



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 26.06.76 (P. 190760)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 16.01.78

Opis patentowy opublikowano: 16.07.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polski Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.<sup>2</sup> C07D 301/16

Twórcy wynalazku: Krystyna Płochocka, Jan Skarzyński, Józef  
Życzynski, Zdzisław Ozimkiewicz

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa  
(Polska)

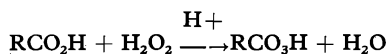
**Sposób otrzymywania pochodnych epoksydowych estrów  
nienasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych metodą  
ciągłą przeciwprądową**

1  
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych epoksydowych estrów nienasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych metodą ciągłą przeciwprądową, stosowanych jako zmiękczacze — stabilizatory polichlorku winylu, kopolimerów chloru winylu, innych tworzyw sztucznych oraz kauczuków.

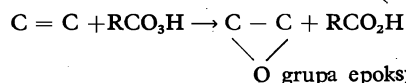
Estry epoksydowych alifatycznych kwasów karboksylowych a szczególnie epoksydowane naturalne oleje roślinne, zwane popularnie zmiękczacami epoksydowymi, są obecnie otrzymywane na skalę przemysłową najczęściej metodą epoksydowania nadkwasem karboksylowym wytwarzanym in-situ, to jest w mieszaninie reakcyjnej, na drodze utleniania alifatycznego kwasu karboksylowego nadtlenkiem wodoru w obecności katalizatora kwaśnego, metodą periodyczną.

W omawianym układzie reakcyjnym zachodzą następujące reakcje:

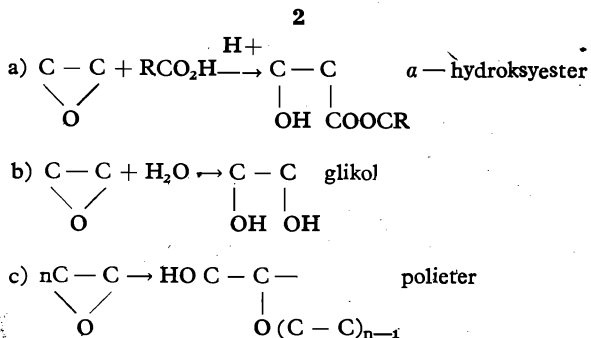
1. Wytwarzanie nadkwasu karboksylowego z kwasu karboksylowego i nadtlenku wodoru, wobec katalizatora kwaśnego.



2. Epoksydowanie wiązania C = C estru nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego nadkwasem karboksylowym



3. Reakcje uboczne prowadzące do rozkładu grup epoksydowych, katalizowane przez katalizatory kwaśne



W typowym przypadku do mieszalnika okresowego wprowadza się ester nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego (np. olej sojowy), kwas karboksylowy (np. kwas octowy lub mrówkowy) i katalizator (np. kwas siarkowy lub fosforowy, kwaśny wymiennik jonowy itp.), ogrzewa się do temperatury reakcji (np. 50—60°) i dozuje się stopniowo wodny roztwór nadtlenku wodoru o stężeniu 30—70% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ciepło reakcji epoksydowania (ok. 59 kkal/mval C = C) odbiera się przez intensywne chłodzenie. Pod koniec reakcji, dla uzyskania pożądanej szybkości reakcji, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury o 10—20° wyższej niż temperatura początkowa. Mieszaninę poreakcyjną rozdziela się, kierując fazę wodną do regeneracji kwasu karboksylowego, a fazę organiczną do neutralizacji pozostałych w niej substancji kwaśnych i oddestylowania substancji łatwopalnych.

W praktyce przemysłowej stosuje się najczęściej 0,4 — 0,6 mola kwasu karboksylowego i 1,0 — 1,3 mola nad-

tlenku wodoru na 1 gram równoważnik wiązań podwójnych epoksydowanego związku. W przypadku użycia  $H_2SO_4$  lub  $H_3PO_4$  jako katalizatora stosuje się zwykle 0,5 — 3% kwasu mineralnego w stosunku do masy epoksydowanego związku. Reakcję prowadzi się w temperaturze 20—100°C, zwykle 50—70°.

W niektórych wariantach opisanej typowej metody dodaje się obojętny rozpuszczalnik organiczny, np. heksan, benzen itp. stosuje się specjalny sposób dozowania surowców np. dodawanie katalizatora kwaśnego wspólnie lub równoległe z roztworem  $H_2O_2$  i inne odmiany.

