

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247405 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443292**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.24 BUP 26/2024**

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

(51) MKP:

C07C 51/16 (2006.01)

C07C 51/305 (2006.01)

C07B 41/08 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

KAMIL PECKH, Tarnowskie Góry, PL

BEATA ORLIŃSKA, Gliwice, PL

DAWID LISICKI, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób dwustopniowego utleniania długołańcuchowych alfa-olefin w dyspersji wodnej do kwasów karboksylowych

PL 247405 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania długołańcuchowych alfa-olefin w dyspersji wodnej do kwasów karboksylowych.

Długołańcuchowe alfa-olefiny powstają między innymi w wyniku krakingu poużytkowych poliolefin lub oligomeryzacji etylenu. Otrzymane długołańcuchowe kwasy karboksylowe o długich łańcuchach węglowodorowych mają charakter polarnych wosków.

Alfa-olefiny ze względu na wiązanie C=C należą do związków reaktywnych chemicznie. Nie mniej obecność wiązania podwójnego ogranicza możliwość ich utleniania w prosty sposób tlenem, ze względu na możliwość sieciowania struktury, która w konsekwencji powoduje wzrost masy molowej substratu. Znany sposób jest utlenianie tych związków do kwasów karboksylowych czynnikami utleniającymi takimi jak tetratlenek osmu, monoperoksywodorosiarczany potasu, ozon lub nadtlenek wodoru. Niedogodnością stosowania tych czynników utleniających jest ich cena, a ich użycie wiąże się często z powstawaniem ubocznych produktów, które są trudne w zagospodarowaniu lub utylizacji. Zastosowanie ozonu jako utleniacza utrudnia uzyskanie zadowalających jakości produktu docelowego, ze względu na nieselektywny mechanizm utleniania. Coraz częściej wybieranym rozwiązaniem jest utlenianie długołańcuchowych alfa-olefin 30–70% nadtlaniem wodoru, czynnikiem utleniającym uważanym za ekologiczny i selektywny. Zaletą tego rozwiązania jest prowadzenie utleniania w środowisku wodnym, w niskiej temperaturze, a powstającym produktem ubocznym jest woda i tlen. Coraz niższa cena tego czynnika utleniającego niewątpliwie wpływa również na wybór tej metody konwersji alfa-olefin. Nie mniej jednak rozwiązanie to nie jest pozbawione niekorzystnych cech. Układ reakcyjny jest dwufazowy, dlatego w celu zwiększenia transportu masy i poprawy szybkości reakcji konieczne jest stosowanie katalizy przeniesienia fazowego. Ponadto stosując rozcieńczone 30–70% roztwory nadtlenu wodoru, w układzie reakcyjnym znajdują się duże ilości rozpuszczalnika. W praktyce przemysłowej, ze względów bezpieczeństwa procesowego częściej wybieranym utleniaczem jest bardziej rozcieńczony roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu 30%. Uzyskane w wyniku procesu długołańcuchowe kwasy karboksylowe trudno oczyścić jest ze stosowanych katalizatorów, co wpływa niekorzystnie na bilans ekonomiczny rozwiązania.

W polskiego opisu patentowego PL230814 znany jest bezrozpuszczalnikowy sposób utleniania długołańcuchowych alfa-olefin za pomocą nadtlenu wodoru. Reakcję utleniania prowadzi się 50% wodnym roztworem nadtlenu wodoru, wobec kwasu wolframowego lub kwasu fosforowolframowego oraz czwartorzędowej soli amoniowej (korzystnie z kationem cetylopirydyniowym). W wyniku procesu utleniania, otrzymywano produkt zanieczyszczony wolframem o liczbie kwasowej 24–75 mg KOH/g i liczbie zmydlenia 48–100 mg KOH/g oraz temperaturze topnienia ok. 85°C. Znany rozwiązaniem jest wykorzystanie systemów katalitycznych, zbudowanych z H₂WO₄ (w roli katalizatora utleniania) oraz związków tetraalkiloamoniowych (np. np. Arquad 2HT®), jako katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Takie systemy katalityczne opisano dla reakcji utleniającego rozszczepienia wiązań C=C w nienasyconych kwasach tłuszczowych lub ich estrach (US5336793). Niedogodnością rozwiązań wykorzystujących nadtlenek wodoru jest konieczność stosowania go w nadmiarze co najmniej 4 krotnym w stosunku do surowca, co wynika ze stechiometrii reakcji. Wpływa to w zdecydowany sposób na ograniczenie aplikacji rozwiązań, ze względu na relatywnie wysoką cenę nadtlenu wodoru.

