

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237109**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428156**

(22) Data zgłoszenia: **13.12.2018**

(51) Int. Cl.
C07D 301/19 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)

(54) **Sposób epoksydowania oleju lnianego za pomocą kwasu nadoctowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
15.06.2020 BUP 13/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
22.03.2021 WUP 06/21

(73) Uprawniony z patentu:
**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**MARLENA MUSIK, Szczecin, PL
EUGENIUSZ MILCHERT, Szczecin, PL
EDYTA MAKUCH, Szczecin, PL**

PL 237109 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób epoksydowania oleju lnianego za pomocą kwasu nadoctowego.

Szereg epoksydowanych olejów roślinnych lub ich estrów alkilowych stosuje się jako plastyfikatory i stabilizatory polimerów, łatwo biodegradowalne smary, antyutleniacze, półprodukty w syntezach poliooli, aminoalkoholi i innych związków z aktywnym wodorem, stosowanych w produkcji poliuretanów, środków powierzchniowo czynnych (emulgatory, środki piorące, myjące).

Przemysłowe metody epoksydowania olejów roślinnych polegają na reakcji wiązań nienasyconych wybranych olejów (sojowy, rzepakowy, kanola, rycynowy, kukurydziany i inne) z kwasem nadoctowym lub nadmrówkowym w obecności kwasu siarkowego lub silnie kwaśnego kationitu jako katalizatora. W procesach tych powstają jednak znaczne ilości produktów ubocznych, głównie glikoli, mono- i dihydroksyestrów kwasu mrówkowego lub octowego. Kwas nadoctowy lub nadmrówkowy powstaje „*in situ*” w reakcji 30–70 proc. nadtlenu wodoru z odpowiednim z wymienionych katalizatorów lub otrzymuje się bezpośrednio przed epoksydowaniem (*R. Mungro, Narayan C. Pradhan, V.V. Goud, A. K. Dalai, Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin, J. Am. Oil Chem. Soc. 2008, 85, 887–896; Pat. USA 4 215 058, 1980, Proces of epoxidation of oils, Eric Jourdan-Laforte*).

Znane jest również epoksydowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych za pomocą wodor nadtlenu tert-butyłu (WNTB) w obecności mezoporowatego katalizatora Ti-MCM-41, zawierającego tytan Ti(IV) wbudowany do struktury krzemionki. Epoksydowano estry metylowe otrzymane podczas transestryfikacji olejów: słonecznikowego, kolendrowego, rycynowego, sojowego. Najwyższe selektywności przemian wiązań podwójnych do grup oksiranowych i najwyższe konwersje wiązań podwójnych otrzymano w reakcji z estrami metylowymi oleju sojowego i rycynowego. (*M. Guidotti, N. Ravasio, R. Psaro, E. Gianotti, L. Marchese, S. Coluccia. Heterogeneous catalytic epoxidation of fatty acid methyl esters on titanium-grafted silicas, J. Mol. Catalysis A: Chem. 2006, 250, 218–225*).

Amorficzny tytan osadzony na krzemionce (Ti/SiO₂) stosowano jako katalizator epoksydowania oleinianu metylu za pomocą WNTB w obecności takich rozpuszczalników jak: toluen, n-heksan, acetonitryl. Ten sposób pozwalał uzyskiwać podobne wydajności grup epoksydowych jak w przypadku katalizatora Ti-MCM-41. Otrzymywanie katalizatora Ti/SiO₂ jest jednak prostsze i nie wymaga użycia surfaktanta. Jednocześnie wolniej obniża się jego aktywność na skutek wymywania tytanu. (*L.A. Rios, P. Weckes, H. Schuster, W. F. Hoeldrich, Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils, J. Catal. 2005, 232, 19–26*).