Opisana wyżej, stosowana powszechnie w praktyce metoda periodyczna nastęrcza szereg trudności, do których należą stosunkowo długi czas reakcji wynikający z równoległego zużywania się głównych reagentów tj. estru nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego i  $H_2O_2$ , nierównomierne wydzielanie się ciepła, co utrudnia utrzymanie założonej temperatury i, co najważniejsze, trudność w uzyskaniu produktu zawierającego równocześnie małe stężenie nieprzereagowanych wiązań podwójnych i duże stężenie grup epoksydowych.

Ten ostatni problem można ująć w postaci dwóch wskaźników: wydajności utleniania  $W = \frac{LJ_p - LJ_k}{LJ_p}$

i selektywności utleniania  $S = \frac{GE_k}{GE_t \cdot W}$

gdzie  $LJ_k$  — liczba jodowa końcowa produktu,  $LJ_p$  — liczba jodowa początkowa utlenionego surowca ( $LJ_p - \frac{gJ_2}{100g}$  charak-

teryzuje stężenie nieprzereagowanych wiązań podwójnych), zaś  $GE_k$  — zawartość grup epoksydowych w produkcie ( $\frac{mval}{100g}$ )  $GE_t$  — zawartość grup epoksydowych możliwa teoretycznie do osiągnięcia przy wydajności utleniania  $W = 1,0$ .

Wartość  $W$  rośnie, a wartość  $S$  — maleje ze wzrostem stężenia katalizatora kwaśnego i temperatury oraz przedłużeniem czasu reakcji periodycznej, stąd trudność w uzyskaniu produktu o dobrej jakości. Produkt o pożądanej jakości otrzymuje się w warunkach zapewniających równocześnie  $W \geq 0,94$  i  $S \geq 0,78$ .

W literaturze patentowej przedstawiono możliwości zmniejszenia niektórych opisanych wyżej trudności.

W patencie brytyjskim 794373 opisano metodę stopniowego epoksydowania w układzie dwufazowym, w którym fazę organiczną stanowi nienasycony związek organiczny lub jego roztwór w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, zaś fazę wodną — roztwór kwasu karboksylowego i katalizatora kwaśnego w wodnym roztworze  $H_2O_2$ , polegającą na przeprowadzeniu fazy organicznej przez kilka kolejnych mieszalników okresowych, do których doprowadzana jest częściowo wyczerpana faza wodna, w taki sposób, że po każdym etapie utleniania następuje rozdzielanie faz i kierowanie ich w przeciwnych kierunkach.

W patencie USA 3065245 opisana jest metoda epoksydowania estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych i innych związków olefinowych z użyciem nadkwasu karboksylowego in-situ, polegająca na wprowadzaniu związku nienasyconego z jednego końca wydłużonej przestrzeni reakcyjnej, zaś wodnego roztworu nadtlenu wodoru i nasyconego kwasu karboksylowego z przeciwnego końca przestrzeni reakcyjnej, przepuszczanie tych reagentów w sposób ciągły, przeciwny i ciągłe odbieranie produktu, z rozpraszaniem

gazów obecnych w przestrzeni reakcyjnej, zwłaszcza przy pomocy wypełnienia, którego największy wymiar liniowy jest nie mniejszy niż 4 mm.

Patent USA 3.065.246 opisuje ulepszenie powyższej metody, polegające na zastosowaniu aparatu pionowego i na wprowadzeniu nasyconego kwasu karboksylowego w punkcie pośrednim pomiędzy wlotem roztworu nadtlenu wodoru (od góry) i wlotem utlenianego związku organicznego (od dołu), z zastosowaniem pośrednich zbiorników fazy wodnej, w których następuje regeneracja nadkwasu zużytego w reakcji epoksydowania.

Zastosowanie któregoś z wyżej cytowanych wynalazków skraca czas reakcji i ułatwia utrzymanie założonej temperatury, jednak warunki podane w wymienionych opisach patentowych nie są wystarczające dla uzyskania produktu o wysokiej jakości, tj. do uzyskania podanych wyżej wysokich wartości  $W$  i  $S$  równocześnie.

W przedstawionych metodach ciągłych pominięto bowiem możliwość poprawienia jakości produktu na drodze zróżnicowania temperatury w układzie, co jest powodem niestosowania tych wynalazków w praktyce przemysłowej.

