

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243578 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436443**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.22**

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

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.11 WUP 37/2023**

(51) MKP:

**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 CHRÓBOK, Zbrosławice, PL**  
**NATALIA BARTECZKO, Rybnik, PL**  
**ANNA SZELWICKA, Zabrze, PL**  
**JUSTYNA WIĘCŁAWIK, Rudnik Wielki, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania di-, tri-, tetra-, penta- i heksakationowych protycznych cieczy jonowych**

**PL 243578 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania protycznych di-, tri-, tetra-, penta- i heksakationowych cieczy jonowych, stanowiących kwaśne katalizatory dedykowane dla procesów organicznych, w szczególności estryfikacji, przegrupowania Beckmanna czy alkirowania.

Stosowanie konwencjonalnych kwasów ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF lub  $\text{AlCl}_3$ ) często związane jest z takimi problemami jak korozyjność, toksyczność czy generowanie dużej ilości odpadów, co często wynika z trudności wydzielenia katalizatora i jego zawrotem do kolejnego cyklu reakcyjnego, natomiast dodatkowym ograniczeniem może być niewystarczająca rozpuszczalność wielu substratów w ciekłych kwasach.

Protyczne cieczy jonowe otrzymywane na drodze przeniesienia protonu z kwasu Brønsteda do zasady Brønsteda, stanowią atrakcyjną grupę kwaśnych katalizatorów i rozpuszczalników ze względu na prostotę syntezy, niską cenę reagentów oraz możliwość modyfikacji właściwości kwasowych poprzez dobór reagentów w różnych stosunkach molowych. Katalizatory takie w wielu układach reakcyjnych stanowią odrębną fazę, co pozwala na ich łatwe wydzielenie z mieszaniny reakcyjnej i ponowne zastosowanie w kolejnym cyklu reakcyjnym, ograniczając tym samym ilość generowanych w procesie odpadów (Vafaeezadeh, Alinezhad *J. Mol. Liq.* 2016, 218, 95–105). Według oszacowań z 2014 roku koszt wytwarzania wodorosiarczynu imidazoliowego kształtuje się w granicach 2,96–5,88 USD/kg, natomiast wodorosiarczynu trietyloamoniowego 1,24 USD/kg (Chen i inni *Green Chem.* 2014, 16, 3098–3106). Ceny te są porównywalne z cenami wytwarzania powszechnie używanych rozpuszczalników, takich jak aceton czy octan etylu, których cena waha się w granicach 1,30–1,40 USD/kg.

Według najnowszych oszacowań, gdzie oprócz kosztów produkcji protycznych cieczy jonowych uwzględniono koszty związane z ich wpływem na środowisko (związane z procesem wytwarzania, użytkowania i utylizacji), koszt wytworzenia wodorosiarczynu trietyloamoniowego oraz wodorosiarczynu imidazoliowego może być niższy i wynosić 0,78 \$/kg i 1,46 \$/kg (Baaqel i inni *Green Chem.* 2020, 22, 3132–3140), co potwierdza ich potencjał aplikacyjny.

Sposoby otrzymywania protycznych cieczy jonowych są przedmiotem licznych patentów.

Z opisu patentowego WO0016902A1 znany jest sposób otrzymywania protycznych cieczy jonowych na drodze neutralizacji monoamin alifatycznych i aromatycznych kwasami organicznymi i nieorganicznymi, jako kwaśnych rozpuszczalników i katalizatorów dedykowanych dla procesów z katalizą kwasową.

W australijskim opisie patentowym AU2011202949A1 ujawniono sposób otrzymywania protycznych cieczy jonowych z wykorzystaniem pierwszorzędowych, drugorzędowych i trzeciorzędowych monoamin.

Ponadto w literaturze patentowej wymienia się sposoby zastosowania protycznych cieczy jonowych w procesach o znaczeniu przemysłowym m.in. alkirowaniu (US2010331599A1), estryfikacji (CN106939014A) i rozpuszczaniu biomasy (CN105316375A).

W literaturze niepatentowej (Matuszek i inni *Green Chem.*, 2014, 16, 3463–3471) opisano sposoby zwiększania kwasowości protycznych cieczy jonowych z wodorosiarczynowym anionem poprzez stosowanie dwu- lub trzykrotnego nadmiaru kwasu siarkowego w stosunku do aminy.

