

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236284**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421454**

(22) Data zgłoszenia: **28.04.2017**

(51) Int.Cl.
C07D 301/26 (2006.01)
C25B 3/04 (2006.01)
C07B 41/04 (2006.01)

(54)

Sposób syntezy pochodnych epoksydowych z halohydrzyn

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

05.11.2018 BUP 23/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.12.2020 WUP 21/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

DYMITR CZECHOWICZ, Katowice, PL

PIOTR DYDO, Ornontowice, PL

ANDRZEJ MILEWSKI, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 236284 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy pochodnych epoksydowych z halohydrzyn, znajdujących zastosowanie dla ścieków wodnych otrzymanych po halogenowaniu di- i polialkoholi, di- i poliolefin, jako alternatywa w procesie utylizacji szkodliwych środowiskowo odpadów po bezpośredniej syntezie pochodnych epoksydowych zachodzącej w układach wodno-organicznych w temperaturze pokojowej.

Dotychczas znane sposoby syntezy związków epoksydowych z halohydrzyn oparte są o chlorohydrzyn, który reaguje z zasadami takimi jak wodorotlenek potasu, sodu, możliwe jest także zastosowanie węglanów sodu lub potasu w podwyższonych temperaturach. Jednakże wymienione metody wymagają stosowania układów polarnych, wodnych lub wodno-organicznych. Powstająca duża ilość soli oraz resztkowe wodne zanieczyszczenia związkami halogenoorganicznymi stanowią główny problem tych procesów. Zwłaszcza w procesach technologicznych takich jak synteza epichlorohydrynu z gliceryny roślinnej, gdzie otrzymuje się odciek wodny 3-chloro-1,2-propandiolu wraz z 2-chloro-1,3-propandiolem. W odpadach tych stężenie pochodnych halohydrzynowych nie przekracza 5% (m/m), zatem ponowne wykorzystanie związków ze ścieków jest technologicznie nieopłacalne. Niedogodnością powyższego procesu są znaczące nakłady energetyczne związane z odparowaniem wody, z którą większość halohydrzyn tworzy trudno rozdzielane mieszaniny azeotropowe.

W amerykańskich opisach patentowych US5972195, US5980724, US5997715, US5997716 przedstawiono elektrochemiczne metody wytwarzania związków epoksydowych z halohydrzyn w postaci wodnych roztworów przy użyciu membran jonoselektywnych, które w zależności od typu halohydrzyn zastosowanej w procesie wymagają dostarczania gazowego wodoru bądź odprowadzania wodoru i halogenu.

W znanych opisach patentowych WO 2012/023468 A1, CN101735177B do odsalania mieszanin poreakcyjnych z procesu syntezy związków epoksydowych w reakcji halohydrzyn z zasadami takimi jak wodorotlenek sodu stosuje się reaktory membranowe z membranami jonoselektywnymi i/lub bipolarnymi.

Mankamentem dotychczas stosowanych sposobów polegających na rozdzielaniu wodno-organicznych odpadów po procesach technologicznych, zawierających w swoim składzie halohydrzyn czy też syntezy związków epoksydowych z halohydrzyn jest kosztowność i nieefektywność. Wykorzystanie klasycznych metod syntezy, skutkuje koniecznością zastosowania dodatkowych operacji czy procesów jednostkowych takich jak alkaliczna hydroliza, cyrkulacja wodoru, destylacja frakcjonowana, strącenie odpadowych soli, jednocześnie nie ograniczając powstawanie nowych odpadów. Znane są w literaturze i stosowane w praktyce techniki membranowe z zastosowaniem membrany bipolarnej, które pozwalają na syntezę związków epoksydowych z rozcieńczonych wodnych roztworów w temperaturze pokojowej. W podwyższonych temperaturach, powyżej 50°C, zachodzą procesy niekontrolowanej hydrolizy produktów, związków epoksydowych, które wpływają niekorzystnie na wydajność procesu, szczególnie przy zbyt wysokiej gęstości prądu. Zaletą powyższego sposobu jest możliwość wydzielenia się produktu z układu reakcyjnego, jako warstwa organiczna.

Zadaniem wynalazku jest usunięcie dotychczasowych niedomagań przez stworzenie sposobu umożliwiającego otrzymanie związków epoksydowych z odpowiadającym im analogom hydrynowym, przy jednoczesnym oczyszczaniu z pozostających zanieczyszczeń jonowych, głównie soli i wodorotlenków potasu lub sodu.