Nieoczekiwanie okazało się, że można uniknąć wymienionych trudności występujących w opatentowanych dotąd metodach ciągłych i stosowanej w praktyce metodzie periodycznej i uzyskać produkt epoksydowania o wysokiej jakości, jeśli epoksydowanie estru nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego nadkwasem karboksylowym wytworzonym in-situ na drodze utleniania alifatycznego kwasu karboksylowego nadtlenu wodoru wobec kwasu mineralnego jako katalizatora, z rozpuszczalnikiem lub bez rozpuszczalnika, prowadzi się metodą ciągłą przeciwną w taki sposób, że w układzie reakcyjnym występuje zróżnicowana temperatura, przy czym najwyższa temperatura jest w strefie wprowadzania surowego estru nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego, zaś najniższa — w strefie odbioru produktu.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że do przestrzeni reakcyjnej umożliwiającej proces ciągły wprowadza się w jednym jej końcu surowy ester nienasyconego kwasu karboksylowego lub jego roztwór w rozpuszczalniku organicznym, a na przeciwstawnym końcu — wprowadza się w przeciwnym kierunku wodny roztwór nadtlenu wodoru, zawierający kwas karboksylowy i katalizator. W wyniku tego postępowania produkt epoksydowania odbierany jest w pobliżu wlotu nadtlenu wodoru, zaś wyczerpana faza wodna — w pobliżu wlotu surowego estru nienasyconego kwasu karboksylowego. Faza wodna i faza organiczna tworzą w przepływie wspólną powierzchnię graniczną, co umożliwia przebieg reakcji 2.

Pod mianem przestrzeni reakcyjnej rozumie się różnego rodzaju aparaty umożliwiające kontaktowanie się ze sobą dwóch faz ciekłych metodą ciągłą przeciwną i stworzenie zróżnicowanych warunków temperaturowych: należy do nich np. kolumna lub kaskada kolumn, kaskada mieszalników, rura pozioma lub pionowa i inne. Każdy z tych aparatów musi zapewniać odpowiednie rozwinięcie powierzchni międzyfazowej, co osiąga się przez zastosowanie wypełnienia mieszała.

W przypadku pracy w kaskadzie kolumn lub mieszalników — dla zachowania zasady przeciwny — konieczne jest rozdzielanie faz po każdym stopniu kaskady i kierowanie tych faz w przeciwnych kierunkach. W praktyce w tym celu można stosować odstożniki, separatory odśrodkowe itp.

Temperatura w przestrzeni reakcyjnej jest zróżnicowana w taki sposób, że temperatura najwyższa panuje w pobliżu punktu wprowadzenia surowego estru nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego, zaś najniższa — w pobliżu punktu wprowadzenia nadtlenu wodoru (tj.  $t_1 > t_2$ ). Temperatury w pozostałych częściach przestrzeni reakcyjnej mają wartości pośrednie pomiędzy  $t_1$  i  $t_2$ . Taki sposób postępowania przyspiesza korzystnie reakcję surowego estru nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego z nadtlakiem wodoru zawartym w częściowo wyczerpanej fazie wodnej (reakcja 1 i 2) i równocześnie zmniejsza szybkość ubocznych reakcji prowadzących do rozkładu grup epoksydowych, zachodzących w układzie pomiędzy częściowo zepoksydowanym już estrem nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego i fazą wodną, zawierającą katalizator kwaśny i alifatyczny kwas karboksylowy (reakcja 3a, b, c). Umożliwia to uzyskanie produktu o niskiej  $LJ_k$  i wysokiej  $GK_k$ , tj. wysokich wartości  $W$  i  $S$  równocześnie. Znane z opisów patentowych metody ciągle nie dają tej możliwości, ponieważ nie zakładają zróżnicowania temperatury w przestrzeni reakcyjnej.

Proces prowadzi się w temperaturze od  $30^\circ\text{C}$  do  $100^\circ\text{C}$ , korzystnie od  $40^\circ\text{C}$  do  $90^\circ\text{C}$ , co jak stwierdzono — zapewnia dogodną praktycznie szybkość reakcji, nie wpływając ujemnie na selektywność utlenienia,  $S$ .

W sposobie według wynalazku ważne jest, aby różnica temperatur w układzie reakcyjnym wynosiła co najmniej  $15^\circ$ , tj.  $\Delta t = t_1 - t_2 \geq 15^\circ\text{C}$ , korzystnie — co najmniej  $20^\circ\text{C}$ , tj.  $\Delta t = t_1 - t_2 \geq 20^\circ\text{C}$ .