Ponadto znany rozwiązaniem jest dwuetapowa metoda utleniania nienasyconych kwasów tłuszczowych. W pierwszym etapie wykorzystuje się nadtlenek wodoru jako czynnik utleniający, otrzymując produkt pośredni zawierający głównie diole wicynalne. W kolejnym etapie półprodukt poddaje się reakcji utleniania gazami zawierającymi tlen, do kwasów karboksylowych. Takie rozwiązanie umożliwia ograniczenie ilości stosowanego nadtlenu wodoru, zwiększając tym samym atrakcyjność rozwiązania. Rozwiązanie opisano w amerykańskich patentach US8846962, US8835662, EP2519490. Jako surowce stosowano estry nienasyconych kwasów tłuszczowych (głównie ester metylowy kwasu oleinowego) oraz oleje roślinne (głównie słonecznikowy). W pierwszym etapie surowiec utleniano w obecności wodnego roztworu nadtlenu wodoru oraz kwasu wolframowego, a w drugim powietrzem, wobec związków Co(II) (głównie octanu kobaltu(II)). Przykładowo oleinian metylu (przepływ 10 kg/h, czystość 85%) utleniano w obecności 60% wodnego roztworu H₂O₂ (przepływ 2.3 kg/h) oraz H₂WO₄ (przepływ 48 g/h), a otrzymany półprodukt (przepływ 11,4 kg/h) wobec octanu Co(II) (1,5%) powietrzem (20 bar, 12–15 kg/h). Uzyskano 3,5 kg/h kwasu pelargonowego (wydajność 77,3%) oraz 4,3 kg/h kwasu azelainowego (wydajność 79,8%) (US8846962).

Z innego polskiego opisu patentowego PL238712 znany jest dwuetapowy sposób utleniania alfa-olefin długołańcuchowych o liczbie atomów węgla od 30 do 60 do kwasów karboksylowych. W pierwszym etapie przeprowadzono utlenianie nadtlutkiem wodoru, wobec kwasu wolframowego, czwartorzędowej soli amoniowej w 60°C do 120°C w czasie w zakresie 1 h do 50 h otrzymując półprodukt. Po wstępnym oczyszczeniu półprodukt poddano utlenianiu w stopie (bez dodatku rozpuszczalnika) gazami zawierającymi tlen, wobec acetyloacetonianu kobaltu(II) w temperaturze 60°C do 120°C, w czasie poniżej 50 h pod ciśnieniem atmosferycznym. W ten sposób otrzymano produkt o liczbie kwasowej 55,1 mg KOH/g oraz liczbie zmydlenia 111,2 mg KOH/g (temp. top. 74,3°C do 85,7°C). Niedogodnością stosowanej metody są trudności w odbierze ciepła w trakcie trwania utleniania tlenem w stopie (bez dodatku rozpuszczalnika), co w konsekwencji powoduje przegrzania miejscowe prowadzące do powstawania substancji smolistych, wpływających niekorzystnie na jakość otrzymanego produktu.

Zagadnieniem technologicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie nowego, innowacyjnego sposobu utleniania długołańcuchowych alfa-olefin, ekologicznymi czynnikami utleniającymi w sposób bezpieczny technologicznie, umożliwiając uzyskanie produktu wysokiej czystości.

Cel ten osiągnięto prowadząc utlenianie długołańcuchowych alfa-olefin w sposób dwustopniowy. W pierwszym etapie surowiec utlenia się nadtlutkiem wodoru, wobec dodatku kwasu wolframowego, czwartorzędowej soli amoniowej, otrzymując półprodukt, który w drugim etapie utlenia się tlenem w dyspersji wodnej.