W polskim opisie patentowym PL231053 przedstawiono syntezę protycznych cieczy jonowych opartych o oligomeryczne aniony o wzorze ogólnym  $2 [X]^+[(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4)_x]^-$ , gdzie  $x = 0, 1, 2$  lub  $3$ , a  $X$  oznacza kation N,N,N-trialkiloamoniowy  $[\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3]^+$ , gdzie  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{C}_1\text{-C}_{20}$ , N-alkilopirolidyniowy  $[\text{RPyr}]^+$ , gdzie  $\text{R} = \text{C}_1\text{-C}_{20}$ , N-alkilimidazoliowy  $[\text{HRIm}]^+$ , gdzie  $\text{R} = \text{C}_1\text{-C}_{20}$ , orto-alkilopirydyniowym  $[\text{Ro-Py}]^+$ , meta-alkilopirydyniowym  $[\text{Rm-Py}]^+$ , para-alkilopirydyniowym  $[\text{Rp-Py}]^+$ , gdzie  $\text{R} = \text{C}_1\text{-C}_{20}$ . Przedstawione kwaśne protyczne cieczy jonowe można stosować w procesie otrzymywania amidów na drodze przegrupowania Beckmanna oraz w procesie otrzymywania estrów kwasu bursztynowego znanego z polskiego opisu patentowego PL234515, kwasu ftalowego i tereftalanowego znanych z polskiego opisu patentowego PL234516 czy kwasu lewulinowego z opisu PL232790.

Ponadto w literaturze patentowej wymienia się sposoby otrzymywania protycznych cieczy jonowych stosowanych do odsiarczania paliw, gdzie stosuje się nadmiar kwasu organicznego bądź nieorganicznego w stosunku do aminy od 1:1 do 9:1 (CN105694945A). Mieszaniny kwasu siarkowego z cieczą jonową o kwasowości Brønsteda są także przedmiotem amerykańskiego patentu US2010331599A1, gdzie kwas siarkowy stanowi co najmniej 50% masowych kompozycji cieczy jonowych o kationie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym, 1-metylo-3-(4-sulfobutylo)imidazoliowym, 1-butylo-3-(3-sulfobutylo)imidazoliowym lub 1-oktylo-3-metyloimidazoliowym.

Podczas prac badawczych nad rozwojem protocznych kwaśnych katalizatorów opartych o nadmiar kwasu siarkowego w stosunku do użytej do ich wytworzenia aminy stwierdzono, że podobne właściwości katalityczne oraz fizyczne do tych obserwowanych dla cieczy opartych o monokation trialkilamoniowy  $[NR_1R_2R_3]^+$ , gdzie  $R_1, R_2, R_3 = C_1-C_{20}$ , N-alkilopirolidyniowy  $[RPy]^+$ , gdzie  $R = C_1-C_{20}$ , alkiimidazoliowy  $[HRIm]^+$ , gdzie  $R = C_1-C_{20}$ , orto-alkilopirydiniowy  $[Ro-Py]^+$ , meta-alkilopirydiniowy  $[Rm-Py]^+$ , para-alkilopirydiniowy  $[Rp-Py]^+$ , gdzie  $R = C_1-C_{20}$  oraz anion siarczanowy o wzorze ogólnym  $[(H_2SO_4)_x]$ , gdzie  $x = 1, 2, 3$  można uzyskać, stosując jako kation protocznej cieczy jonowej aminę posiadającą co najmniej 2 aminowe grupy funkcyjne w strukturze.

Zastosowanie diamin, triamin, tetraamin, pentaamin lub heksaamin alifatycznych bądź aromatycznych i nadmiaru kwasu siarkowego od 1:1 do 5:1 w stosunku do 1 grupy aminowej w cząsteczce aminy do otrzymania protocznych cieczy jonowych, pozwala na zwiększenie udziału kwasu siarkowego w kompozycji protocznej cieczy jonowej w porównaniu do cieczy, gdzie zastosowano monoaminę, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia jej kosztu.

