

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 247381 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444514**

(22) Data zgłoszenia: **2023.04.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.10.21 BUP 43/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.23 WUP 25/2025**

(51) MKP:

**C07C 67/03** (2006.01)

**B01J 31/02** (2006.01)

**B01J 31/26** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:  
**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:  
**ANNA CHROBOK, Zbroslawice, PL**  
**PIOTR LATOS, Gliwice, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Justyna Duda, Gliwice, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania estrów kwasów karboksylowych w reakcji transestryfikacji**

**PL 247381 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania estrów kwasów karboksylowych w reakcji transestryfikacji.

Głęboko eutektyczne rozpuszczalniki (DES) to grupa związków należąca do cieczy jonowych są kombinacjami akceptorów wiązań donorowych (HBA) oraz donorów wiązań wodorowych (HBD), DESy charakteryzują się znacznym spadkiem temperatury topnienia w porównaniu do temperatury topnienia czystych składników, z których są zbudowane tworząc trwałą mieszaninę eutektyczną. Posiadają one wiele zalet, dzięki którym mogą znaleźć szerokie zastosowanie w katalizie. Posiadają szeroki zakres temperatur, w którym zachowują postać cieczy, charakteryzują się znikomą prężnością par, niepalnością oraz posiadają zdolność do rozpuszczania szerokiej gamy związków organicznych bądź nieorganicznych.

Z literatury niepatentowej znane jest otrzymywanie hybryd na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali m.in. tlenku cynku, tlenku miedzi(I) lub tlenku niklu [A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, K.J. McKenzie, S.U. Obi, Chem. ting. Data, 2006, 51, 1280–1282; A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, P. Shikotra, Inorg. Chem., 2005, 44, 6497–6499.]. Niemniej jednak zastosowanie tych układów w katalizie jest całkowicie nowatorskie.

Dotychczas zostało opisane w literaturze wyłącznie jedno wykorzystanie katalityczne hybrydy na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenku metalu [S.M. Shuwa, R.S. Al-Hajri, B.Y. Jibril, Y.M. Al-Waheibi, Ind. Eng. Chem. Res., 2015,04(14), 3589–3601.]. W procesie wykorzystano strukturę cieczy jonowej na bazie chlorku choliny i mocznika oraz tlenek molibdenu(VI), układ ten był wykorzystany jako katalizator w procesie hydrokrakingu ciężkich olejów pozyskiwanych w procesie rektyfikacji ropy naftowej, powodując zwiększenie udziału węglowodorów nasyconych i obniżenie ilości siarki.

Jednakże w literaturze patentowej brak doniesień dotyczących zastosowania hybryd na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali jako katalizatorów procesów chemicznych.

Otrzymywane w literaturze hybrydy na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali wykorzystywane są w głównej mierze w procesach elektrochemicznych oraz w celu oczyszczania opisanych wyżej tlenków metali z ich rud lub mieszanin.

Stwierdzono nieoczekiwanie podczas prowadzonych prac badawczych, że zastosowanie cieczy jonowych na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali tj. tlenku cynku, tlenku miedzi(I) oraz tlenku niklu posiadają wysoką aktywność katalityczną w procesach transestryfikacji estrów tj. tereftalanu dimetylu, bursztynianu dimetylu, adypinianu dimetylu, mleczanie metylu czy trioleinianie gliceryny alkoholami tj. etanolem, butanolem czy 2-etyloheksanolem. Ponadto, zaobserwowano brak mieszania się otrzymanego estru z cieczą jonową upraszczając tym samym proces separacji produktu po procesie.