Ze zgłoszenia patentowego P.407165 znany jest sposób epoksydowania oleju lnianego, który charakteryzuje się tym, że miesza się olej lniany z lodowatym kwasem octowym oraz kwasem siarkowym i stopniowo dodaje się nadtlenek wodoru o stężeniu 30% wag. Proces prowadzi się w temperaturze 20 do 50°C, przy stosunku molowym nadtlenu wodoru do kwasu octowego i do kwasu siarkowego 0,5 : 0,25 : 0,01 oraz stosunku molowym nadtlenu wodoru do oleju lnianego 3 – 12 : 1, podczas intensywnego mieszania. Roztwór poreakcyjny miesza się co najmniej 3 godz. od zakończenia wprowadzania nadtlenu wodoru, ochładza do temperatury otoczenia, dodaje równą objętościowo ilość wody, następnie oddziela górną warstwę organiczną od wodnego roztworu kwasu octowego i siarkowego, warstwę organiczną zubożoną się 1 do 5% roztworem węgla sodu do pH = 7 i suszy się. Warstwę organiczną suszy się w temperaturze 30°C, pod ciśnieniem obniżonym od 20 do 60 kPa albo bezwodnym siarczanem sodu, a następnie prowadzi filtrację.

Ze zgłoszenia patentowego P.427356 znany jest sposób otrzymywania epoksydowanego oleju lnianego, w procesie technologicznym polegającym na działaniu nadkwasem octowym, otrzymywanym w reakcji lodowatego kwasu octowego z nadtlakiem wodoru w obecności kwasu siarkowego(VI) jako katalizatora, który charakteryzuje się tym, że miesza się lodowaty kwas octowy ze stężonym kwasem siarkowym w ilości od 2–3% wag w stosunku do sumy użytego kwasu octowego i roztworu nadtlenu wodoru, podwyższa się temperaturę do 40°C i miesza się przez 20–30 min. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia w tak otrzymanym roztworze nadkwasu w kwasie octowym zubożoną się kwas siarkowy(VI) za pomocą wodorowęglanu sodu – NaHCO₃ lub węglanu sodu - Na₂CO₃ i prowadzi reakcję wprowadzając olej lniany w temperaturze 50–85°C, przy stosunku molowym użytego kwasu octowego do wiązania nienasyconego w oleju 0,8–1,4 : 1 i stosunku molowym wprowadzonego nadtlenu wodoru

do wiązania nienasyconego 0,8–6,0 : 1. Reakcję epoksydacji prowadzi się w czasie 6 godz. od zakończenia wprowadzania oleju lnianego, podczas intensywnego mieszania. Wodorowęglan sodu lub węglan sodu stosuje się w ilości stechiometrycznej w stosunku do wprowadzonego kwasu siarkowego(VI).

Sposób epoksydowania oleju lnianego, według wynalazku, za pomocą kwasu nadoctowego powstającego „*in situ*” w reakcji kwasu octowego z nadtlaniem wodoru w obecności katalizatora, charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się Ti-SBA-15 w ilości 3,0–10,0% wagowej w stosunku do epoksydowanego oleju. Proces prowadzi się w temperaturze 50–80°C, przy stosunku molowym nadtlenu wodoru do ilości wiązań nienasyconych w oleju $H_2O_2/C = C = 1,0–4,0 : 1$, kwasu octowego do ilości wiązań nienasyconych w oleju $CH_3COOH/C = C = 0,4–0,7 : 1$. Następnie roztwór poreakcyjny ochładza się do temperatury otoczenia, odfiltruje krysztaly katalizatora, rozdziela na warstwę wodną i organiczną zawierającą epoksydowany olej. Warstwę organiczną przemycza się wodą w celu usunięcia kwasu octowego, po czym osusza pod obniżonym ciśnieniem 20–30 kPa z ciągłym przepływem azotu.

Reakcję epoksydacji prowadzi się w czasie 4–8 godzin od zakończenia wprowadzania 30–60% roztworu nadtlenu wodoru.

Warstwę organiczną przemycza się wodą co najmniej dwa razy.

Zaletą epoksydowania oleju lnianego w obecności katalizatora Ti-SBA-15 jest możliwość prowadzenia procesu w stosunkowo łagodnych warunkach (ciśnienie atmosferyczne, temperatura 50–80°C). W powiązaniu ze stosowaniem równomolowego lub nieco wyższego stosunku molowego nadtlenu wodoru do ilości wiązań nienasyconych wiąże się to zapewnieniem bezpiecznych warunków pracy. Powstający przejściowo kwas nadoctowy nie gromadzi się w środowisku reakcji, ponieważ przereagowuje z wiązaniami podwójnymi oleju. Szybkość reakcji powstawania kwasu nadoctowego jest niższa niż zachodzącej pod jego wpływem epoksydacji. Dodatkową korzyścią jest łatwość otrzymywania katalizatora Ti-SBA-15. W jego syntezie zużywa się łatwo biodegradowalne trójblokowe kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu typu poli-(EO-PO-EO) o handlowej nazwie Pluronic.

