

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246140 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436442**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.27 BUP 26/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.09 WUP 50/2024**

(51) MKP:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 211/63 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ALINA BRZĘCZEK-SZAFRAN, Katowice, PL

ANNA CHROBOK, Zbrosławice, PL

JUSTYNA WIĘCŁAWIK, Rudnik Wielki, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania estrów wyższych kwasów tłuszczowych

PL 246140 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania estrów wyższych kwasów tłuszczowych w obecności protycznych cieczy jonowych.

Estry wyższych kwasów tłuszczowych znajdują szerokie zastosowanie m.in. w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, agrochemicznym i petrochemicznym, jako składniki środków smarnych, zmiękczających, niskopiennych czy jako plastyfikatory. Ponadto, estry metylowe i etylowe wyższych kwasów tłuszczowych, są stosowane jako biopaliwo (biodiesel) do silników wysokoprężnych, o parametrach fizykochemicznych zbliżonych do oleju napędowego. W porównaniu do konwencjonalnych olejów napędowych, biodiesel jest pozbawiony związków siarki, co sprzyja zmniejszonej emisji zanieczyszczeń podczas jego spalania, jest biodegradowalny i bezpieczny w składowaniu oraz transporcie.

Estry wyższych kwasów tłuszczowych na skalę przemysłową otrzymywane są na drodze estryfikacji długołańcuchowych kwasów tłuszczowych lub transestryfikacji triacylogliceroli z wykorzystaniem kwasów lub zasad jako katalizatorów. Otrzymywanie estrów kwasów tłuszczowych na drodze katalizy zasadowej może być prowadzone w łagodnych warunkach (temperaturach 50–80°C) i przy niskim nadmiarze molowym alkoholu np. 5:1, generuje jednak problemy z oczyszczaniem produktu z mydeł i katalizatora (Luque i inni Energy Environ. Sci., 2010, 3, 1706–1721). Kataliza kwasowa pozwala na uniknięcie tworzenia mydeł, jednak stosowanie kwasów mineralnych takich jak H₂SO₄, HF, pomimo iż jest bardzo efektywne i tanie, generuje problemy z oczyszczaniem mieszaniny reakcyjnej z katalizatorów, które mieszają się z reagentami.

Sposoby otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych z wykorzystaniem kwasów mineralnych są przedmiotem licznych patentów. Z opisu patentowego CN101225324A znany jest sposób otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych z użyciem 1–2% wagowych H₂SO₄ w stosunku do substratu. Proces prowadzony jest pod ciśnieniem 0.2–0.3 MPa, w temperaturze od 80 do 95°C przez 16–20 h, stosując stosunek molowy alkoholu do oleju 0.8:1–1.2:1. Po zakończonym procesie mieszanina reakcyjna tworzy 2 fazy, z czego górną stanowi głównie produkt, który przemywa się wodą, suszy pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie destyluje. Dolna faza zawiera głównie glicerynę oraz kwas siarkowy. W patencie nie opisano dalszego postępowania z dolną fazą.

W celu zapewnienia możliwości ponownego użycia katalizatora w procesie poprzez rozdzielenie go od mieszaniny reakcyjnej, a tym samym minimalizację odpadów, która wpisuje się w obecne trendy projektowania procesów zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, coraz większe znaczenie zyskują katalizatory heterogeniczne (stałe bądź ciekłe), które można wydzielić z mieszaniny reakcyjnej i recyklować (Su, Guo, Green Chem., 2014, 16, 2934).

Istotną grupę takich katalizatorów stanowią ciecze jonowe o kwasowości Brønsteda, które prócz wysokiej stabilności termicznej, niskiej prężności par, cechuje możliwość tworzenia w układzie reakcyjnym odrębnej fazy w czasie trwania procesu lub po jego zakończeniu.

Sposoby otrzymywania biodiesla z użyciem cieczy jonowych jako katalizatorów są przedmiotem licznych patentów.

Z opisu patentowego TW201120207A, znany jest sposób otrzymywania estrów metylowych kwasu palmitynowego, stearynowego, oleinowego, linolowego i mirystynowego z użyciem sulfonowej cieczy jonowej, której kation stanowi imidazol, pirydyna lub alkiloamina. Proces estryfikacji prowadzi się w temperaturze od 25 do 120°C przez 0.1–10 h, przy stosunku molowym metanolu do kwasu wynoszącym od 1 do 30 oraz stosunku molowym katalizatora do kwasu 0.01–1.0. Po procesie oddestylowuje się metanol i wodę, a ciecz jonową oddziela się od produktu, po czym ponownie stosuje w procesie.