Rozkład temperatur w przestrzeni reakcyjnej może być różny, tj. temperatura najwyższa  $t_1$  i najniższa  $t_2$  mogą być utrzymywane tylko w strefach skrajnych, zaś w strefie pośredniej może być utrzymywana stała temperatura pośrednia lub też temperatura w strefie pośredniej przestrzeni reakcyjnej może rosnać stopniowo albo skokowo od wartości  $t_2$  do wartości  $t_1$ . Jak stwierdzono, w praktyce korzystna jest równomierna zmiana temperatury z czasem przebywania w przestrzeni reakcyjnej, tj. gradient temperatury  $\frac{\Delta t}{\Delta \tau} = \text{const}$ , gdzie  $\tau$  oznacza czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w danym elemencie przestrzeni reakcyjnej.

W sposobie według wynalazku, jako kwas karboksylowy grający rolę przenośnika tlenu zgodnie z równ. 1 i 2 może być stosowany alifatyczny kwas jedno- lub dwukarboksylowy, zawierający 2 do 4 atomów węgla, np. mrówkowy, octowy, propionowy, szczawiowy, przy czym najlepsze w praktyce wyniki dają kwasy mrówkowy i octowy.

Jako katalizator w sposobie według wynalazku może być stosowany mocny kwas nieorganiczny, np.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  i inne, z tym, że najlepsze wyniki daje zastosowanie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

W sposobie według wynalazku jako czynnik utleniający kwas karboksylowy  $\text{RCO}_2\text{H}$  do nadkwasu karboksylowego  $\text{ROO}_2\text{H}$  stosowany jest nadtlenek wodoru w roztworze wodnym o całej gamie stężeń dostępnych w handlu, tj. od 20% do 90%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , jednak najkorzystniej jest stosować roztwory o stężeniu 30% do 60%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , które zapewniają pożądaną szybkość reakcji, a równocześnie nie stwarzają niebezpieczeństwa wybuchu, z którym trzeba się liczyć w przypadku stężeń wyższych niż 60%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

W celu zmniejszenia gęstości fazy organicznej, a także dla ułatwienia odbioru ciepła reakcji, w sposobie według wynalazku, do układu reakcyjnego może być wprowadzony obojętny rozpuszczalnik organiczny, którym w praktyce

może być węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny zawierający 5 do 8 atomów węgla, np. eter naftowy, benzyna ekstrakcyjna, pentan, heksan, heptan, benzen, toluen, ksylen, a spośród nich zwłaszcza benzen

Sposobem według wynalazku można epoksydować różnego rodzaju związki organiczne zawierające wiązanie  $\text{C}=\text{C}$  i nie zawierające innych ugrupowań mogących brać udział w reakcjach 1, 2 i 3, ciekłe lub rozpuszczalne w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych, np. cykloheksen i jego pochodnie, oligomery i polimery zawierające wiązania  $\text{C}=\text{C}$ , kopolimery styrenu z butadienem — 1, 3, estry alifatyczne, cykloalifatyczne i alifatyczno-aromatyczne, zawierające w łańcuchu alkoholowym lub kwasowym alifatyczne wiązanie  $\text{C}=\text{C}$ , estry nienasyconych alifatycznych kwasów jednokarboksylowych zawierających 5—25 atomów węgla, a szczególnie kwasu olejowego, erukowego, linoleowego i linolenowego oraz alifatycznych alkoholi jednowodorotlenowych zawierających od 1 do 12 atomów węgla, takich jak na przykład metanol, etanol, propanol, butanol, oktanol, dodekanol i inne lub cykloalifatycznych alkoholi jednowodorotlenowych, jak na przykład cykloheksanol lub alifatycznych alkoholi dwuwodorotlenowych jak na przykład etanodiol — 1, 2, propanodiol — 1, 2 i — 1, 3, butanodiol — 1, 2 — 1, 3 i 1, 4, produkty oligomeryzacji tlenu etylenu lub propylenu o stopniu oligomeryzacji 2—10, zawierające grupy wodorotlenowe jako grupy końcowe lub alkoholi trójwodorotlenowych takich, jak na przykład gliceryna lub alkoholi czterowodorotlenowych takich, jak na przykład pentaerytryt.

Epoksydowaniu metodą według wynalazku mogą być korzystnie poddawane mieszaniny wymienionych wyżej estrów, a szczególnie naturalne oleje roślinne takie, jak na przykład olej sojowy, olej rzepakowy, olej lniany i inne lub produkty przeestrowania naturalnych olejów roślinnych jednym z wymienionych wyżej alkoholi lub mieszaniną alkoholi.