Sposób otrzymywania di-, tri-, tetra-, penta- i heksakationowych protocznych cieczy jonowych polega na tym, że do kwasu siarkowego o stężeniu 30% do 98%, korzystnie 95% do 98% wprowadza się alifatyczną diaminę, triaminę, tetraaminę, pentaaminę lub heksaaminę, przy czym stosunek molowy 1 grupy aminowej do kwasu siarkowego wynosi od 1:1 do 1:5.

Korzystnie całość miesza się w temperaturze od 50°C do 150°C w czasie od 1 do 2 godzin, suszy pod zmniejszonym ciśnieniem, co najmniej 50 mbar, w temperaturze od 20 do 150°C, korzystnie 50°C, w czasie co najmniej 1h, korzystnie 8 godzin.

Korzystnie w sposobie otrzymywania cieczy jonowych według wynalazku jako diaminę stosuje się aminę o wzorze ogólnym  $NR_1R_2R_3NR_4R_5$ , gdzie  $R_{1-5} = H, C_1-C_{20}$ , przy czym stosunek diaminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:2 do 1:10.

Korzystnie w sposobie otrzymywania cieczy jonowych według wynalazku jako triaminę stosuje się aminę o wzorze ogólnym  $NR_1R_2R_3NR_4R_5NR_6R_7$ , gdzie  $R_{1-7} = H, C_1-C_{20}$ , przy czym stosunek triaminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:3 do 1:15.

Korzystnie w sposobie otrzymywania cieczy jonowych według wynalazku jako tetraaminę stosuje się aminę o wzorze ogólnym  $NR_1R_2R_3NR_4R_5NR_6R_7NR_8R_9$ , gdzie  $R_{1-9} = H, C_1-C_{20}$ , przy czym stosunek tetraaminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:4 do 1:20.

Korzystnie w sposobie otrzymywania cieczy jonowych według wynalazku jako pentaaminę stosuje się aminę o wzorze ogólnym  $NR_1R_2R_3NR_4R_5NR_6R_7NR_8R_9NR_{10}R_{11}$ , gdzie  $R_{1-11} = H, C_1-C_{20}$ , przy czym stosunek pentaaminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:5 do 1:25.

Korzystnie w sposobie otrzymywania cieczy jonowych według wynalazku jako heksaaminę stosuje się aminę o wzorze ogólnym  $NR_1R_2R_3NR_4R_5NR_6R_7NR_8R_9NR_{10}R_{11}NR_{12}R_{13}$ , gdzie  $R_{1-13} = H, C_1-C_{20}$ , przy czym stosunek heksaaminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:6 do 1:30.

Korzystnie w sposobie otrzymywania cieczy jonowych według wynalazku jako diaminę stosuje się 3-(N,N-dimetyloamino)propyloaminę, heksametylenodiaminę.

Korzystnie w sposobie otrzymywania cieczy jonowych według wynalazku jako triaminę stosuje się dietylenotriaminę, bis(hexametyleno)triaminę.

Korzystnie w sposobie otrzymywania cieczy jonowych według wynalazku jako tetraaminę stosuje się trietylenotetraaminę.

Korzystnie w sposobie otrzymywania cieczy jonowych według wynalazku jako pentaaminę stosuje się tetraetylenopentaminę.

Korzystnie w sposobie otrzymywania cieczy jonowych według wynalazku jako heksaaminę stosuje się pentaetylenoheksaminę.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest niski koszt i prosta procedura otrzymywania kwaśnych katalizatorów na bazie kwasu siarkowego i di-, tri-, tetra-, penta- lub heksaaminy, które w wybranych układach reakcyjnych można stosować jako odrębną fazę reakcyjną. Protoczne cieczy jonowe, do których wytworzenia stosuje się kwas siarkowy w różnych ilościach stechiometrycznych, będące przedmiotem wynalazku stanowią atrakcyjną alternatywę dla tradycyjnie stosowanych kwasów Brønsteda, które najczęściej ulegają rozpuszczeniu w układzie reakcyjnym, co uniemożliwia ich łatwe wydzielenie z mieszaniny reakcyjnej i ponowne zastosowanie w procesie. Kwasowość, lepkość i gęstość opisanych w wynalazku cieczy jonowych można modyfikować poprzez udział kwasu siarkowego w cieczy jonowej.

Przedmiot wynalazku objaśniono przykładami wykonania.