W literaturze patentowej wymienia się różne rodzaje sulfonowych cieczy jonowych o kwasowości Brønsteda, które katalizują proces estryfikacji kwasów tłuszczowych lub transestryfikacji triacylogliceroli i które można w łatwy sposób separować po procesie i wielokrotnie używać (CN105132187A, US2011245522A1, CN1737086A, CN100491503C).

Niedogodnością sulfonowych cieczy jonowych jest kilkietapowa synteza, która podnosi koszt całego procesu i obejmuje przygotowanie sfunkcjonalizowanego kationu na drodze reakcji pomiędzy trzeciorzędową aminą alifatyczną bądź aromatyczną i alkilosulfonem, a w kolejnym kroku zakwaszenie otrzymanego jonu obojnaczego.

Alternatywą dla sulfonowych cieczy jonowych są protyczne ciecze jonowe otrzymywane na drodze przeniesienia protonu z kwasu Brønsteda do zasady Brønsteda, które cechuje prosta synteza, niska

cena reagentów oraz możliwość modyfikacji właściwości kwasowych poprzez dobór reagentów w różnych stosunkach molowych, np. stosując dwu- lub trzykrotny nadmiar kwasu siarkowego w stosunku do monoaminy, w tym 1-metyloimidazolu, trietyloaminy, N-metylopirolidyny (Matuszek i inni *Green Chem.*, 2014, 16, 3463–3471).

W literaturze patentowej wymienia się sposoby zastosowania protycznych cieczy jonowych opartych na monoaminach, w procesach otrzymywania estrów o znaczeniu przemysłowym, w tym: estrów kwasu bursztynowego znanych z polskiego opisu patentowego PL234515, kwasu ftalowego i tereftalowego znanych z polskiego opisu patentowego PL234516 czy kwasu lewulinowego znanego z opisu PL232790.

Celem wynalazku jest opracowanie ekonomicznego i skutecznego sposobu otrzymywania estrów wyższych kwasów tłuszczowych stosowanych m.in. jako biodiesel z wykorzystaniem jako katalizatora di-, tri-, tetra-, penta- lub heksakationowej protycznej cieczy jonowej. Polikationowe protyczne cieczy jonowe otrzymane z użyciem ponadstechiometrycznych ilości kwasu siarkowego, są atrakcyjną alternatywą dla protycznych monokationowych cieczy jonowych otrzymanych z wykorzystaniem monoamin ze względu na prostą metodę syntezy i niższy koszt otrzymywania.

Podczas prac badawczych stwierdzono, że można zwiększyć efektywność syntezy estrów wyższych kwasów tłuszczowych poprzez zastosowanie di-, tri-, tetra-, penta- lub heksakationowej protycznej cieczy jonowej jako katalizatora, zapewniając jednocześnie możliwość łatwego oddzielenia produktu od katalizatora i ponowne użycie katalizatora w procesie.

Sposób otrzymywania estrów wyższych kwasów tłuszczowych polega na tym, że wyższe kwasy tłuszczowe: kwas oleinowy, palmitynowy, stearynowy, laurylowy, linolowy lub mirystynowy poddaje się reakcji z alkoholem alifatycznym C₁-C₉, przy stosunku molowym alkoholu do kwasu wynoszącym od 1:1 do 20:1, w obecności 0,1% do 300% molowych mono-, di-, tri-, tetra-, penta- lub heksakationowej protycznej cieczy jonowej jako katalizatora w stosunku do kwasu siarkowego, otrzymane poprzez zmieszanie aminy z kwasem siarkowym, gdzie stosunek molowy 1 grupy aminowej w cząsteczce aminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:1 do 1:5, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze od 0°C do 150°C, w czasie od 1 minuty do 24 godzin, korzystnie 1 godziny, tak otrzymany ester oddziela się z mieszaniny poreakcyjnej, a nieprzereagowany alkohol i wodę oddestylowuje się z fazy cieczy jonowej, którą ponownie wykorzystuje się w procesie.