W sposobie według wynalazku ważne są stosunki molowe i stężenia reagentów. Stwierdzono, że korzystne wyniki daje stosowanie od 0,4 do 0,6 mola kwasu karboksylowego na 1 gramorównoważnik wiązań nienasyconych w epoksydowanym estrze nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego.

Podane stosunki molowe zapewniają możliwość do przyjęcia w praktyce szybkość reakcji epoksydowania (reakcja 1 i 2) przy nie nadmiernie wysokiej szybkości rozkładu grup epoksydowych (reakcja 3a).

Korzystne jest stosowanie co najmniej 1,0 mola  $\text{H}_2\text{O}_2$  na 1 gramorównoważnik wiązań podwójnych w epoksydowanym estrze ponieważ 1,0 mola jest ilością stechiometryczną w reakcji 1 i 2, zaś użyty ewentualny nadmiar równowagi występujący w praktyce rozkład  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nadmiar ten wynosi w praktyce 10 do 30%. Stężenie katalizatora kwaśnego według wynalazku powinno być ograniczone i nie przekraczać 3%, aby nie przyspieszać nadmiernie szybkości reakcji 3, a, b, c. W typowym przypadku przy użyciu kwasu octowego stosuje się 0,5 — 2,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na masę epoksydowanego estru, zaś przy użyciu kwasu mrówkowego stężenia katalizatora kwaśnego są niższe lub nawet nie stosuje się katalizatora. Jeśli do układu reakcyjnego wprowadza się rozpuszczalnik, to ilość jego wynosi od 10 do 30% w stosunku do masy epoksydowanego estru, co wystarcza zwykle do rozcieńczenia fazy organicznej i innych celów.

Sposób według wynalazku odznacza się szeregiem zalet w porównaniu ze sposobami stosowanymi w dotychczas-

wej praktyce przemysłowej lub opisanymi w cytowanych patentach, wynikających bezpośrednio z zastosowania zróżnicowanej temperatury w przestrzeni reakcyjnej. Do zalet tych należy przede wszystkim wysoka jakość otrzymywanego produktu epoksydowania oraz stabilność pracy układu reakcyjnego i własności produktu. Ta ostatnia cecha sposobu według wynalazku związana jest z zahamowaniem reakcji rozkładu grup epoksydowych, co nawet w przypadku awaryjnego przedłużenia czasu przebywania w aparacie, daje produkt o dobrej jakości (por. przykład IV). Zastosowanie znacznego zróżnicowania temperatury umożliwi także skrócenie czasu przebywania w przestrzeni reakcyjnej, a tym samym zwiększenie wydajności z jednostki objętości aparatu (por. przykład III).

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady, w których fig. 1 przedstawia schemat laboratoryjnej kaskady mieszalników zaś fig. 2 — schemat laboratoryjnej kaskady kolumn z wypełnieniem do epoksydowania estrów nienasyconych kwasów karboksylowych.

**Przykład I.** Do mieszalnika 1 laboratoryjnej kaskady szklanych mieszalników o poj. 6 l każdy, którą przedstawiono schematycznie na fig. 1, wprowadzono w sposób ciąglej strumień fazy olejowej 0,661 l/h, złożony z oleju sojowego rafinowanego o  $L_{Jp} = 131 \frac{gJ^2}{100g}$  (80%-wag) i z benzenu (20% wag), zaś do mieszalnika 4 kaskady — strumień 0,339 l/h fazy wodnej złożonej z 35,6%-owego perhydroflu techn. (77% wag.), kwasu octowego lodowatego (20% wag.) i  $H_2SO_4$  96% wag. (3%). Świeża faza olejowa łączyla się w mieszalniku 1 z częściowo wyczerpaną fazą wodną spływającą z przelewu 10. Mieszanina reakcyjna z mieszalnika 1 była podawana pompą dozującą 13 na spód kolumny rozdzielającej 5, gdzie następował grawitacyjny rozdział faz. Stąd faza olejowa spływała do mieszalnika 2, zaś wyczerpana faza wodna (przez przelew 9) była odprowadzana na zewnątrz. W mieszalniku 2 faza organiczna była mieszana z częściowo wyczerpaną fazą wodną spływającą z przelewu 11, a całość mieszaniny reakcyjnej odbierano pompką 14 i kierowano na spód kolumny 6. Tu faza wodna i organiczna rozdzielały się grawitacyjnie i faza organiczna spływała do mieszalnika 3, zaś faza wodna (przez przelew 10) — do mieszalnika 1.