Sposób dwustopniowego utleniania długołańcuchowych alfa-olefin w dyspersji wodnej do kwasów karboksylowych polega na tym, że proces prowadzi się dwuetapowo, w pierwszym etapie długołańcuchowe alfa-olefiny o liczbie atomów węgla od 30 do 60 poddaje się utlenianiu nadtlutkiem wodoru o stężeniu 5% do 70%. wobec 0,01% do 20% wagowych kwasu wolframowego, czwartorzędowej soli amoniowej w ilości 1% do 6% wagowych, w temperaturze 50°C do 160°C, w czasie 1 h do 50 h, otrzymując surowy półprodukt, który miesza się w temperaturze 20°C do 100°C z wodą, w stosunku masowym od 1:100 do 100:1 schładza do temperatury pokojowej, usuwa poprzez filtrację, suszy pod ciśnieniem w zakresie 0,001 MPa do 0,09 MPa, w temperaturze 20°C do 100°C, następnie w drugim etapie otrzymany półprodukt poddaje się utlenianiu gazami zawierającymi tlen, w wodzie, w stosunku masowym półproduktu do wody w zakresie od 1:1 do 1:20, korzystnie od 1:3 do 1:6, w temperaturze od 60°C do 180°C, korzystnie w 120°C, w czasie od 1 h do 20 h, korzystnie 5 h, pod ciśnieniem 0,11 MPa do 3,0 MPa, korzystnie 1,0 MPa.

Korzystnie w sposobie dwustopniowego utleniania według wynalazku jako półprodukt stosuje się mieszaninę utlenionych długołańcuchowych węglowodorów o liczbie atomów węgla od 30 do 60, zawierającej: diole wycinalne oraz wyższe alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe oraz estry kwasów karboksylowych oraz nienasycone alfa-olefiny o stężeniu nie przekraczającym 30%.

Korzystnie w sposobie dwustopniowego utleniania według wynalazku jako nadtlutku wodoru stosuje się tlenowe kwasy nieorganiczne takie jak kwas fosforowy (V), kwas siarkowy (VI).

Korzystnie w sposobie dwustopniowego utleniania według wynalazku utlenianie nadtlutkiem wodoru prowadzi się w obecności organicznego rozpuszczalnika niepolarnego takiego jak heksan, cykloheksan, metylocykloheksan, toluen, benzen.

Korzystnie w sposobie dwustopniowego utleniania według wynalazku jako gazy zawierające tlen stosuje się: powietrze, powietrze wzbogacone lub zubożone w tlen, tlenem lub inną mieszaniną gazową zawierającą tlen.

Korzystnie w sposobie dwustopniowego utleniania według wynalazku jako gazy zawierające tlen stosuje się związki wanadu takie jak: acetyloacetoniany, siarczany, tlenki, chlorki.

Korzystnie w sposobie dwustopniowego utleniania według wynalazku utlenianie gazami zawierającymi tlen prowadzi się wobec wzoru ogólnego 1, gdzie R^1 , R^2 , R^3 , R^4 oznacza podstawnik: H-, alkilo $-C_nH_{2n+1}$ gdzie $n=1-12$, alkiloksy $-C_nH_{2n+1}O-$ gdzie $n=1-12$, fenyłowy, alkiloksykarbonyłowy $C_nH_{2n+1}OCO-$ gdzie $n=1-12$, taki jak $R=H$ (*N*-hydroksyftalimid), $R=C_{12}H_{25}OOC$ (4-dodecyloksykarbonylo-*N*-hydroksyftalimid).

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość otrzymania mieszaniny kwasów karboksylowych, w wyniku dwuetapowego utleniania długołańcuchowych alfa-olefin nadtlutkiem wodoru oraz tlenem w sposób prosty, bezpieczny i ekonomicznie uzasadniony. Prowadzenie utleniania gazami zawierającymi tlen w dyspersji wodnej umożliwia otrzymanie produktu wysokiej jakości w sposób bezpieczny. Ponadto zastąpienie dużej części nadtlutku wodoru gazami zawierającymi tlen w znaczący sposób zmniejsza koszty wytworzenia kwasów karboksylowych.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1 Etap 1

Do reaktora o pojemności 5000 ml wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono 2500 g α -olefin długołańcuchowych; o temperaturze topnienia ok. 70°C; zawierających ok. 71,4% α -olefin; średnio 35 atomach węgla), 22,5 g kwasu wolframowego oraz 45 g 30% roztworu diwodorofosforanu cetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego w wodzie. Następnie zawartość reaktora poddano stapianiu w 80°C. Kolejno wkraplano 580 g nadtlenu wodoru (roztwór wodny 50% H₂O₂ stabilizowany 200 ppm fosforanów) w ciągu 20 minut utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80°C do 85°C. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru mieszaninę podgrzano do 90°C. Zawartość reaktora mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr/min., przez 3 h. Gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z 2500 ml wody destylowanej i ochładzano do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddano filtracji i suszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem (0,01 MPa) w 90°C, otrzymując półprodukt stanowiący mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 20 mg KOH/g. Półprodukt zawiera także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 30 mg KOH/g. Lepkość półproduktu wynosi 9,5 mPa·s.

