

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238458**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422451**

(22) Data zgłoszenia: **07.08.2017**

(51) Int.Cl.

C11C 3/00 (2006.01)

C07D 301/14 (2006.01)

(54)

Sposób epoksydacji oleju rzepakowego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

11.02.2019 BUP 04/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

23.08.2021 WUP 21/21

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**GRZEGORZ LEWANDOWSKI, Dobra, PL
EUGENIUSZ MILCHERT, Szczecin, PL
ŁUKASZ SAŁACIŃSKI, Rzeczyca, PL**

(74) Pełnomocnik:

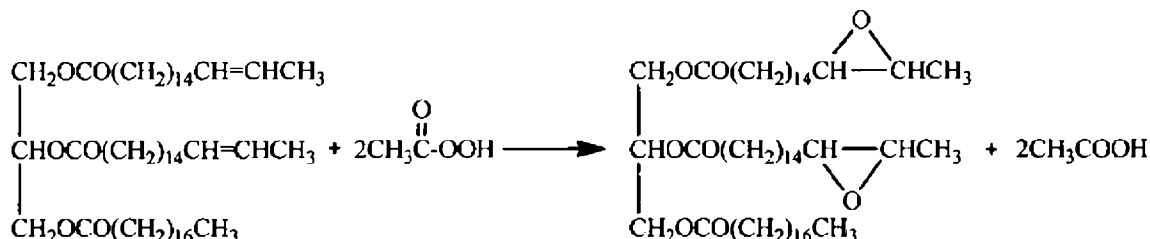
rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 238458 B1

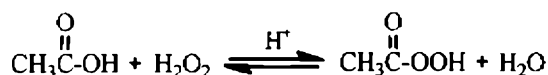
Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób epoksydacji oleju rzepakowego.

Największe znaczenie w przemysłowych procesach epoksydacji ma obecnie kwas nadoctowy, otrzymywany *in situ* w reakcji kwasu octowego z nadtlaniem wodoru o stężeniu 20–80% wag., w obecności silnego kwasu mineralnego (siarkowy, fosforowy) lub silnie kwaśnej żywicy jonowymiennej jako katalizatora syntezy. Jako żywicę najczęściej stosuje się sulfonowany polistyren lub sulfonowany kopolimer styrenu i diwinylobenzenu. Najbardziej cenione są epoksydowane oleje o najwyższym przereagowaniu wiązań nienasyconych do grup oksiranowych. Wynika to z szerokiego zastosowania otrzymywanych z nich polioli zwłaszcza w produkcji poliuretanów. Jeden z przypadków epoksydacji przedstawia poniższy schemat reakcji:



Peroksydacja kwasu octowego nadtlaniem wodoru do kwasu nadoctowego zachodzi w obecności silnie kwaśnych katalizatorów i wymaga wysokich stosunków molowych kwasu octowego do nadtlenu wodoru:



Metoda najbardziej zbliżona do przedstawionej w nowym sposobie postępowania polega na epoksydacji oleju rzepakowego nadkwasem octowym lub mrówkowym, otrzymanym w reakcji odpowiednio kwasu octowego lub mrówkowego w reakcji z nadtlaniem wodoru, w obecności silnie kwaśnego kationitu Amberlite IR 120H. Metoda została przedstawiona w publikacji: R. Mungroo, N.C. Pradhan, V.V. Goud, A.K. Dalai, *Journal of the American Oil Chemist' Society* 2008, **85**, 887–896. Epoksydację prowadzono jednostopniowo, w temperaturze 75°C, przy stosunku molowym lodowatego kwasu octowego do liczby wiązań nienasyconych 0,5:1, stosunku molowym 30-proc. nadtlenu wodoru do liczby wiązań nienasyconych 1,1:1, w czasie 8 godz. Nie uzyskano jednak pełnego przereagowania wiązań nienasyconych. Selektyność przemiany wiązań nienasyconych do grup oksiranowych nie przekraczała 90%.

Niedogodnością jednostopniowych procesów epoksydacji w obecności silnie kwaśnych żywic jonowymiennych lub kwasów mineralnych jest możliwość występowania wysokich stężeń nadkwasu octowego lub mrówkowego. Wysokie stężenie nadkwasu octowego w środowisku reakcji (powyżej 40% wag.) może spowodować wybuchowy przebieg epoksydacji, ze względu na egzotermiczność procesu i brak możliwości szybkiego odprowadzenia znacznych ilości ciepła. W skali przemysłowej bezpieczniejsze są procesy, w których nadkwas octowy jest wytwarzany *in situ* w obecności związku poddawanego epoksydacji w porównaniu z procesami, w których wytwarza się go w oddzielnej operacji jednostkowej. W takich rozwiązaniach powstający nadkwas octowy zużywa się podczas procesu ze względu na większą szybkość reakcji epoksydacji w porównaniu z reakcją powstawania nadkwasu. Istotną rolę odgrywa tu reaktywność epoksydowanego związku.

