

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE
WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ
ZAKŁAD TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ

mgr inż. Anna Danuta Smagowicz

OTRZYMYWANIE EPOKSYDOWANEGO OLEJU RZEPAKOWEGO

Praca doktorska wykonana w Zakładzie Technologii Chemicznej Organicznej w ramach Studium Doktoranckiego przy WTiCh i przedłożona Radzie Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej w celu uzyskania stopnia doktora nauk technicznych.

Promotor:

prof. dr hab. inż. Eugeniusz Milchert

Szczecin 2011

Wyrażam podziękowania:

*Panu prof. dr hab. inż. **Eugeniuszowi Milchertowi** za życzliwą pomoc i opiekę naukową oraz za cenne uwagi i dyskusje nad tematem mojej pracy, które pozwoliły na odpowiednie ukierunkowanie i zakończenie pracy.*

*Panu dr inż. **Grzegorzowi Lewandowskiemu** bardzo dziękuję za cenne uwagi i pomoc w trakcie pisania niniejszej pracy.*

*Panu dr hab. inż. **Zbigniewowi Rozwadowskiemu** za pomoc w wykonaniu i zanalizowaniu widm rezonansu magnetycznego.*

*Osobne słowa podziękowania kieruję pod adresem **Mojej Rodziny** za wyrozumiałość i wiarę we mnie oraz pomoc okazaną podczas trwania Studiów Doktoranckich i wykonywania prac badawczych.*

Spis treści

Streszczenie	6
Summary	7
Spis stosowanych skrótów i oznaczeń	10
CZĘŚĆ LITERATUROWA	13
Wstęp	14
1. Procesy utleniania	15
1.1. Znaczenie procesów utleniania w przemysłowych syntezach organicznych.....	15
1.2. Czynniki utleniające i związane z nimi problemy procesów utleniania	16
1.3. Typy przemysłowych procesów utleniania.....	18
2. Budowa i własności związków epoksydowych	19
2.1. Reakcje przyłączenia (nukleofilowa addycja połączona z otwarciem pierścienia) ...	19
2.1.1. Przyłączenie wody	20
2.1.2. Przyłączenie alkoholi i fenoli.....	21
2.1.3. Przyłączenie kwasów karboksylowych.....	22
2.1.4. Przyłączenie amin	23
2.1.5. Przyłączenie siarkowodoru i merkaptanów	23
2.1.6. Przyłączenie halogenowodorów	24
2.1.7. Przyłączenie związków karbonylowych	24
2.1.8. Przyłączenie innych związków	25
2.2. Reakcje podstawienia (wymiany)	26
2.3. Reakcje izomeryzacji (przegrupowania).....	26
2.4. Reakcje polimeryzacji (powstawanie polieterów)	27
3. Metody otrzymywania związków epoksydowych	27
3.1. Przemysłowe metody produkcji związków epoksydowych.....	28
3.1.1. Epoksydowanie metodą chlorową	30
3.2. Epoksydowanie nadkwasami	31
3.2.1. Ogólne metody otrzymywania nadkwasów	32
3.2.1.1. Otrzymywanie nadkwasu octowego	32
3.2.1.2. Otrzymywanie nadkwasu mrówkowego	33
3.2.1.3. Inne metody otrzymywania nadkwasów organicznych	34
3.2.2. Metody epoksydowania nadkwasami	36
3.2.2.1. Epoksydowanie nadkwasami „in situ”	36
3.2.2.2. Epoksydowanie nadkwasami uprzednio wytworzonymi	38
3.2.2.3. Współczesne teorie mechanizmów epoksydowania nadkwasami	39
3.2.2.4. Mechanizm uwodnienia epoksyzwiązków w środowisku kwaśnym	40
3.3. Epoksydowanie wodoronadtlenkami	41
3.4. Epoksydowanie nadtlenkiem diwodoru	43
3.4.1. Sposób w obecności związków wolframu	43
3.4.2. Sposób w obecności katalizatorów tytanowo-silikaitowych	45
3.5. Inne metody epoksydowania.....	45
4. Epoksydowanie olejów roślinnych	46
4.1. Parametry technologiczne epoksydowania	49
4.1.1. Wpływ temperatury	50