Korzystnie w sposobie otrzymywania estrów według wynalazku jako aminę stosuje się monoaminę o wzorze ogólnym NR₁R₂R₃, diaminę o wzorze ogólnym NR₁R₂R₃NR₄R₅, triaminę o wzorze ogólnym NR₁R₂R₃NR₄R₅NR₆R₇, tetraaminę o wzorze ogólnym NR₁R₂R₃NR₄R₅NR₆R₇NR₈R₉, pentaaminę o wzorze ogólnym NR₁R₂R₃NR₄R₅NR₆R₇NR₈R₉NR₁₀R₁₁ lub heksaaminę o wzorze ogólnym NR₁R₂R₃NR₄R₅NR₆R₇NR₈R₉NR₁₀R₁₁NR₁₂R₁₃, gdzie R₁₋₁₃=H, C₁-C₂₀.

Korzystnie w sposobie otrzymywania estrów według wynalazku jako aminę stosuje się 3-(N,N-dimetyloamino)propyloaminę, heksametylenodiaminę dietylotriaminę, bis(heksametyleno)triaminę, trietylotetraaminę, tetraetylenopentaminę, pentaetylenoheksaminę.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość syntezy estrów wyższych kwasów tłuszczowych w niskich temperaturach, przy 100% stopniu konwersji kwasu, uzyskanym w krótkim czasie oraz łatwe wydzielenie produktu poprzez rozdział faz. Produkt końcowy jest czysty, nie wymaga neutralizacji oraz nie jest zanieczyszczony katalizatorem. Wyeliminowana jest konieczność zużycia dużych ilości wody podczas separacji i oczyszczania produktu. Zastosowane do syntezy cieczy jonowe cechuje niski koszt oraz prosta procedura otrzymywania poprzez wkroplenie zasady do kwasu użytego w ilościach stechiometrycznych lub ponadstechiometrycznych. Po oddzieleniu produktu oraz oddestylowaniu nieprzereagowanego alkoholu i wody, protyczną cieczą jonową można ponownie zastosować w procesie.

Przedmiot wynalazku objaśniono przykładami wykonania.

Przykład 1

Metoda syntezy protonowej wodorosiarczanowej cieczy jonowej z kationem bis(heksametyleno)triamonowym

Do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml, wprowadza się 201 g 98% kwasu siarkowego. Następnie mieszając kwas w łaźni lodowej, wkrapla się powoli 49 g (227.5 mmol) bis(heksametyleno)triaminy, przy czym stosunek molowy aminy do kwasu wynosi 1:9. Układ reakcyjny miesza się w czasie 1 h w temperaturze 80°C, do uzyskania homogenicznej ciemnobrązowej mieszaniny, którą następnie suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem 100 Pa w temperaturze 50°C, przez 8 godzin. Ciecz jonową otrzymuje się z wydajnością 98%.

Przykład 2

Metoda syntezy protonowej wodorosiarczanowej cieczy jonowej z kationem 3-(*N,N*-dimetyloamino)propyloamonowym

Do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml, wprowadza się 213 g 98% kwasu siarkowego. Następnie mieszając kwas w łaźni lodowej, wkrapla się powoli 37 g (362.1 mmol) 3-(*N,N*-dimetyloamino)propyloaminę, przy czym stosunek molowy aminy do kwasu wynosi 1:6. Układ reakcyjny miesza się w czasie 1 h w temperaturze 70°C, do uzyskania homogenicznej ciemnobrązowej mieszaniny, którą następnie suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem 100 Pa w temperaturze 50°C, przez 8 godzin. Ciecz jonową otrzymuje się z wydajnością 98%.

Przykład 3

Metoda syntezy oleinianu metylu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g (63.7 mmola) 90% kwasu oleinowego, 16.3 g (509.8 mmola) metanolu oraz 3.5 g (3.2 mmola) wodorosiarczanowej cieczy jonowej opartej o kation bis(heksametyleno)triamonowy, w której stosunek molowy aminy do kwasu wynosi 1:9. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze 60°C, po czym rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej. Oleinian metylu, który stanowi fazę górną, otrzymuje się z 99% wydajnością. Warstwę dolną zawierającą ciecz jonową, przemywa się heksanem, a następnie nieprzereagowany metanol i wodę oddestylowuje się. Oczyszczoną ciecz jonową można użyć ponownie.