### Przykład 1

Do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml, wprowadza się 167,72 g 98% kwasu siarkowego. Następnie mieszając kwas w łaźni lodowej, powoli wkrapla się 85,62 g 3-(N,N-dimetyloamino)propyloaminy, przy czym stosunek molowy amina: kwas wynosi 1:2. Układ reakcyjny miesza się w czasie 1h w temperaturze 60°C do uzyskania homogenicznej jasnobrązowej mieszaniny, którą następnie suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem 100 Pa w temperaturze 50°C, przez 8 godzin. Otrzymana ciecz jonowa posiada lepkość kinematyczną równą 11040 mm<sup>2</sup>/s i gęstość równą 1,50 kg/m<sup>3</sup> w temperaturze 25°C.

### Przykład 2

Do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml, wprowadza się 186,74 g 98% kwasu siarkowego. Następnie mieszając kwas w łaźni lodowej, powoli wkrapla się 66,98 g bis(heksametyleno)triaminy, przy czym stosunek molowy amina: kwas wynosi 1:6. Układ reakcyjny miesza się w czasie 1h 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. Otrzymana ciecz jonowa posiada lepkość kinematyczną równą 688,48 mm<sup>2</sup>/s i gęstość równą 1,55 kg/m<sup>3</sup> w temperaturze 25°C.

### Przykład 3

Do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml, wprowadza się 228,32 g 98% kwasu siarkowego. Następnie mieszając kwas w łaźni lodowej, powoli wkrapla się 26,16 g dietylotriaminy, przy czym stosunek molowy amina: kwas wynosi 1:9. Układ reakcyjny miesza się w czasie 1h w temperaturze 80°C, do uzyskania homogenicznej bezbarwnej mieszaniny, którą następnie suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem 100 Pa w temperaturze 50°C, przez 8 godzin. Otrzymana ciecz jonowa posiada lepkość kinematyczną równą 112,17 mm<sup>2</sup>/s i gęstość równą 1,84 kg/m<sup>3</sup> w temperaturze 25°C.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania di-, tri-, tetra-, penta i heksakationowych protycznych cieczy jonowych, **znamienny tym**, że do kwasu siarkowego o stężeniu 30% do 98%, korzystnie 95% do 98% wprowadza się alifatyczną diaminę, triaminę, tetraaminę, pentaaminę lub heksaaminę, przy czym stosunek molowy 1 grupy aminowej do kwasu siarkowego wynosi od 1:1 do 1:5, całość miesza się w temperaturze od 50°C do 150°C.
2. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że całość miesza się w czasie od 1 do 2 godzin, suszy pod zmniejszonym ciśnieniem, co najmniej 50 mbar, w temperaturze od 20°C do 150°C, korzystnie 50°C, w czasie co najmniej 1h, korzystnie 8 godzin.
3. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako diaminę stosuje się aminę o wzorze ogólnym NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, gdzie R<sub>1-5</sub> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, przy czym stosunek diaminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:2 do 1:10.
4. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako triaminę stosuje się aminę o wzorze ogólnym NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, gdzie R<sub>1-7</sub> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, przy czym stosunek triaminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:3 do 1:15.
5. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako tetraaminę stosuje się aminę o wzorze ogólnym NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, gdzie R<sub>1-9</sub> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, przy czym stosunek tetraaminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:4 do 1:20.
6. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pentaaminę stosuje się aminę o wzorze ogólnym NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>, gdzie R<sub>1-11</sub> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, przy czym stosunek pentaaminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:5 do 1:25.
7. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako heksaaminę stosuje się aminę o wzorze ogólnym NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, gdzie R<sub>1-13</sub> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, przy czym stosunek heksaaminy do kwasu siarkowego wynosi od 1:6 do 1:30.
8. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako diaminę stosuje się 3-(N,N-dimetyloamino)propyloaminę, heksametylenodiaminę.
9. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako triaminę stosuje się dietylotriaminę, bis(heksametyleno)triaminę.

10. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako tetraaminę stosuje się trietylenotetraaminę.
11. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pentaaminę stosuje się tetraetylenopentaminę.
12. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako heksaaminę stosuje się pentaetylenohexaminę.