

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240022**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432161**

(22) Data zgłoszenia: **10.12.2019**

(51) Int.Cl.

C07C 41/58 (2006.01)

C07C 43/11 (2006.01)

(54)

Sposób oczyszczania Dieterów metylowych glikoli polioksyalkilenowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

14.06.2021 BUP 12/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

07.02.2022 WUP 06/22

(73) Uprawniony z patentu:

**ICSO CHEMICAL PRODUCTION
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**STANISŁAW PABIASZ, Dziergowice, PL
MAREK MOSIO-MOSIEWSKI,
Januszkowice, PL
ANTONI ŻÓŁTAŃSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
PRZEMYSŁAW LEŚNIEWSKI,
Kędzierzyn-Koźle, PL
JOANNA GRZESIAK, Żyrowa, PL
ANDRZEJ FILIPIAK, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Bogusława Rzepecka-Reder

PL 240022 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania dieterów metylowych glikoli polioksyalkilenowych i/lub ich mieszanin o ogólnym wzorze $\text{CH}_3\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_m\text{-CH}_3$, gdzie n oznacza liczbę grup oksyetylenowych i zawiera się w przedziale $0 \leq n \leq 7$, a m oznacza liczbę grup oksypropylenowych i zawiera się w przedziale $0 \leq m \leq 4$ i $n + m \leq 7$. Dietery metylowe glikoli polioksyalkilenowych, zwykle otrzymywane są w syntezie Williamsona, w reakcji odpowiedniego glikolu polioksyalkilenowego lub jego monoeteru metylowego, a także ich mieszanin z chlorkiem metylu w obecności stężonego roztworu wodorotlenku sodu. Szczegółowo kierunki zastosowań i sposób syntezy dieterów metylowych glikoli polioksyalkilenowych, przedstawiono w polskim opisie patentowym nr 211584. Kluczowe dla dalszego zastosowania tych związków jest ich oczyszczenie. Przez oczyszczenie rozumieć należy oddzielenie od przedmiotowych dieterów zanieczyszczeń, a zwłaszcza pozostałości katalizatora alkalicznego w postaci jonów sodu do poziomu poniżej 10 ppm oraz osiągnięcie wymaganej wartości pH. Literaturę patentową dotyczącą oczyszczania dieterów metylowych glikoli polioksyalkilenowych pokazano w polskim opisie patentowym nr 227419. Przedmiotem tego opisu jest sposób usuwania pozostałości katalizatora zasadowego, za pomocą roztworu soli disodowej kwasu pirofosforowego. Rozwiązanie pozwala na uzyskanie dieterów o niskim stężeniu jonów sodowych, jednakże obarczone jest wadą, polegającą na zbyt niskiej wartości pH produktów, zazwyczaj poniżej 4, co wyklucza ich dalsze zastosowanie. Ostatecznie konieczny jest drugi etap z użyciem żywicy jonowymiennej w celu osiągnięcia wymaganej wartości pH co najmniej 5,5, co znacząco zwiększa koszt wytwarzania i generuje odpady związane z regeneracją jonitu. Znany jest z patentu KR20140132202, sposób oczyszczania eteru dimetylowego glikolu monoetylenowego. Zgodnie z rozwiązaniem, surowy eter dimetylowy glikolu monoetylenowego, poddaje się działaniu uwodnionego krzemianu magnezu o rozmiarach cząstek od 60 do 100 μm i powierzchni właściwej od 0,1 do 0,12 m^2/g , przy czym krzemian magnezu należy uprzednio wyprażyć w temperaturze od 400 do 800°C. Powstały osad separuje się przez 5 do 48 godzin, po dodaniu wody i wymieszaniu, a ciecz poddaje filtracji. Przedstawione rozwiązanie dotyczy tylko ściśle zdefiniowanego związku chemicznego – eteru dimetylowego glikolu monoetylenowego. Użyty krzemian magnezu, ze względu na małą powierzchnię właściwą, wymaga aktywacji poprzez prażenie w wysokiej temperaturze, co dla produkcji przemysłowej generuje duże dodatkowe koszty.

Celem wynalazku było opracowanie prostego i ekonomicznego sposobu oczyszczania, dla uzyskania wysokiej czystości dieterów metylowych glikoli polioksyalkilenowych i/lub ich mieszanin, z pozostałości katalizatora alkalicznego w postaci jonów sodu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że możliwe jest otrzymanie dieterów alkilowych glikoli polioksyalkilenowych i/lub ich mieszanin o wysokiej czystości, zawierających do siedmiu grup oksyalkilenowych w cząsteczce, o niskiej zawartości jonów sodu i odpowiedniej wartości pH przez to, że w procesie oczyszczania zastosowano odpowiednio dobrany krzemian magnezu.