Etap 2

50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 29 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 52 mg KOH/g, Lepkość produktu wynosi 10,5 mPa·s.

Przykład 2 Etap 1

Do reaktora o pojemności 5000 ml wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono 2500 g α -olefin długołańcuchowych; o temperaturze topnienia ok. 70°C; zawierających ok. 71,4% α -olefin; średnio 35 atomach węgla). 22,5 g kwasu wolframowego oraz 45 g 30% roztworu diwodorofosforanu cetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego w wodzie. Następnie zawartość reaktora poddano stapianiu w 80°C. Kolejno wkraplano 1120 g nadtlenu wodoru (roztwór wodny 30% H₂O₂ stabilizowany 200 ppm fosforanów) w ciągu 20 minut utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80°C do 85°C. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru mieszaninę podgrzano do 90°C. Zawartość reaktora mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr/min., przez 3 h. Gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z 2500 ml wody destylowanej i ochładzano do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddano filtracji i suszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem (0,01 MPa) w 90°C, otrzymując półprodukt stanowiący mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 15 mg KOH/g. Półprodukt zawiera także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 26 mg KOH/g. Lepkość półproduktu wynosi 11,7 mPa·s.

Etap 2

50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 25 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 47 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 8,6 mPa·s.

Przykład 3 Etap 1

Do reaktora o pojemności 5000 ml wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono 2500 g α -olefin długołańcuchowych; o temperaturze topnienia ok. 70°C;

zawierających ok. 71,4% α -olefin; średnio 35 atomach węgla), 45 g kwasu wolframowego oraz 45 g 30% roztworu diwodorofosforanu cetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego w wodzie. Następnie zawartość reaktora poddano stapianiu w 80°C. Kolejno wkraplano 580 g nadtlenu wodoru (roztwór wodny 50% H₂O₂ stabilizowany 200 ppm fosforanów) w ciągu 20 minut utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80°C do 85°C. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru mieszaninę podgrzano do 90°C, Zawartość reaktora mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr/min., przez 3 h. Gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z 2500 ml wody destylowanej i ochładzano do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddano filtracji i suszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem (0.01 MPa) w 90°C, otrzymując półprodukt stanowiący mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 15 mg KOH/g. Półprodukt zawiera także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 30 mg KOH/g. Lepkość półproduktu wynosi 12,1 mPa·s.

Etap 2

50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 26 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 46 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 13,5 mPa·s.

Przykład 4 Etap 1

Do reaktora o pojemności 5000 ml wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono 2500 g α -olefin długołańcuchowych; o temperaturze topnienia ok. 70°C: zawierających ok. 71,4% α -olefin; średnio 35 atomach węgla), 90 g kwasu wolframowego oraz 45 g 30% roztworu diwodorofosforanu cetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego w wodzie. Następnie zawartość reaktora poddano stapianiu w 80°C. Kolejno wkraplano 580 g nadtlenu wodoru (roztwór wodny 50% H₂O₂ stabilizowany 200 ppm fosforanów) w ciągu 20 minut utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80°C do 85°C. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru mieszaninę podgrzano do 90°C. Zawartość reaktora mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr/min., przez 3 h. Gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z 2500 ml wody destylowanej i ochładzano do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddano filtracji i suszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem (0,01 MPa) w 90°C, otrzymując półprodukt stanowiący mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 29 mg KOH/g. Półprodukt zawiera także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 43 mg KOH/g. Lepkość półproduktu wynosi 13,1 mPa·s.

Etap 2

50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 43 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 65 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 15,8 mPa·s.

