

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239507**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431940**

(51) Int.Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

B01J 31/04 (2006.01)

C07C 69/68 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **26.11.2019**

(54)

Sposób otrzymywania mleczanów alkilu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

31.05.2021 BUP 11/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

06.12.2021 WUP 36/21

(73) Uprawniony z patentu:

**GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE
KĘDZIERZYN SPÓŁKA AKCYJNA,
Kędzierzyn-Koźle, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANNA CHROBOK, Zbrostawice, PL
KAROL ERFURT, Przegędza, PL
PIOTR LATOS, Gliwice, PL
NATALIA BARTECZKO, Rybnik, PL
EWA PANKALLA, Głogówek, PL
URSZULA DOROSZ, Większyce, PL
AGATA IWACHÓW, Zabrze, PL
EDYTA MONASTERSKA, Głubczyce, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Katarzyna Borkowy

PL 239507 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mleczanów alkilu przeznaczonych do stosowania jako rozpuszczalniki w preparatach farmaceutycznych, dodatkach do żywności, kosmetykach, środkach zapachowych oraz tworzywach sztucznych.

Dotychczas znaną jest metoda otrzymywania mleczanów alkilowych w reakcji kwasu mlekowego z alkoholami, najczęściej 1-butanołem, etanołem czy metanołem. Reakcja jest jednoetapowa i równowagowa, przebiegająca wobec katalizatora. W estryfikacji stosowane są kwasowe katalizatory. Spośród kwasowych wyróżniamy kwas siarkowy(VI), kwas solny oraz żywice jonowymienne. Proces prowadzi się w zakresie temperatur 25–117°C. W wyższych temperaturach mogą zachodzić niepożądane reakcje degradacji alkoholi do olefin bądź eterów. W reakcji można stosować różne wodne roztwory kwasu mlekowego. Zastosowanie roztworu o stężeniu większym niż 20 % w środowisku kwasowym powoduje powstawanie produktów ubocznych w postaci oligomerów kwasu mlekowego. W reakcji oddestylowuje się azeotrop woda-alkohol w temperaturze około 117°C lub stosuje się destylację reaktywną. Proces ten prowadzi się również autokatalitycznie w zakresie temperatur 55–95°C. Ponadto możliwe jest użycie katalizatorów w postaci tlenku tytanu i krzemu w temperaturze 150°C (K.-T. Li, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 4734).

W literaturze można znaleźć zaledwie kilka publikacji dotyczących syntezy mleczanów alkilu z zastosowaniem cieczy jonowych. Jedną z nich jest praca dotycząca zastosowania kwasowych cieczy jonowych o charakterze kwasów Brønsteda funkcjonalizowanych grupą –SO₃H (X. Li et al. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17, 752). W publikacji tej zastosowano ciecz jonową w ilości 20 % mol w stosunku do kwasu mlekowego. Jako alkohole zastosowano etanol, butanol, heksanol, oktanol, dodekanol, cykloheksanol oraz alkohol benzylowy. Kolejna z publikacji opisuje użycie kwasowej cieczy jonowej złożonej z anionu tetrafluoroboranowego oraz kationu 1-metyloimidazoliowego. Reakcja ta była prowadzona w temperaturze 110°C pomiędzy kwasem mlekowym i butanołem (H. Zhu et al. *Green Chem.*, 2003, 5, 38). Inne badania opisują zastosowanie cieczy jonowych na bazie heteropolikwasu, [MIMPS]₃PW₁₂O₄₀ – fosforowolframianu propylo-3-metyloimidazolosulfonowego. Estryfikacja była prowadzona w temperaturze 110°C pomiędzy kwasem mlekowym i butanołem z zastosowaniem 6 % mol cieczy jonowej w stosunku do kwasu mlekowego (Y. Leng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 168).

Istnieją również opisy patentowe CN101402572A, CN103910656A, w których przedstawiono zastosowanie w procesie estryfikacji kwasu mlekowego z alkoholami kwasowych cieczy jonowych zbudowanych z anionu wodorosiarczanowego [HSO₄]⁻ oraz kationu funkcjonalizowanego grupą –SO₃H.