Podstawową trudność w uzyskaniu wysokiej selektywności przemiany wiązań nienasyconych do grup oksiranowych sprawiają reakcje następce w wyniku których pod wpływem kwasu octowego, w kwaśnym środowisku reakcji grupy oksiranowe przereagowują do wicynalnych glikoli, hydroksyoc-tanów, hydroksynadoc-tanów, hydroksynadtlenców, związków karbonylowych, lub jednocześnie ulegają częściowej polimeryzacji. Udział tych reakcji wzrasta po osiągnięciu dostatecznie wysokiego stężenia grup oksiranowych.

Z opisu patentowego PL225806 znany jest sposób epoksydowania oleju rzepakowego, polegający na reakcji z kwasem nadoctowym *in situ*, powstającym podczas mieszania lodowatego kwasu octowego z nadtlaniem wodoru w obecności silnie kwaśnego kationitu, który charakteryzuje się tym, że nadtlenek wodoru wprowadza się tak, aby utrzymać stałą temperaturę reakcji, to znaczy przez

20 do 30 minut. Nadtlenek wodoru wprowadza się podczas intensywnego mieszania, które mierzone obrotami mieszadła wynosi 1600 do 2000 rpm i kontynuuje się mieszanie przez 2 do 6 godzin od zakończenia wprowadzania nadtlenu wodoru. Mieszaninę poreakcyjną ochładza się do temperatury otoczenia, odfiltrowuje się kationit, przemywa go eterem etylowym. Przesącz łączy z ciekłą warstwą organiczną produktu poreakcyjnego i przemywa się wodą zdemineralizowaną do uzyskania odczynu obojętnego roztworu przemywającego, tj. $\text{pH} = 7$. Silnie kwaśny kationit na filtrze przemywa się eterem etylowym w ilości co najmniej równej trzem jego objętościom. Kationit stosuje się w ilości od 15 do 20% w stosunku do oleju rzepakowego. Reakcję prowadzi się przy stosunku molowym kwasu octowego do ilości wiązań nienasyconych 0,5–0,9:1, zaś nadtlenu wodoru do ilości wiązań nienasyconych 1,5–2,0:1, w temperaturze od 50–65°C.

Z opisu patentowego PL 224229 znany jest sposób epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym lub mrówkowym, otrzymanym *in situ* w reakcji kwasu octowego lub mrówkowego z nadtlenkiem wodoru, który charakteryzuje się tym, że otrzymywanie nadkwasu octowego lub mrówkowego oraz epoksydowanie oleju rzepakowego prowadzi się w obecności katalizatora tytanowo-silikalitowego Ti-MWW i rozpuszczalnika. Następnie roztwór poreakcyjny ochładza się do temperatury otoczenia, usuwa się kryształy katalizatora metodą filtracji, oddziela warstwę wodną od organicznej, neutralizuje warstwę organiczną do $\text{pH} = 7$ wodnym roztworem węglanu lub wodorowęglanu sodu, ponownie oddziela ją od warstwy wodnej i suszy bezwodnym siarczanem magnezu lub sodu lub pod ciśnieniem obniżonym do 5–10 kPa, w temperaturze 50–70°C, z ciągłym przepływem azotu i ponownie poddaje filtracji. W procesie stosuje się rozpuszczalnik aerotyczny taki jak izooktan, oktan, heksan. Czas epoksydacji wynosi 2 do 6 godzin od momentu zakończenia wprowadzania nadtlenu wodoru. Do neutralizacji warstwy organicznej stosuje się wodny roztwór węglanu lub wodorowęglanu sodu o stężeniu w granicach od 1 do 6%. Katalizator tytanowo-silikalitowy Ti-MWW stosuje się w ilości 10 do 20% wag. w stosunku do ilości oleju rzepakowego.

Sposób epoksydacji oleju rzepakowego, według wynalazku, nadkwasem octowym *in situ*, otrzymanym w reakcji kwasu octowego z nadtlenkiem wodoru w obecności katalizatora – silnie kwaśnej żywicy jonowymiennej typu sulfonowanego polistyrenu lub kopolimeru styrenu z diwinylobenzenem, w sposób okresowy lub ciągły, w temperaturze 50–80°C, podczas intensywnego mieszania, charakteryzuje się tym, że warstwę wodną z katalizatorem z pierwszego stopnia epoksydacji poddaje się reakcji w drugim stopniu po dodaniu oleju rzepakowego w ilości od 12,5 do 17,5% wag. w stosunku do początkowej ilości oleju, do uzyskania w produkcie łącznie nie więcej niż 0,2% wagowych nadkwasu octowego i nadtlenu wodoru. Następnie produkt kieruje na wirówkę, a odwirowany katalizator recyrkuje się do reaktora pierwszego stopnia epoksydowania. Fazę ciekłą rozdziela się na warstwę organiczną i wodną. Warstwę organiczną recyrkuje się do pierwszego stopnia epoksydacji lub odprowadza jako produkt – epoksydowany olej rzepakowy. Warstwę wodną poddaje się destylacji azeotropowej na kolumnie destylacyjnej z użyciem cykloheksanu w celu oddestylowania wody, a kwas octowy jako niedogon destylacyjny o stężeniu 95–99% wagowych zawraca się do pierwszego stopnia epoksydacji. Proces epoksydacji w pierwszym stopniu prowadzi się do uzyskania warstwy wodnej zawierającej 3–12% wag. nadtlenu wodoru, 17–40% wagowych kwasu octowego, 3–20% wagowych kwaśnej żywicy jonowymiennej.