W mieszalniku 3 faza organiczna była mieszana z częściowo wyczerpaną fazą wodną z przelewu 12, całość mieszaniny reakcyjnej była przesyłana pompką 14 na spód kolumny 7, skąd faza organiczna spływała do mieszalnika 4, zaś faza wodna (przez przelew 11) do mieszalnika 2.

W mieszalniku 4 faza organiczna mieszała się ze świeżą fazą wodną podawaną ze zbiornika 21 pompką 15, całość mieszaniny reakcyjnej była podawana pompką 15 na spód kolumny 8, z której — górą — odbierano produkt surowy, zaś dołem odprowadzano częściowo wyczerpaną fazę wodną (przez przelew 12) do mieszalnika 3.

Z produktu surowego z kolumny 8 usuwano substancje, kwaśne przez ekstrakcję wodną oraz substancje lotne (benzen i wodę) przez destylację w próżni 10 mm Hg. Pozostałość po destylacji stanowi gotowy produkt.

Objętości mieszaniny reakcyjnej we wszystkich mieszalnikach były jednakowe i wynosiły 3,5 l. Zmieniając stosunek objętości mieszaniny reakcyjnej do sumarycznego strumienia reagentów, ustala się pożądany czas przebywania w układzie. W opisanym przykładzie czas przebywania w kaskadzie wynosił 14 h. Temperatury: 86° w mieszalniku 1, 72° — w 2, 58° w 3 i 44° — w 4.

Własności produktu były następujące  $L_{Jk} = 5,4 \frac{gJ^2}{100g}$ ,

$$GE_k = 0,392 \frac{mval}{100g}, \text{ co odpowiada } W = 0,959 \text{ i } S = 0,792.$$

**Przykład II.** W aparaturze opisanej w przykładzie I i w sposób opisany w tymże przykładzie, stosując te same strumienie faz olejowej i wodnej i ten sam czas przebywania w kaskadzie ( $\tau = 14$  h), jednak przy innym rozkładzie temperatur w kaskadzie (mieszalnik 1 — 75°C, mieszalnik 2 — 68°C, mieszalnik 3 — 61°C, mieszalnik 4 — 54°C) uzyskano epoksydowany olej sojowy o  $L_{Jk} = 6,0 \frac{gJ^2}{100g}$ ,

$$GE_k = 0,400 \frac{mval}{100g}, \text{ co odpowiada } W = 0,955 \text{ i } S = 0,789.$$

W doświadczeniach wykonanych w tej samej aparaturze i w sposób opisany w przykładzie I, stosując te same strumienie faz olejowej i wodnej, tę samą recepturę i te same czasy przebywania w układzie, jednak przy jednakowej temperaturze we wszystkich czterech mieszalnikach, uzyskano znacznie niższe wartości selektywności utleniania, a mianowicie: w temp. 70°C —  $L_{Jk} = 2,3 \frac{gJ^2}{100g}$ ,  $GE_k = 0,357 \frac{mval}{100g}$  co odpowiada  $W = 0,980$  i  $S = 0,716$ , w temp. 65°C —  $L_{Jk} = 2,9 \frac{gJ^2}{100g}$ ,  $GE_k = 0,367 \frac{mval}{100g}$ , co odpowiada  $W = 0,978$  i  $S = 0,739$ .

**Przykład III.** W laboratoryjnej kaskadzie mieszalników opisanej w przykładzie I i w sposób opisany w przykładzie I, stosując te same strumienie i skład faz olejowej i wodnej, ustalając temperatury 85°C w mieszalniku 1, 73°C — w 2, 56° — w 3 i 45° — w 4 i zmniejszając sumaryczny czas przebywania w kaskadzie do 8h otrzymano epoksydowany olej sojowy o  $L_{Jk} = 7,7 \frac{gJ^2}{100g}$  i  $GE_k = 0,403 \frac{mval}{100g}$ , co odpowiada  $W = 0,941$  i  $S = 0,830$ .

W doświadczeniu wykonanym analogicznie jak w przykładzie III, jednak przy jednakowej temperaturze we wszystkich mieszalnikach wynoszącej 65°C uzyskano produkt o  $L_{Jk} = 15,7 \frac{gJ^2}{100g}$ ,  $GE_k = 0,384 \frac{mval}{100g}$ , co odpowiada  $W = 0,885$  i  $S = 0,841$ .