4.1.2. Wpływ struktury związku nienasyconego	51
4.1.3. Wpływ rodzaju użytego nadkwasu	52
4.1.4. Wpływ środowiska reakcji.....	52
4.1.5. Wpływ rodzaju i stężenia katalizatora	52
4.1.6. Wpływ stosunku molowego kwasu do związku nienasyconego	53
4.1.7. Wpływ intensywności mieszania	53
5. Znaczenie oleju rzepakowego i sojowego	53
6. Zastosowanie epoksydowanych olejów	55
7. Cel i zakres badań.....	59
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	61
8. Stosowane odczynniki.....	62
8.1. Odczynniki stosowane podczas epoksydowania oleju rzepakowego	62
8.2. Odczynniki użyte podczas oznaczania liczby jodowej	62
8.3. Odczynniki użyte podczas oznaczania liczby epoksydowej	62
8.4. Odczynniki użyte podczas oznaczania nadtlenu diwodoru.....	63
9. Aparatura	63
9.1. Aparatura procesu epoksydowania oleju rzepakowego	63
10. Metody analityczne	64
10.1. Oznaczenie liczby jodowej epoksydowanego oleju rzepakowego (EOR).....	64
10.2. Oznaczenie liczby epoksydowej epoksydowanego oleju rzepakowego (EOR)	64
10.3. Oznaczenie nieprzereagowanego nadtlenu diwodoru	65
10.4. Oznaczenie składu stosowanego oleju rzepakowego (OR)	66
10.5. Analiza spektrofotometryczna FT-IR	67
10.6. Analiza spektroskopowa ^1H NMR i ^{13}C NMR	68
11. Sposób prowadzenia procesu i metodyka badań	70
12. Badania wstępne	72
12.1. Wpływ rodzaju nadkwasu na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego	72
12.2. Wpływ stężenia nadtlenu diwodoru na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym	74
12.3. Wpływ parametrów technologicznych na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym.....	75
12.3.1. Wpływ ilości katalizatora na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym.....	75
12.3.2. Wpływ temperatury na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym.....	77
12.3.3. Wpływ stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju rzepakowego na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym	79
12.3.4. Wpływ stosunku molowego kwasu mrówkowego do oleju rzepakowego na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym	80
12.3.5. Wpływ szybkości mieszania na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym.....	82
12.3.6. Wpływ czasu reakcji na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym.....	84
12.3.7. Wnioski z badania wpływu parametrów technologicznych na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym.....	86

12.4. Wpływ parametrów technologicznych na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym	87
12.4.1. Wpływ ilości katalizatora na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym	87
12.4.2. Wpływ temperatury na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym	89
12.4.3. Wpływ stosunku molowego nadtlenu dwutlenku do oleju rzepakowego na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym	90
12.4.4. Wpływ stosunku molowego kwasu octowego do oleju rzepakowego na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym	92
12.4.5. Wpływ szybkości mieszania na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym	94
12.4.6. Wpływ czasu reakcji na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym	96
12.4.7. Wnioski z badania wpływu parametrów technologicznych na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym	99
12.5. Wnioski z badań wstępnych.....	99
13. Optymalizacja parametrów technologicznych procesu epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym otrzymywanym „in situ”	100
13.1. Dobór parametrów procesu epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym	102
13.2. Matematyczny opis procesu epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym	102
13.3. Analiza statystyczna wyników	104
13.4. Wpływ parametrów procesu na liczbę jodową epoksydowanego oleju rzepakowego (Y_1)	108
13.5. Wpływ parametrów procesu na liczbę epoksydową epoksydowanego oleju rzepakowego (Y_2).....	114
13.6. Wpływ parametrów procesu na konwersję oleju rzepakowego (Y_3).....	119
13.7. Wpływ parametrów procesu na wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego – EOR (Y_4).....	124
13.8. Wpływ parametrów procesu na selektywność przemiany do EOR (Y_5)	131
13.9. Ocena procesu epoksydowania oleju rzepakowego według wybranych kryteriów.	138
14. Epoksydowanie oleju rzepakowego w obecności rozpuszczalnika.....	141
15. Podsumowanie i wnioski	144
Literatura	149
Spis publikacji powstałych w związku z realizacją pracy doktorskiej	155

Streszczenie

Epoksydowane oleje roślinne zyskują coraz większe znaczenie. Aktualnie najszerzej stosowanym epoksydowanym olejem roślinnym jest olej sojowy. Przedstawiono wyniki badań epoksydowania oleju rzepakowego za pomocą nadkwasu karboksylowego, otrzymywanego „in situ” w reakcji 30-proc. nadtlenku diwodoru i odpowiedniego kwasu karboksylowego, w obecności kwasu siarkowego(VI) jako katalizatora. Zbadano wpływ: ilości katalizatora, temperatury, stosunku molowego nadtlenku diwodoru do oleju rzepakowego, stosunku molowego kwasu karboksylowego do oleju rzepakowego, szybkości mieszania i czasu reakcji na konwersję oleju rzepakowego, wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego, selektywność przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego w oparciu o liczbę jodową i epoksydową otrzymanego produktu.