Przykład 5 Etap 1

Do reaktora o pojemności 5000 ml wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono 2500 g α -olefin długołańcuchowych; o temperaturze topnienia ok. 70°C; zawierających ok. 71,4% α -olefin; średnio 35 atomach węgla), 22,5 g kwasu wolframowego oraz 75 g

30% roztworu diwodorofosforanu cetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego w wodzie. Następnie zawartość reaktora poddano stąpieniu w 80°C. Kolejno wkraplano 580 g nadtlenu wodoru (roztwór wodny 50% H₂O₂ stabilizowany 200 ppm fosforanów) w ciągu 20 minut utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80°C do 85°C. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru mieszaninę podgrzano do 90°C. Zawartość reaktora mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr/min., przez 3 h. Gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z 2500 ml wody destylowanej i ochładzano do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddano filtracji i suszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem (0,01 MPa) w 90°C, otrzymując półprodukt stanowiący mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 16 mg KOH/g. Półprodukt zawiera także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 30 mg KOH/g. Lepkość półproduktu wynosi 11,9 mPa·s.

Etap 2

50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stąpieniu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 28 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 44 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 14,3 mPa·s.

Przykład 6 Etap 1

Do reaktora o pojemności 5000 ml wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono 2500 g α -olefin długołańcuchowych; o temperaturze topnienia ok. 70°C; zawierających ok. 71,4% α -olefin; średnio 35 atomach węgla), 22,5 g kwasu wolframowego oraz 22,5 g 30% roztworu diwodorofosforanu cetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego w wodzie. Następnie zawartość reaktora poddano stąpieniu w 80°C. Kolejno wkraplano 580 g nadtlenu wodoru (roztwór wodny 50% H₂O₂ stabilizowany 200 ppm fosforanów) w ciągu 20 minut utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80°C do 85°C. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru mieszaninę podgrzano do 90°C. Zawartość reaktora mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr/min., przez 3 h. Gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z 2500 ml wody destylowanej i ochładzano do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddano filtracji i suszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem (0,01 MPa) w 90°C otrzymując półprodukt stanowiący mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 12 mg KOH/g. Półprodukt zawiera także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 23 mg KOH/g. Lepkość półproduktu wynosi 7,9 mPa s.

Etap 2

50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stąpieniu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 12 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 23 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 11,6 mPa s.

Przykład 7 Etap 1

Do reaktora o pojemności 5000 ml wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono 2500 g α -olefin długołańcuchowych; o temperaturze topnienia ok. 70°C; zawierających ok. 71,4% α -olefin; średnio 35 atomach węgla), 22,5 g kwasu wolframowego oraz 45 g 30% roztworu diwodorofosforanu cetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego w wodzie. Następnie zawartość reaktora poddano stąpieniu w 80°C. Kolejno wkraplano 580 g nadtlenu wodoru (roztwór wodny

50% H₂O₂ stabilizowany 200 ppm fosforanów) w ciągu 20 minut utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80°C do 85°C. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru mieszaninę podgrzano do 90°C. Zawartość reaktora mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr/min., przez 2 h. Gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z 2500 ml wody destylowanej i ochładzano do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddano filtracji i suszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem (0,01 MPa) w 90°C, otrzymując półprodukt stanowiący mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 16 mg KOH/g. Półprodukt zawiera także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 30 mg KOH/g. Lepkość półproduktu wynosi 11,9 mPa·s.

Etap 2

50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapieniu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 24 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 40 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 11,1 mPa·s.

Przykład 8 Etap 1

Do reaktora o pojemności 5000 ml wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono 2500 g α -olefin długołańcuchowych; o temperaturze topnienia ok. 70°C; zawierających ok. 71,4% α -olefin; średnio 35 atomach węgla), 22,5 g kwasu wolframowego oraz 45 g 30% roztworu diwodorofosforanu cetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego w wodzie. Następnie zawartość reaktora poddano stapieniu w 80°C. Kolejno wkrapiano 580 g nadtlenu wodoru (roztwór wodny 50% H₂O₂ stabilizowany 200 ppm fosforanów) w ciągu 20 minut utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80°C do 85°C. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru mieszaninę podgrzano do 90°C, Zawartość reaktora mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr/min., przez 3 h. Gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z 2500 ml wody destylowanej i ochładzano do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddano filtracji i suszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem (0,01 MPa) w 90°C, otrzymując półprodukt stanowiący mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 18 mg KOH/g. Półprodukt zawiera także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 39 mg KOH/g. Lepkość półproduktu wynosi 14,9 mPa·s.