W porównaniu do innych mezoporowatych katalizatorów tytanowo-silikatowych (Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-MCM-51) katalizator Ti-SBA-15 ma większą średnicę porów, sięgającą 50 Å, większą grubość ścian, wyższą odporność termiczną. To sprawia, że w procesie epoksydowania mogą brać udział duże cząsteczki oleju, docierając do miejsc aktywnych tytanu położonych wewnątrz porów.

Przedmiot wynalazku przedstawiają poniższe przykłady wykonania.

Przykład 1

Do szklanej kolby reakcyjnej o pojemności 150 cm³, wyposażonej w mieszadło propelerowe, termometr, chłodnicę zwrotną, wkraplacz wprowadzono 29,0 g oleju lnianego, 2,2 g katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-SBA-15 oraz 1,8 g lodowatego kwasu octowego. Podczas mieszania z szybkością obrotów mieszadła 1200 rpm, po ustaleniu w reaktorze temperatury 50°C, w ciągu 30 min wkroplono 8,3 g nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wag. Stałą temperaturę reakcji utrzymywano za pomocą ultratermostatu z obiegiem wodnym. Proces prowadzono 8 godz. od zakończenia wprowadzania nadtlenu. W tak prowadzonym procesie stosunek molowy nadtlenu wodoru do ilości wiązań nienasyconych wynosił $H_2O_2/C = C = 1,0 : 1$ a stosunek molowy $CH_3COOH/C = C = 0,4 : 1$. Zawartość wiązań nienasyconych obliczono w oparciu o oznaczoną zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych w oleju (norma międzynarodowa EN ISO 5508:1990). Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury otoczenia na filtrze ze szkła spiekanego oddzielano krysztaly katalizatora. W rozdzielaczu wyodrębniano warstwę epoksydowanego oleju i warstwę wodną zawierającą kwas octowy. Epoksydowany olej trzykrotnie przemyczano wodą destylowaną w ilości po 20 cm³. Warstwę epoksydowanego oleju po ostatnim przemyciu osuszano w wyparce obrotowej z odparowaniem wody pod próżnią 20 kPa, z ciągłym przepływem azotu przez osuszany produkt. Liczba epoksydowa otrzymanego oleju wynosiła: $LE = 0,21 \text{ mol}/100 \text{ g oleju}$. Liczba jodowa oleju przed epoksydacją wynosiła $LI_0 = 0,73 \text{ mol}/100 \text{ g oleju}$, po epoksydowaniu obniżyła się do $LI = 0,45 \text{ mol}/100 \text{ g oleju}$. Konwersja wiązań podwójnych wyniosła $K = 38,4\%$, przy selektywności przemiany do związków oksiranowych $S = 75,0\%$. Konwersję obliczano z zależności: $K = (LI_0 - LI)/LI_0 \times 100\%$, gdzie LI_0 – liczba jodowa oleju przed epoksydowaniem (mol/100 g oleju), LI – liczba jodowa oleju po epoksydowaniu (mol/100 g oleju). Selektywność przemiany ustalano na podstawie zależności: $LE/(LI_0 - LI) \times 100\%$.

Przykład 2

Do reaktora jak w przykładzie 1 wprowadzono 30,0 g oleju lnianego, 1,6 g katalizatora Ti-SBA-15 oraz 3,3 g lodowatego kwasu octowego. Podczas mieszania z intensywnością 900 rpm, po uzyskaniu w reaktorze temperatury 80°C, w ciągu 20 min stopniowo wprowadzono 17,3 g nadtlenu wodoru o stę-