Nadkwas octowy otrzymuje się w reakcji kwasu octowego z 20–70% nadtlenkiem wodoru. Stosuje się kolumnę destylacyjną do odwadniania kwasu octowego zawierającą 15 do 20 półek teoretycznych, pracującą pod ciśnieniem atmosferycznym.

Dzięki temu, że warstwę wodną z katalizatorem, po oddzieleniu za reaktorem pierwszego stopnia, kieruje się do reaktora drugiego stopnia i poddaje reakcji z dodatkową ilością oleju rzepakowego następuje pełne zużycie utworzonego kwasu nadoctowego i wprowadzonego nadtlenu wodoru. Sposób, według wynalazku, pozwala zmieniać stosunek ilościowy zawartości wiązań nienasyconych do ilości grup oksiranowych. Umożliwia również pełne przereagowanie nadtlenu wodoru i nadkwasu octowego. Proces prowadzi się w sposób periodyczny. Dodatkową korzyścią rozwiązania jest poprawa bezpieczeństwa pracy instalacji epoksydowania.

Przedmiot wynalazku bliżej wyjaśniają poniższe przykłady wykonania i rysunek, na którym przedstawiono schemat procesu epoksydacji, gdzie w.w. – oznacza warstwę wodną, w.o. – warstwę organiczną.

Przykład 1

Do reaktora 1 o pojemności 1000 cm³, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr, podczas intensywnego mieszania wprowadzono 280 g oleju rzepakowego,

2 g lodowatego kwasu octowego razem z 15 g kwasu octowego o stężeniu 99% wag., odzyskanego na kolumnie destylacyjnej 5, oraz 27 g żywicy jonowymiennej Amberlyst 15. Po podgrzaniu zawartości reaktora do 50°C w ciągu 40 min stopniowo wprowadzono 75 g około 30% nadtlenu wodoru. W czasie dozowania nadtlenu wodoru reaktor 1 chłodzono przepływem wodnym roztworem glikolu etylenowego o temperaturze -5°C. Epoksydowanie prowadzono 4 godz. od momentu zakończenia wkraplania nadtlenu wodoru. Po zatrzymaniu mieszań i rozdzieleniu faz warstwę organiczną odprowadzano do zbiornika epoksydowanego oleju 9. Warstwę wodną stosowano do epoksydowania dodatkowych ilości oleju rzepakowego w reaktorze drugiego stopnia 2. Z reaktora 1 odprowadzano 110 g warstwy wodnej, zawierającej żywicę jonowymienną, używaną jako katalizator. W warstwie tej stężenie nadtlenu wodoru wynosiło 6% wag. a stężenie kwasu octowego 17% wag. W reaktorze 2 po wprowadzeniu dodatkowych 61 g oleju rzepakowego prowadzono epoksydowanie drugiego stopnia w ciągu 5 godz. W tym reaktorze temperatura epoksydacji wynosiła 50°C. Zawartość reaktora 2 kierowano na wirówkę 3. Oddzielony katalizator w postaci żywicy jonowymiennej zwracano do reaktora pierwszego stopnia 1. Odciek z wirówki przesyłano do rozdzielacza faz 4. Warstwę organiczną recyrkulowano do reaktora pierwszego stopnia 1 lub przesyłano do zbiornika epoksydowanego oleju 9. Warstwę wodną poddawano destylacji azeotropowej na kolumnie odwadniającej 5. W temperaturze 69,5°C oddestylowywano heteroazeotrop woda-cykloheksan. Po skropleniu par w skraplaczu 7 i rozwarstwieniu w rozdzielaczu 8 warstwę organiczną z cykloheksanem zwracano na kolumnę a warstwę wodną odprowadzano do ścieków. W wyparce kolumny destylacyjnej 6 otrzymano 16 g zatężonego kwasu octowego o stężeniu 99% wag., który w całości recyrkulowano do reaktora pierwszego stopnia epoksydacji 1.