Znane są kwasowe protonowe ciecze jonowe, które otrzymuje się w wyniku bezpośredniego przeniesienia protonu z kwasu Brønsteda do zasady Brønsteda. Zasadą może być dowolna trzeciorzędowa amina (np. 1-metyloimidazol, trietyloamina), a spośród kwasów (organicznych bądź nieorganicznych) najczęściej stosowane są kwas octowy, siarkowy lub trifluorometanosulfonowy. W zależności od molowego udziału kwasu w cieczy jonowej (χ_{HA}), tworzą się mono-, di- lub trimeryczne aniony, połączone wiązaniami wodorowymi (K. Matuszek, A. Chrobok, F. Coleman, K. R. Seddon, M. Swadźba-Kwaśny, *Green Chem.*, 2014, 16, 3463; K. M. Johansson, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 2972). Ciecze jonowe na bazie kwasu siarkowego zostały zastosowane w reakcji estryfikacji kwasu octowego 1-butanołem (K. Matuszek, A. Chrobok, F. Coleman, K. R. Seddon, M. Swadźba-Kwaśny, *Green Chem.*, 2014, 16, 3463).

Celem wynalazku jest opracowanie ekonomicznego i skutecznego sposobu otrzymywania mleczanów.

Stwierdzono nieoczekiwanie podczas prowadzonych badań, że można zwiększyć efektywność syntezy poprzez zastosowanie protonowych, kwasowych cieczy jonowych na bazie kwasu siarkowego(VI), jako katalizatorów i rozpuszczalników.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kwas mlekowy poddaje się reakcji estryfikacji z alkoholami C₁–C₁₈ w obecności 0,1–500 % molowych cieczy jonowych o wzorze ogólnym 2, w stosunku do kwasu mlekowego, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 293,15–473,15 K w czasie 5 min–20 godzin przy stosunku molowym alkoholu do kwasu mlekowego od 1 : 1 o 20 : 1, następnie ester kwasu mlekowego z mieszaniny poreakcyjnej oddziela się, a nieprzereagowany alkohol oczyszcza przez destylację.

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako alkohole stosuje się alkohole liniowe C₁–C₁₈, rozgałęzione, cykliczne C₃–C₁₈.

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako cieczy jonowe stosuje się sole o wzorze ogólnym 2, gdzie R oznacza grupy alkilowe o budowie liniowej i rozgałęzionej C_nH_{2n+1} = 1 – 18, grupy alkenylowe o budowie liniowej i rozgałęzionej C_nH_{2n-1} , gdzie n = 1 – 18, cykliczne C_nH_{2n-3} , gdzie n = 3 – 18, oraz związki zawierające w swojej strukturze aniony oparte na monomerze, dimerach i trimerach kwasu siarkowego.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość syntezy mleczanów alkilowych bez konieczności stosowania dodatkowych katalizatorów, w relatywnie niskich temperaturach, przy wysokim stopniu konwersji kwasu mlekowego oraz łatwe wydzielanie produktu poprzez rozdział faz. Zastosowane do syntezy cieczy jonowe pełnią jednocześnie rolę rozpuszczalnika i katalizatora reakcji.

Sposób otrzymywania mleczanów według wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1

Metoda syntezy mleczanu 2-etyloheksylu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 45,04 g (0,50 mola) kwasu mlekowego, 130,23 g (1,00 mola) 2-etylo-1-heksanolu oraz 20,86 g (0,075 mola) biswodorosiarczanu 1-metyloimidazoliowego. Kolbę umieszcza się na termostatowanym mieszadle magnetycznym i ogrzewa się przez 4 h w temperaturze 333,15 K, po czym rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej. Fazę górną zawierającą mleczan 2-etylo-1-heksylu zatęża się otrzymując produkt z wydajnością 98 %. Warstwę dolną zawierającą ciecz jonową oraz nieprzereagowany kwas mlekowy można po regeneracji użyć ponownie.

Przykład 2

Metoda syntezy mleczanu butylu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 45,04 g (0,50 mola) kwasu mlekowego, 74,12 g (1,00 mola) 1-butanolu oraz 29,64 g (0,075 mola) triswodorosiarczanu trietyloamoniowego. Kolbę umieszcza się na termostatowanym mieszadle magnetycznym i ogrzewa się przez 4 h w temperaturze 333,15 K, następnie rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej. Fazę górną zawierającą mleczan butylu zatęża się otrzymując produkt z wydajnością 90 %. Warstwę dolną zawierającą ciecz jonową oraz nieprzereagowany kwas mlekowy można po regeneracji użyć ponownie.