Sposób syntezy pochodnych epoksydowych z halohydrzyn według wynalazku polega na tym, że wodny roztwór zawierający halohydrzynę w ilości od 0,1 do 50% (m/m), korzystnie zawierający 10% halohydrzyn w 1 dm³ roztworu, poddaje się elektrodializie z wykorzystaniem membrany bipolarnej przy gęstości prądu od 20 do 400 A/m², korzystnie 250 A/m², aż pH roztworu diluatu, w którym rozpuszczona jest halohydrzyn ustali się poniżej 12,0, korzystnie pH będzie równe 11,6.

Korzystnie do halohydrzyn trudnorozpuszczalnych w wodzie stosuje się stężenia od 0,1 do 1% (m/m), korzystnie 0,7% (m/m).

Korzystnie do roztworu halohydrzyn (diluatu) stosuje się początkowy dodatek soli od 0,01 do 1 mol/dm³, korzystnie chlorku potasu o stężeniu 0,1 mol/dm³, w celu zwiększenia przewodnictwa roztworu.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest otrzymanie produktu niezawierającego zanieczyszczeń jonowych, bez konieczności zastosowania dodatkowych procesów jednostkowych jako wodny roztwór epoksydu lub osobna warstwa organiczna, w zależności od polarności produktu. Ponadto

pozostały po reakcji roztwór (koncentrat) kwasu solnego, można ponownie wykorzystać. Zastosowanie elektrodializy z membraną bipolarną pozwala na znaczne zmniejszenie objętości ścieków oraz ograniczenie kosztów procesu technologicznego. Ponadto cały proces prowadzony jest w temperaturze pokojowej. Wynalazek umożliwia również znaczne zmniejszenie strat produktu – wydajność materiałowa syntezy sięga 80%.

Sposób według wynalazku bliżej objaśniono w przykładzie wykonania.

Przykład

Do kolby o pojemności 100 cm³ wprowadzono 10 g chlorohydryny etylenowej (0,124 mol), 7,45 g chlorku potasu i rozpuszczono w wodzie dejonizowanej otrzymując 100 cm³ roztworu. Tak otrzymany roztwór poddano odsalaniu metodą elektrodializy z membraną bipolarną w module o konstrukcji płytowo-ramowej o aktywnej powierzchni membrany równej 16 cm². Moduł elektrodializatora wyposażono kolejno rozpoczynając od anody w membranę kationowymienną, anionowymienną, bipolarną oraz drugą kationowymienną (membrany Ralex, Republika Czeska). Roztwór elektrodowy stanowił 0,05 M roztwór siarczynu(VI) potasu (100 cm³), zaś koncentrat 0,1 M roztwór chlorku potasu (100 cm³). Podczas procesu, roztwory diluatu, koncentratu i elektrodowy cyrkulowano z objętościowym natężeniem przepływu równym 150 cm³/min. Odsalanie prowadzono przy stałym natężeniu (0,4 A) odpowiadającym gęstości prądu 250 A/m². Początkowe pH wynosiło 2,0, a proces prowadzono tak długo, dopóki pH roztworu wynosiło 11,6. W otrzymanym roztworze oznaczono zawartość tlenu etylenu (0,99 mol/dm³), glikolu etylenowego (0,05 mol/dm³) i chlorohydryny etylenowej (0,09 mol/dm³).

Sposób według wynalazku znajduje zastosowanie do syntezy z jednoczesnym oczyszczaniem mieszanin poreakcyjnych m.in. otrzymanych w reakcji chlorowcowania alkoholi, od pozostających, trudnych do usunięcia związków jonowych, takich jak kwasy lub ich sole. Dodatkowo proces ten może być wykorzystany do otrzymania związków epoksydowych z roztworów lub mieszanin wodno-organicznych odpowiadających im analogów hydrynowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób syntezy pochodnych epoksydowych z halohydryn, **znamienny tym**, że wodny roztwór zawierający halohydrynę w ilości od 0,1 do 50% (m/m), korzystnie zawierający 10% halohydryny w 1 dm³ roztworu, poddaje się elektrodializie z wykorzystaniem membrany bipolarnej przy gęstości prądu od 20 do 400 A/m², korzystnie 250 A/m², aż pH roztworu diluatu, w którym rozpuszczona jest halohydryna ustali się poniżej 12,0, korzystnie pH będzie równe 11,6.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do halohydryn trudnorozpuszczalnych w wodzie stosuje się stężenia od 0,1 do 1% (m/m), korzystnie 0,7% (m/m).
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu halohydryny (diluatu) stosuje się początkowy dodatek soli od 0,01 do 1 mol/dm³, korzystnie chlorku potasu o stężeniu 0,1 mol/dm³, w celu zwiększenia przewodnictwa roztworu.