Istotą rozwiązania jest sposób otrzymywania estrów kwasów karboksylowych w reakcji transestryfikacji z udziałem katalizatorów na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali charakteryzujący się tym, że do chlorku choliny oraz mocznika w stosunku molowym 2:1 lub chlorku choliny oraz gliceryny w stosunku molowym 2:1 lub chlorku choliny oraz glikolu etylenowego w stosunku molowym 2:1, których synteza jest prowadzona od 60 minut do 180 minut w temperaturze od 40°C do 80°C wprowadza się w ilościach 0,1% do 1,0% masowych tlenek metalu, całość miesza w czasie od 60 minut do 240 minut, proces prowadzi się w temperaturze od 80°C do 130°C, otrzymaną hybrydę na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 0,01 mbar do 1,00 mbar, w czasie 4 h do 24 h, następnie otrzymaną hybrydę dodaje się do estru, która to hybryda stanowi 25–500% masowych estru, mieszaninę umieszcza się na mieszadle magnetycznym w temperaturze od 60 do 140°C, po czym dodaje się alkohol, który stanowi od 6 do 16-krotnego nadmiaru molowego w stosunku do estru, następnie całość miesza się od 4 do 72 godzin i w temp. 80–130°C, po czym rozdziela się mieszaninę poreakcyjną, czyli górną fazę odparowuje się na linii Schlenka w temperaturze od pokojowej do 120°C pod ciśnieniem 1,00–0,10 mbara przez 12–48 godziny otrzymując produkty tj. tereftalanu dibutyli, bursztynian bis(2-etyloheksylu), adypinian bis(2-etyloheksylu), mleczan etylu, oleinian metylu lub bursztynian dibutyli.

Jako tlenek metalu stosuje się tlenek cynku lub miedzi(I) lub niklu.

Jako ester stosuje się tereftalan dimetylu, bursztynian dimetylu, adypinian dimetylu, mleczan metylu lub trioleinian gliceryny. Jako alkohol stosuje się korzystnie n-butanol;

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość otrzymania aktywnych katalizatorów reakcji transestryfikacji na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali. Dodatkowo rozwiązanie to daje możliwość jednoczesnego uzyskania produktu z wysoką czystością oraz uproszczenia procesu izolowania produktu ze względu na brak rozpuszczalności otrzymanego estru w fazie cieczy jonowej.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

#### Przykład 1

#### **Metoda syntezy hybrydy chlorku choliny i mocznika z rozpuszczonym tlenkiem cynku oraz jej wykorzystanie w procesie transestryfikacji tereftalanu dimetylu n-butanolem**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> wprowadza się 13,69 g chlorku choliny oraz 12,02 g mocznika w stosunku molowym 2:1. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 60 minut w temperaturze 80°C, po czym do otrzymanego głęboko eutektycznego rozpuszczalnika wprowadza się 0,26 g (1,0% masowych) tlenku cynku. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 60 minut w temperaturze 130°C po czym otrzymaną hybrydę na bazie DES i tlenku metalu suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 1,00 mbara przez 24 godziny otrzymując 25,97 g hybrydy chlorku choliny i mocznika z rozpuszczonym tlenkiem cynku. Otrzymaną hybrydę dodano do 103,88 g tereftalanu dimetylu, która stanowiła 25% masowych estru, mieszaninę umieszczono na mieszadle magnetycznym w temperaturze 100°C, po czym dodano 237,9 g n-butanolu, który stanowił 6-krotny nadmiar molowy w stosunku do estru, następnie całość mieszano 4 godziny. Po tym czasie rozdziela się mieszaninę poreakcyjną. Górną fazę odparowywano na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 1,00 mbara przez 24 godziny otrzymując 147,4 g tereftalanu dibutyli z 99% wydajnością.

#### Przykład 2

#### **Metoda syntezy hybrydy chlorku choliny i mocznika z rozpuszczonym tlenkiem cynku oraz jej wykorzystanie w procesie transestryfikacji bursztynianu dimetylu 2-etyloheksanolem**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> wprowadza się 13,69 g chlorku choliny oraz 12,02 g mocznika w stosunku molowym 2:1. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 180 minut w temperaturze 40°C, po czym do otrzymanego głęboko eutektycznego rozpuszczalnika wprowadza się 0,03 g (0,1% masowych) tlenku cynku. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 240 minut w temperaturze 80°C po czym otrzymaną hybrydę na bazie DES i tlenku metalu suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 0,01 mbara przez 4 godziny otrzymując 25,74 g hybrydy chlorku choliny i mocznika z rozpuszczonym tlenkiem cynku. Otrzymaną hybrydę dodano do 25,74 g bursztynianu dimetylu, która stanowiła 100% masowych estru, mieszaninę umieszczono na mieszadle magnetycznym w temperaturze 140°C, po czym dodano 183,5 g 2-etyloheksanolu, który stanowił 8-krotny nadmiar molowy w stosunku do estru, następnie całość mieszano 12 godziny. Po tym czasie rozdziela się mieszaninę poreakcyjną. Górną fazę odparowywano na linii Schlenka w temperaturze 40°C pod ciśnieniem 0,50 mbara przez 12 godziny otrzymując 59,1 g bursztynianu bis(2-etyloheksylu) z 98% wydajnością.

