzchniowo czynne, katalizatory czy emulgatory. Niewymagane jest stosowanie wymiany jonowej na rozdzielnych kolumnach: kationo- i anionowymiennych, oraz ich regeneracji, przez co nie otrzymuje się znaczącej ilości odpadowych rozcieńczonych roztworów wodnych. Pozostałą po reakcji glicerynę, można ponownie wykorzystać. Połączenie elektrodializy z wymianą jonową, pozwala na znaczne zmniejszenie objętości ścieków oraz ograniczenie kosztów odparowania wody. Wynalazek umożliwia również znaczne zmniejszenie strat produktu – wydajność materiałowa syntezy przekracza 90%, a zawartość chloru całkowitego w produkcie nie przekracza 0,015% (m/m). Tak niska zawartość soli oraz chloru związanego z poliolem pozwala na uniknięcie kłopotliwej destylacji frakcjonowanej digliceroli i cięższych oligliceroli, szeroko stosowanej w alternatywnych metodach produkcji.

Sposób według wynalazku bliżej objaśniono w poniższym przykładzie wykonania:

P r z y k ł a d

Do reaktora szklanego o objętości 250 cm³ wprowadzono 30 g gliceryny, 35 g epichlorohydryny, 0,01 g trietanolaminy oraz 80 g 50% (m/m) wodnego roztworu wodorotlenku potasu. Zawartość reaktora mieszano (1850 rpm) z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego przez 24 godziny w temperaturze 25°C. 100 cm³ otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej rozcieńczono do przewodnictwa 87 mS/cm, wprowadzając 100 cm³ wody zdejonizowanej, następnie zobojętniono roztworem kwasu solnego (36%, d=1,18 g/dm³) do pH równego 7. Tak otrzymany roztwór poddano odsalaniu metodą elektrodializy w module o konstrukcji płytowo-ramowej o aktywnej powierzchni membrany równej 100 cm² wyposażonym w aniono- i kationowymienne membrany Ralex. Roztwór elektrodowy stanowił 0,25 M roztwór siarczanu(VI) potasu (250 cm³), zaś koncentrat 0,01 M roztwór chlorku potasu (250 cm³). W trakcie procesu, roztwory diluatu, koncentratu i elektrodowy cyrkulowano z objętościowym natężeniem przepływu równym 100 cm³/min. Odsalanie prowadzono przy stałym napięciu (7,9 V) odpowiadającym początkowej gęstości prądu 350 A/m², tak długo, aż gęstość prądu zmalała do 5 A/m². Następnie, mieszaninę wprowadzono na kolumnę zawierającą 20 g (25 cm³) złoża mieszanego *Amberlite MB 20* z objętościowym natężeniem przepływu równym 20 cm³/min. Otrzymano 175 cm³ eluatu, z którego odparowano wodę na wyparce rotacyjnej w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 60 mbar. Bezwodny produkt poddano

destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia nieprzereagowanej gliceryny w zakresie temperatur 150°C do 180°C pod ciśnieniem 6 mbar. Otrzymano produkt zawierający poniżej 1% (m/m) gliceryny oraz 0,015% (m/m) chloru całkowitego z wydajnością procesu oczyszczania 9% (m/m).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania mieszaniny oligoeteroli będącej produktem reakcji (epi)chlorohydryny z gliceryną **znamienny tym**, że mieszaninę poreakcyjną będącą produktem reakcji (epi)chlorohydryny z gliceryną początkowo poddaje się rozcieńczeniu i następnie zobojętnia się kwasem, korzystnie 36% roztworem kwasu solnego w przedziale pH od 5 do 8, korzystnie do pH równego 7, tak otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się odsoleniu metodą elektromembranową w postaci elektrodializy i wymiany jonowej na jonowymiennym złożu mieszanym lub elektrodializy, w której złożę mieszane znajduje się między membranami komory diluatu, przez co następuje ciągła regeneracja jonitu w trakcie elektrodialitycznego odsalania, przy gęstości prądu do 500 A/m², korzystnie gęstości prądu 300 A/m² do przewodnictwa nie większego, niż 10 mS/cm, korzystnie 100 μS/cm, po czym wodę odparowuje się w temperaturze od 20°C do 90°C, korzystnie 40°C, pod ciśnieniem od 40 do 70 mbar, korzystnie 60 mbar, a glicerynę oddestylowuje pod ciśnieniem od 3 do 10 mbar, korzystnie 6 mbar, odbierając frakcje w przedziale temperatur od 150°C do 180°C.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako złożę mieszane stosuje się jonit *Amberlite MB 20* przy prędkości przepływu od 40 do 00 objętości złoża/h, korzystnie równej 48 objętości złoża/h.