zeniu 60% wag. Na podstawie obliczeń przedstawionych w przykładzie 1 w realizowanym procesie stosowano: stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C} = \text{C} = 4 : 1$, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C} = \text{C} = 0,7 : 1$. Po zakończeniu wprowadzania nadtlenu kontynuowano epoksydowanie w ciągu 4 godz. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i na lejku z przegrodą ze szkła spiekanego odfiltrowano kryształy katalizatora. Przesącz rozdzielono na warstwę organiczną, zawierającą epoksydowany olej i wodną z zawartym w niej kwasem octowym. Warstwę organiczną dwukrotnie przemyto wodą destylowaną w celu usunięcia rozpuszczonego w niej kwasu octowego. Warstwę organiczną po drugim przemywaniu osuszono na wyparce obrotowej, pod ciśnieniem obniżonym do 30 kPa, podczas ciągłego przepływu azotu. Oznaczona liczba epoksydowa tak otrzymanego oleju wynosiła $\text{LE} = 0,31 \text{ mol}/100 \text{ g}$ oleju a liczba jodowa $\text{LI} = 0,40 \text{ mol}/100 \text{ g}$ oleju. Z obliczeń jak w przykładzie 1 wynika, że konwersja wiązań podwójnych wyniosła $\text{K} = 45,2\%$, przy selektywności przemiany do epoksywiązków $\text{S} = 93,9\%$.

Przykład 3

W szklanym reaktorze o pojemności 100 cm^3 z wyposażeniem jak w przykładzie 1 umieszczono 15,0 g oleju lnianego, 0,5 g katalizatora Ti-SBA-15 oraz 1,3 g lodowatego kwasu octowego. Podczas mieszania z intensywnością 1500 rpm, po ogrzaniu w ultratermostacie do temperatury 70°C , w ciągu 30 min wkroplono 8,0 g nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wag. Z podanych ilości reagentów i rozpuszczalnika wynika, że proces prowadzono przy stosunku molowym $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C} = \text{C} = 1,9 : 1$ i $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C} = \text{C} = 0,6 : 1$. Czas mierzony od zakończenia dozowania nadtlenu wodoru wynosił 7 godz. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury otoczenia metodą filtracji oddzielono katalizator. Filtrat rozdzielono na warstwę organiczną, zawierającą głównie epoksydowany olej oraz wodną, w której znajdował się kwas octowy. Warstwę organiczną przemyto 2 razy wodą destylowaną w ilości po 20 cm^3 w celu usunięcia kwasu octowego. Przemytą warstwę organiczną osuszano w wyparce obrotowej. Pod próżnią 20 kPa, podczas ciągłego przepływu azotu, usunięto wodę. Ilość wprowadzonego tlenu oksiradowego, wyrażona liczbą epoksydową wyniosła: $\text{LE} = 0,14 \text{ mol}/100 \text{ g}$ oleju, a ilość wiązań podwójnych wyrażona liczbą jodową: $\text{LI} = 0,53 \text{ mol}/100 \text{ g}$ oleju. Tym oznaczeniom odpowiada konwersja wiązań nienasyconych: $\text{K} = 27,4\%$, przy selektywności przemiany: $\text{S} = 70,0\%$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób epoksydowania oleju lnianego za pomocą kwasu nadoctowego powstającego „*in situ*” w reakcji kwasu octowego z nadtlakiem wodoru w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się Ti-SBA-15 w ilości 3,0–10,0% wagowy w stosunku do epoksydowanego oleju, przy czym proces prowadzi się w temperaturze $50\text{--}80^\circ\text{C}$, przy stosunku molowym nadtlenu wodoru do ilości wiązań nienasyconych w oleju $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C} = \text{C} = 1,0\text{--}4,0:1$, kwasu octowego do ilości wiązań nienasyconych w oleju $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C} = \text{C} = 0,4\text{--}0,7:1$, następnie roztwór poreakcyjny ochładza się do temperatury otoczenia, odfiltruje kryształy katalizatora, rozdziela na warstwę wodną i organiczną zawierającą epoksydowany olej, po czym warstwę organiczną przemywa się wodą i osusza pod obniżonym ciśnieniem 20–30 kPa z ciągłym przepływem azotu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję epoksydacji prowadzi się w czasie 4–8 godzin od zakończenia wprowadzania 30–60% roztworu nadtlenu wodoru.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwę organiczną przemywa się wodą co najmniej dwa razy.