Przykład 3

Metoda syntezy mleczanu izo-butylu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 45,04 (0,50 mola) kwasu mlekowego, 74,12 g (1,00 mola) izo-butanolu oraz 14,33 g (0,075 mola) wodorosiarczanu 2-metylopirydyniowego. Kolbę umieszcza się na termostatowanym mieszadle magnetycznym i ogrzewa się przez 4 h w temperaturze 333,15 K, następnie rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej. Fazę górną zawierającą mleczan izo-butylu zatęża się otrzymując produkt z wydajnością 90 %. Warstwę dolną zawierającą ciecz jonową oraz nieprzereagowany kwas mlekowy można po regeneracji użyć ponownie.

Przykład 4

Metoda syntezy mleczanu etylu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 45,04 g (0,50 mola) kwasu mlekowego, 46,07 g (1,00 mola) etanolu oraz 21,09 g (0,075 mola) biswodorosiarczanu 1-metylopirolidyniowego. Kolbę umieszcza się na termostatowanym mieszadle magnetycznym i ogrzewa się przez 4 h w temperaturze 333,15 K, następnie rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej. Fazę górną zawierającą mleczan etylu zatęża się otrzymując produkt z wydajnością 95%. Warstwę dolną zawierającą ciecz jonową oraz nieprzereagowany kwas mlekowy można po regeneracji użyć ponownie.

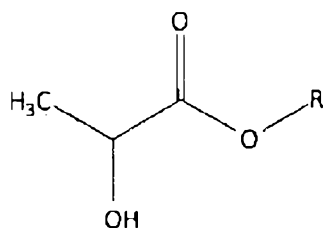
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mleczanów przedstawionych wzorem ogólnym 1, gdzie R oznacza grupy alkilowe o budowie liniowej i rozgałęzionej C_nH_{2n+1} , gdzie n = 1 – 18 i cyklicznej C_nH_{2n-1} , gdzie n = 3 – 18, **znamienny tym**, że kwas mlekowy poddaje się reakcji estryfikacji z alkoholami C_1 – C_{18} w obecności 0,1–500% molowych cieczy jonowych o wzorze ogólnym 2, w stosunku do kwasu mlekowego, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 293,15–473,15 K w czasie 5 min–20 godzin przy stosunku molowym alkoholu do kwasu mlekowego od 1 : 1 do 20 : 1,

następnie ester kwasu mlekowego z mieszaniny poreakcyjnej oddziela się, a nieprzereagowany alkohol oczyszcza przez destylację.

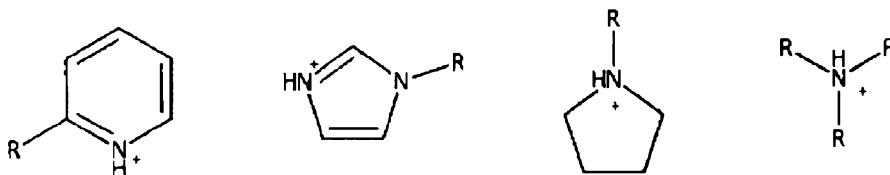
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako alkohole stosuje się alkohole liniowe C₁–C₁₈, rozgałęzione, cykliczne C₃–C₁₈.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako ciecze jonowe stosuje się sole o wzorze ogólnym 2, gdzie R oznacza grupy alkilowe o budowie liniowej i rozgałęzionej C_nH_{2n+1} = 1 – 18, grupy alkenylowe o budowie liniowej i rozgałęzionej C_nH_{2n-1}, gdzie n = 1 – 18, cykliczne C_nH_{2n-3}, gdzie n = 3 – 18, oraz związki zawierające w swojej strukturze aniony oparte na monomerze, dimearach i trimerach kwasu siarkowego.

Rysunki

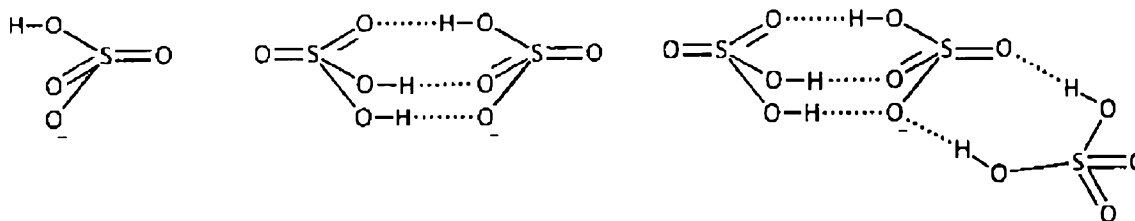


Wzór 1

KATIONY



OLIGOMERYCZNE ANIONY



anion wodorosiarczanowy

anion biswodorosiarczanowy

anion triswodorosiarczanowy

Wzór 2