Etap 2

50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapieniu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 29 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 48 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 16,8 mPa·s.

Przykład 9 Etap 1

Do reaktora o pojemności 5000 ml wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono 2500 g α -olefin długołańcuchowych; o temperaturze topnienia ok. 70°C; zawierających ok. 71,4% α -olefin; średnio 35 atomach węgla), 22,5 g kwasu wolframowego oraz 45 g 30% roztworu diwodorofosforanu cetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego w wodzie. Następnie zawartość reaktora poddano stapieniu w 80°C. Kolejno wkrapiano 580 g nadtlenu wodoru (roztwór wodny 50% H₂O₂ stabilizowany 200 ppm fosforanów) w ciągu 20 minut utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 65°C do 70°C. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru mieszaninę podgrzano do

90°C. Zawartość reaktora mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr/min., przez 3 h. Gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z 2500 ml wody destylowanej i ochładzano do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddano filtracji i suszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem (0,01 MPa) w 90°C, otrzymując półprodukt stanowiący mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 18 mg KOH/g. Półprodukt zawiera także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 26 mg KOH/g. Lepkość półproduktu wynosi 10,2 mPa s.

Etap 2

50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 29 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 52 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 10,5 mPa-s.

Przykład 10 Etap 1

Do reaktora o pojemności 5000 ml wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono 2500 g α -olefin długołańcuchowych; o temperaturze topnienia ok. 70°C; zawierających ok. 71,4% α -olefin; średnio 35 atomach węgla), 22,5 g kwasu wolframowego oraz 45 g 30% roztworu diwodorofosforanu cetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego w wodzie. Następnie zawartość reaktora poddano stapianiu w 80°C. Kolejno wkraplano 580 g nadtlenu wodoru (roztwór wodny 50% H₂O₂ stabilizowany 200 ppm fosforanów) w ciągu 20 minut utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80°C do 85°C. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru mieszaninę podgrzano do 90°C. Zawartość reaktora mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr/min., przez 3 h. Gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z 2500 ml wody destylowanej i ochładzano do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddano filtracji i suszeniu pod ciśnieniem (0,09 MPa) w 90°C, otrzymując półprodukt stanowiący mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 20 mg KOH/g. Półprodukt zawiera także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 30 mg KOH/g. Lepkość półproduktu wynosi 9,5 mPa s.

Etap 2

50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 29 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 52 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 10,5 mPa s.

Przykład 10 Etap 1

Do reaktora o pojemności 5000 ml wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne wprowadzono 2500 g α -olefin długołańcuchowych; o temperaturze topnienia ok. 70°C; zawierających ok. 71,4% α -olefin; średnio 35 atomach węgla), 22,5 g kwasu wolframowego oraz 45 g 30% roztworu diwodorofosforanu cetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego w wodzie. Następnie zawartość reaktora poddano stapianiu w 80°C. Kolejno wkraplano 580 g nadtlenu wodoru (roztwór wodny 50% H₂O₂ stabilizowany 200 ppm fosforanów) w ciągu 20 minut utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80°C do 85°C. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru mieszaninę podgrzano do 90°C. Zawartość reaktora mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr/min., przez 3 h. Gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z 2500 ml wody destylowanej i ochładzano do

temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddano filtracji i suszeniu pod ciśnieniem (0,09 MPa) w 30°C, otrzymując półprodukt stanowiący mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 20 mg KOH/g. Półprodukt zawiera także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami 2 co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 30 mg KOH/g. Lepkość półproduktu wynosi 9,5 mPa s.

Etap 2

50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stąpieniu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 29 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami 2 co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 52 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 10,5 mPa.s.

Przykład 11

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stąpieniu w temperaturze 80°C, dodano 200 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 26 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 49 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 10,5 mPa s.

Przykład 12

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie I, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stąpieniu w temperaturze 80°C, dodano 300 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 28 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 48 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 10,9 mPa s.

Przykład 13

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stąpieniu w temperaturze 80°C, dodano 300 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję pro wadzono przez 2,5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 20 mg KOH/g, Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 34 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 9,7 mPa.s.

Przykład 14

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano

stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 100°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 100°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 18 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlenia 64 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 9,8 mPa·s.