Istota wynalazku polega na tym, że oczyszczaniu poddaje się surowe etery dimetylowe glikoli polioksyalkilenowych i/lub ich mieszaniny zawierające do siedmiu grup oksyalkilenowych w cząsteczce, w jednoetapowym procesie, poprzez adsorpcję jonów z oddziaływaniami elektrostatycznymi, z zastosowaniem syntetycznego krzemianu magnezu o powierzchni właściwej od 10 do 300 m^2/g , a uzyskaną mieszaninę poddaje znanemu procesowi odwodnienia i po dodaniu inertnego środka wspomagającego, filtracji.

Fazę organiczną surowych eterów dimetylowych glikoli polioksyalkilenowych i/lub ich mieszanin zawierających do siedmiu grup oksyalkilenowych w cząsteczce otrzymano jako wynik rozdziału w separatorze filtratu mieszaniny poreakcyjnej po procesie eteryfikacji, poddaje się uwodnieniu.

Przedstawiony sposób pozwala osiągnąć wysoki stopień oczyszczenia, pozbawiony wad według metody z użyciem soli kwaśnej. Użyty krzemian magnezu posiada powierzchnię właściwą od 10 do 300 m^2/g i nie wymaga wysokotemperaturowej kalcynacji. Natomiast zapewnia uzyskanie wysokiego stopnia czystości dla szerokiej gamy dieterów metylowych glikoli polioksyalkilenowych i/lub ich mieszanin, z pozostałości katalizatora alkalicznego w postaci jonów sodu do poziomu poniżej 5 ppm i wartości pH co najmniej 5,5.

W poniższych przykładach przedstawiono oczyszczanie różnych dieterów metylowych glikoli polioksyalkilenowych sposobem według wynalazku. Przykład porównawczy pokazuje wynik oczyszczania prowadzonego z udziałem soli kwaśnej.

Wszystkie surowce do oczyszczania przygotowywano według tej samej metody. Surowiec otrzymany przez zmieszanie odpowiedniego glikolu i/lub mieszaniny glikoli z odpowiadającym mu

eterem monometylowym i/lub mieszaniną eterów monometylowych, poddaje się eteryfikacji za pomocą chlorku metylu w środowisku przesyconego, wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Po zakończeniu reakcji, mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji w celu oddzielenia tworzącego się ubocznie chlorku sodu, a filtrat kieruje do separatora, uzyskując fazę wodną zawierającą nieprzereagowany wodorotlenek sodowy, zwracaną do reakcji eteryfikacji po zateżeniu i jasną warstwę organiczną, którą kieruje się do oczyszczenia.

Przykład 1

W reaktorze ciśnieniowym, zaopatrzonym w mieszadło kotwiczne, płaszcz grzejno-chłodzący i układ umożliwiający destylację pod próżnią, umieszcza się 5600 kg warstwy organicznej wydzielonej w separatorze, zawierającej jako produkt główny mieszaninę dieterów metylowych: glikolu trietylenowego i glikolu tetraetylenowego. Zawartość reaktora przy włączonym mieszaniu, ogrzewa się do 50°C i dozuję od 150 do 210 kg wody sanitarnej, tak by uzyskać zawartość wody 4,0–4,5% m/m i wprowadza 2,8 kg syntetycznego krzemianu magnezu (o powierzchni właściwej ok. 300 m²/g). Następnie ogrzewa się wsad do 100–105°C i miesza przez 3 godziny. Po tym czasie wsad jest odwadniany pod próżnią 50 mmHg do temperatury maksymalnie 140°C i zawartości wody – poniżej 0,25% m/m. Po osiągnięciu wymaganego stężenia wody, zawartość reaktora schładza się do około 60°C i wprowadza 0,4 kg inertnego środka wspomagającego filtrację o handlowej nazwie dikalit. Po wymieszaniu zawartość reaktora kierowana jest do zamkniętego filtra siatkowego, z tym że około 300 pierwszych litrów filtratu, do czasu uformowania się placka filtracyjnego i otrzymania klarownego produktu, zwraca się do filtracji. Uzyskany w jednoetapowym procesie klarowny jasny produkt, w ilości 5470 kg, zawiera 3 ppm jonów sodu (oznaczenie wykonane za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej), a oznaczona wartość pH wynosi 6,0.