#### Przykład 3

#### **Metoda syntezy hybrydy chlorku choliny i glikolu etylenowego z rozpuszczonym tlenkiem miedzi(I) oraz jej wykorzystanie w procesie transestryfikacji adypinianu dimetylu 2-etyloheksanolem**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> wprowadza się 13,69 g chlorku choliny oraz 12,41 g glikolu etylenowego w stosunku molowym 2:1. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 60 minut w temperaturze 80°C, po czym do otrzymanego głęboko eutektycznego rozpuszczalnika wprowadza się 0,26 g (1,0% masowych) tlenku miedzi(I). Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 60 minut w temperaturze 130°C po czym otrzymaną hybrydę na bazie DES i tlenku metalu suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 1,00 mbara przez 24 godziny otrzymując 26,36 g hybrydy chlorku choliny i glikolu etylenowego z rozpuszczonym tlenkiem miedzi(I). Otrzymaną hybrydę dodano do 13,18 g adypinianu dimetylu, która stanowiła 200% masowych estru, mieszaninę umieszczono na mieszadle magnetycznym w temperaturze 130°C, po czym dodano 98,53 g 2-etyloheksanolu, który stanowił 10-krotny nadmiar molowy w stosunku do estru, następnie całość mieszano 18 godziny. Po tym czasie rozdziela się mieszaninę poreakcyjną. Górną fazę odparowywano na linii Schlenka w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 0,20 mbara przez 24 godziny otrzymując 27,8 g adypinianu bis(2-etyloheksylu) z 99% wydajnością.

#### Przykład 4

##### **Metoda syntezy hybrydy chlorku choliny i glikolu etylenowego z rozpuszczonym tlenkiem miedzi(I) oraz jej wykorzystanie w procesie transestryfikacji mleczenie metylu etanolem**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> wprowadza się 13,69 g chlorku choliny oraz 12,41 g glikolu etylenowego w stosunku molowym 2:1. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 180 minut w temperaturze 40°C, po czym do otrzymanego głęboko eutektycznego rozpuszczalnika wprowadza się 0,03 g (0,1% masowych) tlenku miedzi(I). Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 240 minut w temperaturze 80°C po czym otrzymaną hybrydę na bazie DES i tlenku metalu suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 0,01 mbara przez 4 godziny otrzymując 26,13 g hybrydy chlorku choliny i glikolu etylenowego z rozpuszczonym tlenkiem miedzi(I). Otrzymaną hybrydę dodano do 8,71 g mleczanu metylu, która stanowiła 300% masowych estru, mieszaninę umieszczono na mieszadle magnetycznym w temperaturze 80°C, po czym dodano 46,25 g etanolu, który stanowił 12-krotny nadmiar molowy w stosunku do estru, następnie całość mieszano 24 godziny. Po tym czasie rozdziela się mieszaninę poreakcyjną. Górną fazę odparowywano na linii Schlenka w temperaturze 80°C pod ciśnieniem 0,10 mbara przez 48 godzin otrzymując 9,6 g mleczanu etylu z 97% wydajnością.

#### Przykład 5

##### **Metoda syntezy hybrydy chlorku choliny i gliceryny z rozpuszczonym tlenkiem niklu oraz jej wykorzystanie w procesie transestryfikacji trioleinianie gliceryny metanolem**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> wprowadza się 13,69 g chlorku choliny oraz 18,42 g gliceryny w stosunku molowym 2:1. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 60 minut w temperaturze 80°C, po czym do otrzymanego głęboko eutektycznego rozpuszczalnika wprowadza się 0,32 g (1,0% masowych) tlenku niklu. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 60 minut w temperaturze 130°C po czym otrzymaną hybrydę na bazie DES i tlenku metalu suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 1,00 mbara przez 24 godziny otrzymując 32,43 g hybrydy chlorku choliny i gliceryny z rozpuszczonym tlenkiem niklu. Otrzymaną hybrydę dodano do 8,11 g trioleinianu gliceryny, która stanowiła 400% masowych estru, mieszaninę umieszczono na mieszadle magnetycznym w temperaturze 60°C, po czym dodano 4,11 g metanolu, który stanowił 14-krotny nadmiar molowy w stosunku do estru, następnie całość mieszano 48 godziny. Po tym czasie rozdziela się mieszaninę poreakcyjną. Górną fazę odparowywano na linii Schlenka w temperaturze 100°C pod ciśnieniem 0,10 mbara przez 48 godzin otrzymując 2,7 g oleinianu metylu z 98% wydajnością.