Przykład 15

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu oraz 0,05 g acetyloacetonianu wanadylu (VI) wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 300 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 68 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlenia 114 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 14,9 mPa s.

Przykład 16

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu oraz 0,5 g *N*-hydroksyftalimidu wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 300 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 27 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlenia 37 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 9,7 mPa s.

Przykład 17

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, 0,05 g acetyloacetonianu wanadylu (VI) oraz 0,5 g *N*-hydroksyftalimidu wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 300 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 56 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlenia 81 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 14,6 mPa·s.

Przykład 18

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu oraz 0,05 g acetyloacetonianu wanadylu (VI) wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 41 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych

kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 74 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 16,1 mPa·s.

Przykład 19

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu oraz 0,5 g *N*-hydroksyftalimidu wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapieniu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 30 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 77 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 10,7 mPa·s.

Przykład 20

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, 0,05 g acetyloacetonianu wanadylu (VI) oraz 0,5 g *N*-hydroksyftalimidu wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapieniu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 40 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 66 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 16,0 mPa·s.

Przykład 21

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu oraz 0,05 g acetyloacetonianu wanadylu (VI) wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapieniu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 100°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 100°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 23 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 39 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 11,6 mPa·s.

Przykład 22

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu oraz 0,5 g *N*-hydroksyftalimidu wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapieniu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 100°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 100°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 20 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlania 71 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 9,5 mPa·s.

Przykład 23

Postępując jak w przykładzie I w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, 0,05 g acetyloacetonianu wanadylu (VI) oraz 0,5 g *N*-hydroksyftalimidu wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapieniu w temperaturze 80°C, dodano 150 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez

2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 100°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 100°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 30 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlenia 45 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 11,0 mPa·s.

Przykład 24

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 300 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano tlenem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie tlenu do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 2,5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem tlenu wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 21 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlenia 38 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 8,9 mPa·s.

Przykład 25

Postępując jak w przykładzie 1 w etapie 1, 50 g otrzymanego w pierwszym etapie półproduktu, wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora poddano stapianiu w temperaturze 80°C, dodano 300 ml wody. Kolejno, reaktor przedmuchano powietrzem z przepływem 100 l/h przez 2 minuty. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 120°C i zwiększono ciśnienie powietrza do 0,5 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu uzyskania żądanej temperatury 120°C, przy 1200 obr/min z przepływem powietrza wynoszącym 30 l/h. Po zakończeniu reakcji, reaktor rozprężano na gorąco, wodę odsączono, a otrzymany produkt, osuszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,02 MPa w 80°C, otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych o liczbie kwasowej 20 mg KOH/g. Produkt zawierał także estry tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową, o czym świadczy wartość liczby zmydlenia 34 mg KOH/g. Lepkość produktu wynosi 9,7 mPa·s.

