



(21) Numer zgłoszenia: **363197**

(22) Data zgłoszenia: **29.10.2003**

(51) Int.Cl.

**C07C 68/06 (2006.01)**

**C07C 69/96 (2006.01)**

**C07D 317/36 (2006.01)**

(54)

**Sposób wytwarzania węglanu gliceryny**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**02.05.2005 BUP 09/05**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.03.2008 WUP 03/08**

(73) Uprawniony z patentu:

**Politechnika Warszawska, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Gabriel Rokicki, Warszawa, PL**

**Paweł Parzuchowski, Warszawa, PL**

**Paweł Rakoczy, Radom, PL**

**Dominik Maciejewski, Cieśle, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Grażyna Padee**

(57) Sposób wytwarzania węglanu gliceryny z węglanu dimetylu lub dietylu i gliceryny użytych w stosunku molowym od 3:1 do 1,1:1 polegający na reakcji wymiany estrowej w obecności węglanu metalu alkalicznego jako katalizatora, **znamienny tym**, że reakcję na pierwszym etapie prowadzi się w temperaturze od 25 do 80°C pod chłodnicą zwrotną, bez odprowadzania metanolu lub etanolu, a następnie oddestylowuje się alkohol oraz nieprzereagowany węglan dimetylu lub dietylu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze poniżej 40°C i przepuszcza się otrzymany produkt przez kolumnę wypełnioną kationitem w celu usunięcia katalizatora.

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania węglanu gliceryny (4-hydroksymetylo-1,3-dioksolan-2-on) z gliceryny i węglanu dimetylu lub dietylu na drodze wymiany estrowej prowadzonej w łagodnych warunkach.

Węglan gliceryny jest związkiem potencjalnie dwufunkcyjnym mogącym znaleźć zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, farb i lakierów, do stabilizowania polimerów, wytwarzania poliwęglanów oraz jako półprodukt w wielu procesach estryfikacji, transestryfikacji i reakcji z aminami. Węglan gliceryny znalazł również zastosowanie w procesie wytwarzania glicydolu poprzez dekarboksylację pierścienia 1,3-dioksolan-2-onowego. Nie jest on jednak jak dotychczas wytwarzany na skalę przemysłową.

Znanych jest kilka metod wytwarzania węglanu gliceryny. Jedną z nich jest synteza znana z amerykańskiego opisu patentowego nr US 2 915 529 polegająca na transestryfikacji węglanu dietylu gliceryną prowadzonej w temperaturze 80-140°C. Reakcję prowadzi się w środowisku alkalicznym, w obecności katalizatorów takich jak węglany lub wodorotlenki metali alkalicznych. W metodzie tej konieczna jest destylacja surowego produktu pod zmniejszonym ciśnieniem, a pomimo to końcowy produkt zanieczyszczony jest nieprzereagowaną gliceryną lub jej dimerami.

Inną drogą wytwarzania węglanu gliceryny, znaną z opisów patentowych US 2 915 529, JP 06329663 i CA 611033 jest reakcja gliceryny z węglanem etylenu prowadzona w temperaturze 125°C z odprowadzaniem glikolu etylenowego jako produktu ubocznego. Produkt wymaga również oczyszczania poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Inną metodą syntezy węglanu gliceryny, znaną z amerykańskiego opisu patentowego US 6 025 504 jest reakcja gliceryny z mocznikiem w obecności kwasów Lewisa. Wadą metody jest stosunkowo mała wydajność reakcji nie przekraczająca 75% oraz tworzenie się amoniaku jako produktu ubocznego.

Węglan gliceryny tworzy się też w reakcji epichlorohydryny z kwaśnym węglanem potasowym prowadzonej w obecności eteru koronowego 18-korona-6, co opisane zostało w artykule „Cyclic Carbonates Obtained by Reactions of Alkali Metal Carbonates with Epichlorohydrin” w Bull. Chem. Soc. Jpn, **57**, 1662 (1984). Uciążliwością tej metody jest powstawanie w ilości stechiometrycznej KCl, jako produktu ubocznego.

Do wytwarzania węglanu gliceryny można również użyć glicydolu prowadząc jego reakcję z CO<sub>2</sub> w obecności soli amoniowej lub KI z eterem koronowym 18-korona-6 w temperaturze powyżej 100°C i pod ciśnieniem powyżej 8 atm. Proces ten znany jest z artykułu: „Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Oxiranes” w Monatsh. Chemie **115**, 205 (1984). Wadą takiego sposobu wytwarzania węglanu gliceryny jest wysoka cena glicydolu oraz konieczność prowadzenia reakcji w aparaturze ciśnieniowej.

Powyżej wymienionych wad nie posiada metoda wytwarzania węglanu gliceryny będąca przedmiotem wynalazku.

Sposób wytwarzania węglanu gliceryny według wynalazku polega na reakcji transestryfikacji węglanu dimetylu lub dietylu gliceryną użytych w stosunku molowym od 1,1:1 do 3:1 prowadzonej w łagodnych warunkach w temperaturze 25-80°C przez 5 do 120 h pod chłodnicą zwrotną bez odprowadzania metanolu lub etanolu w obecności katalizatora wymiany estrowej takiego jak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>. W drugim etapie oddestylowuje się metanol lub etanol oraz nadmiarowy węglan dialkylu w temperaturze poniżej 40°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Katalizator usuwa się przepuszczając roztwór węglanu gliceryny, korzystnie w THF, przez kolumnę wypełnioną kationitem.