Przykład 4

Metoda syntezy palmitynianu metylu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g (77.2 mmola) 99% kwasu palmitynowego, 24.7 g (772.2 mmola) metanolu oraz 4.2 g (3.9 mmola) wodorosiarczanowej cieczy jonowej opartej o kation bis(heksametyleno)triamonowy, w której stosunek molowy aminy do kwasu wynosi 1:9. Całość miesza się w temperaturze 40°C przez 3 godziny, po czym rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej. Palmitynian metylu, który stanowi fazę górną, otrzymuje się z 97% wydajnością. Warstwę dolną zawierającą ciecz jonową, przemywa się heksanem, a następnie nieprzereagowany metanol i wodę oddestylowuje się. Oczyszczoną ciecz jonową można użyć ponownie.

Przykład 5

Metoda syntezy stearynianu etylu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g (66.8 mmola) 95% kwasu stearynowego, 24.6 g (534.3 mmola) etanolu oraz 2.2 g (2.0 mmola) wodorosiarczanowej cieczy jonowej opartej o kation bis(heksametyleno)triamonowy, w której stosunek molowy aminy do kwasu wynosi 1:9. Całość miesza się w temperaturze 60°C przez 1 godzinę, po czym rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej. Stearynian etylu, który stanowi fazę górną, otrzymuje się z 99% wydajnością. Warstwę dolną zawierającą ciecz jonową, przemywa się heksanem, a następnie nieprzereagowany etanol i wodę oddestylowuje się. Oczyszczoną ciecz jonową można użyć ponownie.

Przykład 6

Metoda syntezy laurynianu butylu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g (97.8 mmola) 98% kwasu laurylowego, 58.0 g (782.7 mmola) butanolu oraz 3.4 g (4.9 mmola) wodorosiarczanowej cieczy jonowej opartej o kation 3-(*N,N*-dimetyloamino)propyloamonowy, w której stosunek molowy aminy do kwasu wynosi 1:6. Całość miesza się w temperaturze 60°C przez 1 godzinę, po czym rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej. Laurynian butylu, który stanowi fazę górną, otrzymuje się z 95% wydajnością. Warstwę dolną zawierającą ciecz jonową, przemywa się heksanem, a następnie nieprzereagowany butanol i wodę oddestylowuje się. Oczyszczoną ciecz jonową można użyć ponownie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania estrów wyższych kwasów tłuszczowych, **znamienny tym**, że wyższe kwasy tłuszczowe: kwas oleinowy, palmitynowy, stearynowy, laurylowy, linolowy lub mirystynowy poddaje się reakcji z alkoholem alifatycznym C₁-C₉, przy stosunku molowym alkoholu do kwasu wynoszącym od 1:1 do 20:1, w obecności 0,1% do 300% molowych mono-, di-, tri-,

tetra-, penta- lub heksakationowej protycznej cieczy jonowej jako katalizatora w stosunku do kwasu siarkowego, otrzymane poprzez zmieszanie aminy z kwasem siarkowym, gdzie stosunek molowy 1 grupy aminowej w cząsteczce aminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:1 do 1:5, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze od 0°C do 150°C, w czasie od 1 minuty do 24 godzin, korzystnie 1 godziny, tak otrzymany ester oddziela się z mieszaniny poreakcyjnej, a nieprzereagowany alkohol i wodę oddestylowuje się z fazy cieczy jonowej, którą ponownie wykorzystuje się w procesie.

2. Sposób otrzymywania estrów według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aminę stosuje się monoaminę o wzorze ogólnym $NR_1R_2R_3$, diaminę o wzorze ogólnym $NR_1R_2R_3NR_4R_5$, triaminę o wzorze ogólnym $NR_1R_2R_3NR_4R_5NR_6R_7$, tetraaminę o wzorze ogólnym $NR_1R_2R_3NR_4R_5NR_6R_7NR_8R_9$, pentaaminę o wzorze ogólnym $NR_1R_2R_3NR_4R_5NR_6R_7NR_8R_9NR_{10}R_{11}$ lub heksaaminę o wzorze ogólnym $NR_1R_2R_3NR_4R_5NR_6R_7NR_8R_9NR_{10}R_{11}NR_{12}R_{13}$, gdzie $R_{1-13}=H, C_1-C_{20}$.
3. Sposób otrzymywania estrów według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aminę stosuje się 3-(*N,N*-dimetyloamino)propyloaminę, heksametylenodiaminę, dietylotriaminę, bis(heksametyleno)triaminę, trietylotetraaminę, pentaetylenoheksaminę.