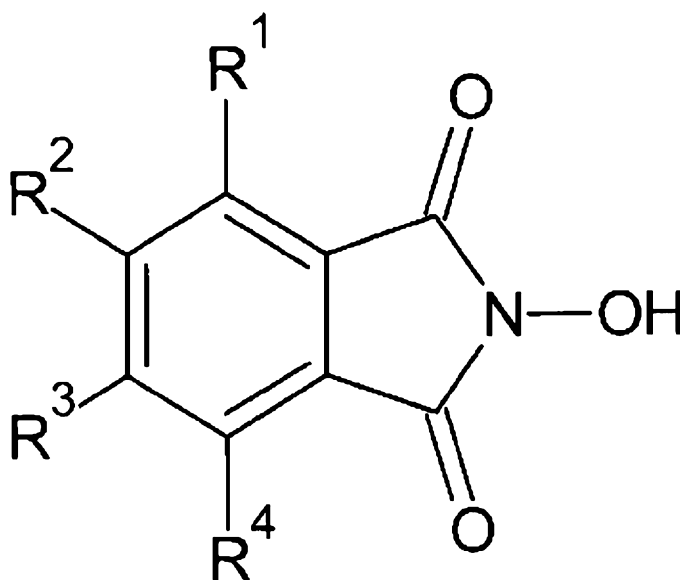
Przedstawiony sposób według wynalazku obejmuje dwa etapy. W pierwszym etapie długołańcuchowe alfa-olefiny utleniane są z wykorzystaniem nadtlenu wodoru do produktów częściowego utleniania, w których największy udział procentowy stanowią diole wycinalne. Otrzymany produkt częściowego utleniania poddawany jest oczyszczaniu poprzez przemywanie na gorąco wodą, którą po oziębieniu mieszaniny do temperatury otoczenia oddziela się poprzez filtrację, a produkt suszy się z resztek wody pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany półprodukt, w kolejnym etapie poddano utlenianiu gazami zawierającymi tlen w dyspersji wodnej otrzymując mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych. Jako surowce można stosować mieszaniny alfa-olefin zawierających powyżej 50% masowych olefin (korzystnie powyżej 88%) o liczbie atomów węgla od 30 do 60. Mieszaniny takie powstają podczas krakingu termicznego polietylenu lub parafin, procesów oligomeryzacji etylenu. Przetworzenie mieszaniny alfa-olefin, w mieszaniny kwasów karboksylowych poszerza rynek zbytu tych związków i wpływa na zwiększenie ich wartości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób dwustopniowego utleniania długołańcuchowych alfa-olefin w dyspersji wodnej do kwasów karboksylowych, **znamienny tym**, że proces prowadzi się dwuetapowo, w pierwszym etapie długołańcuchowe alfa-olefiny o liczbie atomów węgla od 30 do 60 poddaje się utlenianiu nadtlakiem wodoru o stężeniu 5% do 70%, wobec 0,01% do 20% wagowych kwasu wolfradowego, czwartorzędowej soli amoniowej w ilości 1% do 6% wagowych, w temperaturze 50°C do 160°C, w czasie 1 h do 50 h, otrzymując surowy półprodukt, który miesza się w temperaturze 20°C do 100°C z wodą, w stosunku masowym od 1:100 do 100:1 schładza do temperatury pokojowej, usuwa poprzez filtrację, suszy pod ciśnieniem w zakresie 0,001 MPa do

- 0,09 MPa, w temperaturze 20°C do 100°C, następnie w drugim etapie otrzymany półprodukt poddaje się utlenianiu gazami zawierającymi tlen, w wodzie, w stosunku masowym półproduktu do wody w zakresie od 1:1 do 1:20, korzystnie od 1:3 do 1:6, w temperaturze od 60°C do 180°C, korzystnie w 120°C, w czasie od 1 h do 20 h, korzystnie 5 h, pod ciśnieniem 0,11 MPa do 3,0 MPa, korzystnie 1,0 MPa.
2. Sposób dwustopniowego utleniania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako półprodukt stosuje się mieszaninę utlenionych długocząsteczkowych węglowodorów o liczbie atomów węgla od 30 do 60, zawierającej: diole wycinalne oraz wyższe alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe oraz estry kwasów karboksylowych oraz nienasycone alfa-olefiny o stężeniu nie przekraczającym 36%.
 3. Sposób dwustopniowego utleniania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nadtlenek wodoru stosuje się tlenowe kwasy nieorganiczne takie jak kwas fosforowy (V), kwas siarkowy (VI).
 4. Sposób dwustopniowego utleniania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie nadtlenkiem wodoru prowadzi się w obecności organicznego rozpuszczalnika niepolarnego takiego jak heksan, cykloheksan, metylocykloheksan, toluen, benzen.
 5. Sposób dwustopniowego utleniania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gazy zawierające tlen stosuje się: powietrze, powietrze wzbogacone lub zubożone w tlen, tlenem lub inną mieszaniną gazową zawierającą tlen.
 6. Sposób dwustopniowego utleniania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gazy zawierające tlen stosuje się związki wanadu takie jak: acetyloacetoniany, siarczany, tlenki, chlorki.
 7. Sposób dwustopniowego utleniania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie gazami zawierającymi tlen prowadzi się wobec wzoru ogólnego 1, gdzie R¹, R², R³, R⁴ oznaczają podstawnik: H-, alkilo -C_nH_{2n+1} gdzie n=1-12, alkiloksy C_nH_{2n+1}O- gdzie n=1-12, fenyłowy, alkiloksykarbonyłowy C_nH_{2n+1}OCO- gdzie n=1-12, taki jak R=H (N-hydroksyftalimid), R=C₁₂H₂₅OOC (4-dodecyloksykarbonylo-N-hydroksyftalimid).

Rysunek



Wzór 1