Otrzymany w ten sposób węglan gliceryny z wydajnością dochodząca do 100% nie wymaga oczyszczania przez destylację.

Sposób według wynalazku, dzięki prowadzeniu reakcji transestryfikacji w relatywnie niskiej temperaturze i w obecności nieodprowadzanego metanolu lub etanolu ogranicza przebieg reakcji tworzenia się dimerów i wyższych oligomerów gliceryny i tym samym nie jest konieczne oczyszczanie tak otrzymanego węglanu gliceryny od wyżej wrzących zanieczyszczeń poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Do syntezy węglanu gliceryny można stosować glicerynę zawierającą do 5% wag. wody.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach stosowania.

**P r z y k ł a d 1.** W reaktorze pojemności 50 cm<sup>3</sup> zaopatrzonym w mieszadło, płaszcz grzejny, chłodnicę zwrotną i termometr umieszczono 10 części wagowych gliceryny (2,5% zawartości wody), 29,4 części wagowych węglanu dimetylu oraz 0,375 części wagowych węglanu potasu jako katalizator. Całość ogrzewano przez 3,5 godziny w temperaturze 75°C pod chłodnicą zwrotną. Następnie

powstały metanol oraz nadmiar węglań dimetylu oddestylowano w temperaturze nie przekraczającej 4°C stopniowo obniżając ciśnienie do 0,5 mmHg. Produkt rozpuszczono w 10 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu i przepuszczono przez kolumnę wypełnioną kationitem Amberlyst<sup>®</sup>15, a następnie oddestylowano pod obniżonym ciśnieniem rozpuszczalnik. Otrzymano 12,6 części wagowych 4-hydroksymetylo-1,3-dioxolan-2-onu. (wydajność 98%). W widmie <sup>1</sup>H NMR produktu nie obserwowano sygnałów charakterystycznych dla nieprzereagowanej gliceryny i pochodnych dimeru gliceryny.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 5,27(t, 1H), 4,79(m, 1H), 4,49(dd, 1H), 4,29(dd, 1H), 3,67(ddd, 1H), 3,51(ddd, 1H).

**P r z y k ł a d 2.** Węglan gliceryny otrzymywano analogicznie jak przykładzie 1, z tym, że użyto do reakcji 0,288 części wagowych węglań sodu, a proces prowadzono przez 5 godzin w temperaturze 50°C. Wydajność 11,8 części wagowych (92%).

**P r z y k ł a d 3.** Węglan gliceryny otrzymywano analogicznie jak przykładzie 1, z tym, że użyto do reakcji 19,6 części wagowych węglań dimetylu oraz 0,201 części wagowych węglań litu. Proces prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 60°C.

Wydajność 12,2 części wagowych (95%).

**P r z y k ł a d 4.** Węglan gliceryny otrzymywano analogicznie jak przykładzie 1, z tym, że użyto do reakcji 14,7 części wagowych węglań dimetylu oraz 0,228 części wagowych wodorowęglanu sodu. Proces prowadzono przez 3,5 godziny w temperaturze 70°C.

Wydajność 11,8 części wagowych (92%).

**P r z y k ł a d 5.** Węglan gliceryny otrzymywano analogicznie jak przykładzie 1, z tym, że użyto do reakcji 14,7 części wagowych węglań dimetylu oraz 0,272 części wagowych wodorowęglanu potasu. Proces prowadzono przez 3,5 godziny w temperaturze 70°C.

Wydajność 12,3 części wagowych (96%).

**P r z y k ł a d 6.** Węglan gliceryny otrzymywano analogicznie jak przykładzie 1, z tym, że proces prowadzono przez 120 godzin w temperaturze 25°C.

Wydajność 10,3 części wagowych (80%).

**P r z y k ł a d 7.** Węglan gliceryny otrzymywano analogicznie jak przykładzie 1, z tym, że użyto do reakcji 38,5 części wagowych węglań dietylu, a proces prowadzono przez 3,5 godziny w temperaturze 80°C.

Wydajność 12,6 części wagowych (98%).

**P r z y k ł a d 8.** Węglan gliceryny otrzymywano analogicznie jak przykładzie 1, z tym, że użyto do reakcji 38,5 części wagowych węglań dietylu oraz 0,272 części wagowych wodorowęglanu potasu. Proces prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 80°C.

Wydajność 12,4 części wagowych (97%).

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania węglań gliceryny z węglań dimetylu lub dietylu i gliceryny użytych w stosunku molowym od 3:1 do 1,1:1 polegający na reakcji wymiany estrowej w obecności węglań metalu alkalicznego jako katalizatora, **znamienny tym**, że reakcję na pierwszym etapie prowadzi się w temperaturze od 25 do 80°C pod chłodnicą zwrotną, bez odprowadzania metanolu lub etanolu, a następnie oddestylowuje się alkohol oraz nieprzereagowany węglan dimetylu lub dietylu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze poniżej 40°C i przepuszcza się otrzymany produkt przez kolumnę wypełnioną kationitem w celu usunięcia katalizatora.