**Przykład IV.** W aparaturze opisanej w przykładzie I i w sposób opisany w przykładzie I, przy tych samych stężeniach reagentów i tych samych przepływach, jednak stosując czas przebywania 16 h, i zróżnicowaną temperaturę: 86° w mieszalniku 1, 72°C — w 2, 58°C — w 3, 44°C — w 4, otrzymano epoksydowany olej sojowy o  $L_{Jk} = 3,4 \frac{gJ^2}{100g}$ ,

$$GE_k = 0,405 \frac{mval}{100g} \text{ co odpowiada } W = 0,974 \text{ i } S = 0,809$$

W analogicznym doświadczeniu, w którym jednak temperatura we wszystkich mieszalnikach była jednakowa (65°C), otrzymano produkt o  $L_{Jk} = 2,4 \frac{gJ^2}{100g}$ ,  $GE_k = 0,315 \frac{mval}{100g}$ , co odpowiada  $W = 0,982$  i  $S = 0,624$ .

**Przykład V.** W aparaturze opisanej w przykładzie I i w sposób opisany w przykładzie I poddano epoksydowaniu olej rzepakowy rafinowany o  $L_{Jp} = 101,5 \frac{gJ^2}{100g}$ . W tym

celu do mieszalnika 1 dozowano strumień 0,726 l/h fazy olejowej złożonej z oleju rzepakowego (80% wag) i benzenu (20% wag), a do mieszalnika 4 strumień 0,273 l/h, fazy wodnej, złożonej z perhydrolu 35,5%-owego (78%), kwasu octowego lodowatego (21%) i  $H_2SO_4$  cz. 96%-owego (1,5%). Sumaryczny czas przebywania w aparaturze wyniósł 12 h.

W wyniku doświadczenia uzyskano epoksydowany olej rzepakowy o  $LJ_k = 3,5 \frac{gJ^2}{100 g}$ ,  $GE_k = 0,348 \frac{mval}{100 g}$ , co odpowiada  $W = 0,966$  i  $S = 0,901$ .

Przykład VI. W kaskadzie mieszalników jak w przykładzie I i w sposób opisany w tymże przykładzie poddawano epoksydowaniu produkt przeestrowania oleju rzepakowego metanolem o  $LJ_p = 88,0 \frac{gJ^2}{100 g}$ . Do mieszalnika 1 wprowadzono strumień 0,730 l/h fazy olejowej zawierający wymieniony produkt przeestrowania (90% wag) i benzen (10% wag), zaś do mieszalnika 4 — strumień 0,275 l/h fazy wodnej, złożonej z perhydrolu 33%-owego (79% wag), kwasu octowego (20% wag.) i  $H_2SO_4$  cz. 96%-owego (1,0% wag.). Rozkład temperatur w kaskadzie był następujący: mieszalnik 1 — 80°C, 2 — 70°C, 3 — 60°C, 4 — 50°C. Sumaryczny czas przebywania w kaskadzie wyniósł 11 h. W wyniku doświadczenia otrzymano produkt

o  $LJ_k = 5,3 \frac{gJ^2}{100 g}$ ,  $GE_k = 0,274 \frac{mval}{100 g}$ , co odpowiada  $W = 0,940$  i  $S = 0,790$ .

Przykład VII. W kaskadzie 3 kolumn przedstawionej na fig. 2 prowadzono epoksydowanie oleju sojowego. W tym celu strumień 75,6 ml/h oleju sojowego o  $LJ_p = 120,2 \frac{gJ^2}{100 g}$  wprowadzono od dołu kolumny 22, zaś strumień 66 ml/h fazy wodnej złożonej z perhydrolu 30,0%-owego (78,8% wag.), kwasu octowego lodowatego (19% wag) i  $H_2SO_4$  stęż. 96%-owego (2,2% wag.) wprowadzono u szczytu kolumny 24. Fazy olejowa i wodna kontaktowały się w przeciwprądzie, ulegając przy tym rozproszeniu na pierścieniach Raschiga o średnicy 6 mm. U szczytu i u dołu każdej z kolumn znajdowały się strefy uspokojenia, w których następował grawitacyjny rozdział faz, które stąd przepompowywano przy pomocy pompki dozujących w przeciwnych kierunkach. Temperatury w kolumnach były następujące: kolumna 22 — 77°C, kolumna 23 — 70°C, kolumna 24 — 60°C.

W wyniku reakcji uzyskano epoksydowany olej sojowy o  $LJ_k = 4,8 \frac{gJ^2}{100 g}$ ,  $GE_k = 0,392 \frac{mval}{100 g}$ , co odpowiada  $W = 0,960$  i  $S = 0,860$ .