#### Przykład 6

##### **Metoda syntezy hybrydy chlorku choliny i gliceryny z rozpuszczonym tlenkiem niklu oraz jej wykorzystanie w procesie transestryfikacji bursztynianu dimetylu n-butanolem**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> wprowadza się 13,69 g chlorku choliny oraz 18,42 g gliceryny w stosunku molowym 2:1. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 180 minut w temperaturze 40°C, po czym do otrzymanego głęboko eutektycznego rozpuszczalnika wprowadza się 0,03 g (0,1% masowych) tlenku niklu. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 240 minut w temperaturze 80°C po czym otrzymaną hybrydę na bazie DES i tlenku metalu suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 0,01 mbara przez 4 godziny otrzymując 32,11 g hybrydy chlorku choliny i gliceryny z rozpuszczonym tlenkiem niklu. Otrzymaną hybrydę dodano do 6,42 g bursztynianu dimetylu, która stanowiła 500% masowych estru, mieszaninę umieszczono na mieszadle magnetycznym w temperaturze 120°C, po czym dodano 52,10 g butanolu, który stanowił 16-krotny nadmiar molowy w stosunku do estru, następnie całość mieszano 72 godziny. Po tym czasie rozdziela się mieszaninę poreakcyjną. Górną fazę odparowywano na linii Schlenka w temperaturze 120°C pod ciśnieniem 0,10 mbara przez 48 godzin otrzymując 10,0 g bursztynianu dibutyli z 99% wydajnością.

## **Zastrzeżenia patentowe**

1. Sposób otrzymywania estrów kwasów karboksylowych w reakcji transestryfikacji z udziałem katalizatorów na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali **znamienny tym**, że do chlorku choliny oraz mocznika w stosunku molowym 2:1 lub chlorku choliny oraz

gliceryny w stosunku molowym 2:1 lub chlorku choliny oraz glikolu etylenowego w stosunku molowym 2:1, których synteza jest prowadzona od 60 minut do 180 minut w temperaturze od 40°C do 80°C wprowadza się w ilościach 0,1% do 1,0% masowych tlenek metalu, całość miesza w czasie od 60 minut do 240 minut, proces prowadzi się w temperaturze od 80°C do 130°C, otrzymaną hybrydę na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 0,01 mbar do 1,00 mbar, w czasie 4 h do 24 h, następnie otrzymaną hybrydę dodaje się do estru, która to hybryda stanowi 25–500% masowych estru, mieszaninę umieszcza się na mieszadle magnetycznym w temperaturze od 60 do 140°C, po czym dodaje się alkohol, który stanowi od 6 do 16-krotnego nadmiaru molowego w stosunku do estru, następnie całość miesza się od 4 do 72 godzin i w temp. 80–130°C, po czym rozdziela się mieszaninę poreakcyjną, czyli górną fazę odparowuje się na linii Schlenka w temperaturze od pokojowej do 120°C pod ciśnieniem 1,00–0,10 mbara przez 12–48 godzin otrzymując produkty tj. tereftalanu dibutyli, bursztynian bis(2-etyloheksylu), adypinian bis(2-etyloheksylu), mlecza etylu, oleinian metylu lub bursztynian dibutyli.

2. Sposób otrzymywania estrów kwasów karboksylowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako tlenek metalu stosuje się tlenek cynku lub miedzi(I) lub niklu.
3. Sposób otrzymywania estrów kwasów karboksylowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ester stosuje się tereftalan dimetylu, bursztynian dimetylu, adypinian dimetylu, mlecza metylu lub triolemian gliceryny.
4. Sposób otrzymywania estrów kwasów karboksylowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się korzystnie n-butanol.