W prowadzonym procesie konwersja oleju rzepakowego, liczona ze stosunku różnicy liczby jodowej przed i po epoksydacji względem liczby jodowej przed epoksydacją po pomnożeniu przez 100% wynosiła – $K = 98,6\%$. Selektywność przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego, liczona ze stosunku liczby epoksydowej oleju po epoksydacji względem różnicy liczby jodowej przed i po epoksydacji po pomnożeniu przez 100% wynosiła – $S = 95,7\%$.

Przykład 2

Do reaktora jak w przykładzie 1 wprowadzono 300 g oleju rzepakowego, 21 g kwasu octowego o stężeniu 95% wag., recyrkulowanego z wyparki 6 przy kolumnie destylacyjno-odwadniającej 5, oraz 50 g żywicy jonowymiennej Dowex 50WX2. Zawartość reaktora ogrzewano do temperatury 70°C i partiami po kilka mililitrów w ciągu 30 min wprowadzono 31 g nadtlenu wodoru o stężeniu 60% wag. Szybkość dozowania nadtlenu wodoru regulowano tak aby temperatura w reaktorze zmieniała się nie więcej niż $\pm 1^\circ\text{C}$. Wymagało to zmian szybkości przepływu strumienia chłodzącego o temperaturze -5°C, podawanego z kriostatu. Po około 5 godz. prowadzenia procesu, od zakończenia wprowadzania nadtlenu wodoru, po zatrzymaniu mieszań, warstwę organiczną dekantowano do zbiornika epoksydowanego oleju 9. Warstwę wodną z żywicą jonowymienną o zawartości 7% wag. nadtlenu wodoru i 21% wag. kwasu octowego odpuszczano do reaktora 2, dodawano 43 g oleju rzepakowego i prowadzono epoksydowanie w temperaturze 70°C w ciągu 6 godz. do całkowitego przereagowania nadtlenu wodoru. Mieszaninę poreakcyjną kierowano na wirówkę 3 w celu oddzielenia żywicy jonowymiennej a odciek do rozdzielacza faz 4. Około połowy warstwy organicznej zwracano do reaktora a pozostałość wprowadzano do zbiornika produktu 9. Warstwę wodną z rozdzielacza 4 przesyłano na kolumnę destylacji azeotropowej 5, w której czynnikiem azeotropującym był n-heksan. W temperaturze 61,6°C odbierano heteroazeotrop woda-n-heksan. Po jego skropleniu i rozdzieleniu faz warstwę n-heksanu w sposób ciągły zwracano na kolumnę a wodę odprowadzano do ścieków. W wyparce 6 kolumny pozostawał około 95-proc. kwas octowy, który recyrkulowano do reaktora 1.

W tym sposobie wykonania konwersja oleju rzepakowego wynosiła $K = 91,2\%$ przy selektywności przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego $S = 85,7\%$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób epoksydacji oleju rzepakowego nadkwasem octowym *in situ*, otrzymanym w reakcji kwasu octowego z nadtlaniem wodoru w obecności katalizatora – silnie kwaśnej żywicy jonowymiennej typu sulfonowanego polistyrenu lub kopolimeru styrenu z diwinylobenzenem, w sposób okresowy lub ciągły, w temperaturze 50–80°C, podczas intensywnego mieszania, **znamienny tym**, że warstwę wodną z katalizatorem z pierwszego stopnia epoksydacji pod-

daje się reakcji w drugim stopniu po dodaniu oleju rzepakowego w ilości od 12,5 do 17,5% wagowych w stosunku do początkowej ilości oleju, do uzyskania w produkcie łącznie nie więcej niż 0,2% wagowych nadkwasu octowego i nadtlenu wodoru, następnie produkt kieruje na wirówkę, a odwirowany katalizator recyrkuje się do reaktora pierwszego stopnia, fazę ciełą rozdziela na warstwę organiczną i wodną i warstwę organiczną recyrkuje się do pierwszego stopnia epoksydacji lub odprowadza jako produkt – epoksydowany olej rzepakowy, zaś warstwę wodną, poddaje się destylacji azeotropowej na kolumnie destylacyjnej z użyciem cykloheksanu w celu oddestylowania wody, a kwas octowy jako niedogon destylacyjny o stężeniu 95–99% wagowych zawraca się do pierwszego stopnia epoksydacji, przy czym proces epoksydacji w pierwszym stopniu prowadzi się do uzyskania warstwy wodnej zawierającej 3–12% wag. nadtlenu wodoru, 17–40% wagowych kwasu octowego, 3–20% wagowych kwaśnej żywicy jonowymiennej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nadkwas octowy otrzymuje się w reakcji kwasu octowego z 20–70% nadtlaniem wodoru.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kolumnę destylacyjną do odwadniania kwasu octowego zawierającą 15 do 20 pól teoretycznych i pracującą pod ciśnieniem atmosferycznym.

Rysunek