Przykład 1a (porównawczy)

W reaktorze ciśnieniowym, zaopatrzonym w mieszadło kotwiczne, płaszcz grzejno-chłodzący i układ umożliwiający destylację pod próżnią, umieszcza się 5600 kg warstwy organicznej wydzielonej w separatorze, zawierającej jako produkt główny mieszaninę dieterów metylowych: glikolu trietylenowego i glikolu tetraetylenowego. Zawartość reaktora przy włączonym mieszaniu ogrzewa się do 50°C i wprowadza w trzech porcjach od 150 do 210 kg wody sanitarnej, tak by uzyskać zawartość wody 4,0–4,5% m/m. Następnie ogrzewa się wsad do 70–75°C i dozuję 7 kg pirofosforanu disodu w postaci wodnego roztworu, mieszając przez 0,5 godziny. Po tym czasie pobiera się próbkę i oznacza pH. Dla wartości powyżej 6,7 dodaje się kolejną porcję roztworu pirofosforanu disodu, tak by osiągnąć pH od 5,0 do 6,7. W kolejnej operacji, wsad jest odwadniany pod próżnią 50 mmHg do temperatury maksymalnie 140°C i zawartości wody – poniżej 0,35% m/m. Po osiągnięciu wymaganego stężenia wody, zawartość reaktora schładza się do około 60°C i wprowadza 0,4 kg inertnego środka wspomagającego filtrację o handlowej nazwie dikalit. Po wymieszaniu zawartość reaktora kierowana jest do zamkniętego filtra siatkowego, z tym że około 300 pierwszych litrów filtratu, do czasu uformowania się placka filtracyjnego i otrzymania klarownego produktu, zwraca się do filtracji. Uzyskany klarowny jasny produkt, w ilości 5460 kg, zawiera 3 ppm jonów sodu. Oznaczenie wykonane za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Oznaczona wartość pH wynosi 4,0. W celu uzyskania wymaganej wartości pH, produkt ponownie uwadnia się do zawartości wody 2% i kontaktuje ze złożem żywicy jonowymiennej, a następnie poddaje odwodnieniu. Uzyskany produkt, w ilości 5440 kg, zawiera 2,4 ppm jonów sodu (oznaczenie wykonane za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej), a oznaczona wartość pH wynosi 5,6.

Przykład 2

Postępuje się jak w przykładzie 1, z tym że produktem oczyszczanym jest dieter metylowy glikolu monoetylenowego a użyty krzemian magnezu ma powierzchnię właściwą ok. 10 m²/g. Uzyskano zawartość jonów sodu 2 ppm, a oznaczona wartość pH wynosi 6,2.

Przykład 3

Postępuje się jak w przykładzie 1, z tym że produktem oczyszczanym jest dieter metylowy glikolu dietylenowego. Zawartość jonów sodu wynosi 3 ppm, a oznaczona wartość pH wynosi 6,2.

Przykład 4

Postępuje się jak w przykładzie 1, z tym że produktem oczyszczanym jest dieter metylowy glikolu trietylenowego. Zawartość jonów sodu wynosi 2,5 ppm, a oznaczona wartość pH wynosi 6,1.

Przykład 5

Postępuje się jak w przykładzie 1, z tym że produktem oczyszczanym jest mieszanina dieterów metylowych glikoli polioksyetylenowych o średniej $M_m = 204,5$ g/mol. Zawartość jonów sodu wynosi 3,2 ppm, a oznaczona wartość pH wynosi 6,0.

P r z y k ł a d 6

Postępuje się jak w przykładzie 1, z tym że produktem oczyszczanym jest mieszanina dieterów metylowych glikoli polioksypropylenowych o średniej $M_m = 249,5$ g/mol. Zawartość jonów sodu wynosi 3,5 ppm, a oznaczona wartość pH wynosi 5,6.

P r z y k ł a d 7

Postępuje się jak w przykładzie 1, z tym że produktem oczyszczanym jest mieszanina dieterów metylowych glikoli polioksyetyleno-propylenowych o średniej $M_m = 206$ g/mol. Zawartość jonów sodu wynosi 4,5 ppm, a oznaczona wartość pH wynosi 5,7.

P r z y k ł a d 8

Postępuje się jak w przykładzie 1, z tym że produktem oczyszczanym jest mieszanina dieterów metylowych glikoli polioksyetyleno-propylenowych o średniej $M_m = 235$ g/mol. Zawartość jonów sodu wynosi 4,5 ppm, a oznaczona wartość pH wynosi 5,6.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób oczyszczania dieterów metylowych glikoli polioksyalkilenowych i/lub ich mieszanin zawierających do siedmiu grup oksyalkilenowych w cząsteczce, z pozostałości katalizatora alkalicznego w postaci jonów sodu, polegający na usunięciu pozostałości katalizatora w surowych dieterach za pomocą wymiany jonów i po odwodnieniu, filtracji produktu z udziałem inertnego środka wspomagającego, **znamienny tym**, że oczyszczaniu poddaje się surowe etery dimetylowe glikoli polioksyalkilenowych i/lub ich mieszaniny zawierające do siedmiu grup oksyalkilenowych w cząsteczce, w jednoetapowym procesie, poprzez adsorpcję jonów z oddziaływaniami elektrostatycznymi, z zastosowaniem syntetycznego krzemianu magnezu o powierzchni właściwej od 10 do 300 m²/g, a uzyskaną mieszaninę poddaje się znanemu procesowi odwodnienia i po dodaniu inertnego środka wspomagającego, filtracji.