Doświadczenie przeprowadzone w tej samej aparaturze i w ten sam sposób, jak w przykładzie VI, z tym jednak, że temperatura w kolumnach była jednakowa i wynosiła 65°C dało produkt o  $LJ_k = 9,1 \frac{gJ^2}{100 g}$ ,  $GE_k = 0,339 \frac{mval}{100 g}$ , co odpowiada  $W = 0,924$  i  $S = 0,772$ .

Przykład VIII. W aparaturze jak w przykładzie VII i w sposób opisany w tymże przykładzie, lecz stosując strumień 75,6 ml/h oleju sojowego o  $LJ_p = 120,2 \frac{gJ^2}{100 g}$  i strumień 63,5 ml/h fazy wodnej złożonej z perhydrolu 31%-owego (82% wag) i kwasu mrówkowego 80%-owego (18%) oraz temperaturę kolumny 22 — 75°C, kolumny 23 — 68°C, kolumny 24 — 60°C otrzymano produkt

o  $LJ_k = 7,2 \frac{gJ^2}{100 g}$ ,  $GE_k = 0,375 \frac{mval}{100 g}$ , co odpowiada  $W = 0,940$  i  $S = 0,840$ .

Przykład IX. W kaskadzie czterech mieszalników ze stali kwasoodpornej o poj.  $V = 65$  l każdy, chłodzonych wodą w płaszczu i połączonych ze sobą tak, jak kaskada laboratoryjna opisana w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że zamiast kolumn rozdziałających pomiędzy mieszalnikami stosowano separatory wirówkowe, prowadzono epoksydowanie oleju sojowego o  $LJ_p = 129 \frac{gJ^2}{100 g}$ . W tym celu do

mieszalnika 1 wprowadzono strumień 5,94 l/h oleju sojowego, zaś do mieszalnika 4 strumień 3,40 l/h fazy wodnej złożonej z 34%-owego perhydrolu (79% wag.), kwasu octowego lodowatego (20,5% wag) i  $H_2SO_4$  96%-owego (0,5% wag.).

Czas przebywania w kaskadzie wyniósł 13 h. Temperatura w mieszalniku 1 wynosiła 88°C, w 2 — 75°C, w 3 — 62°C, w 4 — 49°C.

W wyniku reakcji otrzymano epoksydowany olej sojowy o  $LJ_k = 2,0 \frac{gJ^2}{100 g}$ ,  $GE_k = 0,380 \frac{mval}{100 g}$ , co odpowiada  $W = 0,980$  i  $S = 0,763$ .

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pochodnych epoksydowych estrów nienasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych metodą ciągłą przeciwprądową przez epoksydowanie estru nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego nadkwasem karboksylowym, wytworzonym in situ na drodze utleniania alifatycznego kwasu karboksylowego nadtlakiem wodoru wobec kwasu mineralnego jako katalizatora, z rozpuszczalnikiem lub bez rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że w układzie reakcyjnym stosuje się zróżnicowany rozkład temperatur, przy czym najwyższa temperatura jest w strefie wprowadzania surowego estru nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego, zaś najniższa — w strefie odbioru produktu.

2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze od 30°C do 100°C, korzystnie w temperaturze od 40° do 90°.

3. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że różnica między temperaturą najwyższą a najniższą w układzie reakcyjnym wynosi conajmniej 15°C, korzystnie — conajmniej 20°C.

4. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozkład temperatur w układzie reakcyjnym jest równomierny, to znaczy, że gradient temperaturowy jest wielkością stałą.

5. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alifatyczny kwas karboksylowy stosuje się kwas octowy i/lub mrówkowy.

6. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas mineralny stosuje się kwas siarkowy i/lub fosforowy.

7. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że nadtlak wodoru stosuje się w postaci wodnego roztworu o stężeniu od 20% do 90%  $H_2O_2$ , korzystnie — od 30% do 60%  $H_2O_2$ .

8. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny zawierający od 5 do 8 atomów węgla, zwłaszcza benzen.

9. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianiu poddaje się ester kwasu olejowego, erukowego, linolowego, linolenowego lub mieszaninę zawierającą estry tych nienasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych, a zwłaszcza

11

cza naturalny olej roślinny taki, jak na przykład olej sojowy, rzepakowy, lniany.

10. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że w reakcji stosuje się 0,4 — 0,6 mola kwasu karboksylowego i co najmniej 1,0 mola nadtlenu wodoru na 1 gramorównowaznik

12

wiązań nienasyconych epoksydowanym estrze nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego oraz nie więcej niż 3% katalizatora kwaśnego i ewentualnie od 10 do 30% rozpuszczalnika w stosunku do masy epoksydowanego związku.