Kolejnym etapem badań była optymalizacja procesu epoksydowania oleju rzepakowego matematycznymi metodami planowania doświadczeń. W doświadczeniach zastosowano plan rotacyjno-uniformalny. Na podstawie wyników badań z poprzedniego etapu jako parametry istotne procesu epoksydowania oleju rzepakowego ustalono: temperaturę, stosunek molowy nadtlenku diwodoru do oleju rzepakowego, stosunek molowy kwasu octowego do oleju rzepakowego, czas reakcji. Ocenę procesu oparto o pięć funkcji odpowiedzi: liczba jodowa, liczba epoksydowa, konwersja, wydajność i selektywność. Maksymalne wartości funkcji, z wyjątkiem selektywności uzyskuje się dla tych samych wartości parametrów: temperatura 65°C, stosunek molowy nadtlenku diwodoru do OR 11 mol/mol, stosunek molowy kwasu octowego do OR 1,89 mol/mol, czas reakcji 6 h. Parametry te pozwalają uzyskać epoksydowany olej rzepakowy z wydajnością 66,2% mol przy konwersji oleju 91,0% mol. Liczba epoksydowa produktu wynosi 0,207 mol/100g OR, liczba jodowa 0,027 mol/100g OR. Biorąc pod uwagę selektywność otrzymano następujące wartości parametrów: temperatura 51,5°C, stosunek molowy nadtlenku diwodoru do OR 9,7 mol/mol, stosunek molowy kwasu octowego do OR 0,63 mol/mol, czas reakcji 6 h. Parametry te pozwalają uzyskać selektywność przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego 99,2% mol. Określono parametry technologiczne pozwalające uzyskać najwyższe selektywności przy korzystnych wartościach pozostałych funkcji odpowiedzi.

Zbadano ponadto potrzebę stosowania rozpuszczalnika w procesie epoksydowania oleju rzepakowego.

Summary

Epoxidized plant oils are of growing importance. Currently, the most widely used epoxidized oil is soybean oil. The results of studies on the epoxidation of the rapeseed oil carried out with the use of percarboxylic acid, generated *in situ* in the reaction of 30 wt% solution of hydrogen peroxide with appropriate carboxylic acid in the presence of sulphuric acid as a catalyst were presented. The influence of the following parameters: the amount of catalyst, temperature, the molar ratio of hydrogen peroxide to rapeseed oil, the molar ratio of acetic acid to rapeseed oil, stirring speed and the reaction time was studied. The course of epoxidation was presented by means of the changes in the iodine and epoxy number depending on used parameters. The conversion of the rapeseed oil yield of the epoxidized rapeseed oil and the selectivity of the transformation to epoxidized oil was calculated on the basis of the determined values of the iodine and epoxy number.

A subsequent stage of the studies was the optimization of the process epoxidation of the rapeseed oil. The optimization studies were performed by the application of statistical experimental design methodology with the utilization of a rotatable uniform design. On the basis of results from previous stage, as the significant parameters of rapeseed oil epoxidation were: temperature, the molar ratio of hydrogen peroxide to rapeseed oil, the molar ratio of acetic acid to rapeseed oil and reaction time. The estimation of the course of process was described by five response functions: iodine number, epoxy number, conversion, yield and the selectivity.

The highest levels of all response functions, with the exception of the selectivity, were achieved for the same values of the parameters: temperature 65°C, molar ratio of hydrogen peroxide to RO 11.1:1 mol/mol, molar ratio of acetic acid to RO 1.89:1 mol/mol and the reaction time 6 h. Under these conditions the epoxidized rapeseed oil was obtained with the yield of 66.2 mol%, and 91.0 mol% conversion of oil. The epoxy number of the product amounted to 0.207 mol/100g OR, whereas the iodine number was 0.0027 mol/100g OR. In the case of selectivity these parameters were as follows: temperature 51.5°C, the molar ratio of hydrogen peroxide to RO 9.7:1 mol/mol, the molar ratio of acetic acid to RO 0.63:1 mol/mol and the reaction time 6 h. These conditions gave the product with 99.2 mol% selectivity of transformation to epoxidized rapeseed oil. The technological parameters, describing the best process of epoxidation of the rapeseed oil for all response functions, were determined.

The necessity of application of solvent in the process of epoxidation of the rapeseed oil was also studied.

Spis stosowanych skrótów i oznaczeń

OR	- olej rzepakowy,
EOR	- epoksydowany olej rzepakowy,
OS	- olej sojowy,
EOS	- epoksydowany olej sojowy,
EP	- żywica epoksydowa,
KK	- kwas karboksylowy,
KM	- kwas mrówkowy,
KO	- kwas octowy,
KP	- kwas propionowy,
KNM	- nadkwas mrówkowy,
KNO	- nadkwas octowy,
KNP	- nadkwas propionowy,
M_{OR}	- masa molowa używanego w badaniach oleju rzepakowego, [g/mol],
M_x	- udział mas molowych poszczególnych triglicerydów odpowiednich kwasów karboksylowych w OR, [g/mol],
g	- zawartość procentowa danego triglicerydu kwasu karboksylowego w OR, [%wag.],
M_{GK}	- masa molowa danego triglicerydu kwasu karboksylowego, [g/mol],
LJ	- liczba jodowa oleju rzepakowego po epoksydowaniu, [mol/100g OR],
LJ_0	- liczba jodowa oleju rzepakowego przed epoksydowaniem, $LJ_0 = 0,314 \text{ mol/100g OR}$,
LE	- liczba epoksydowa oleju rzepakowego po epoksydowaniu, [mol/100g OR],
LE_{max}	- maksymalna liczba epoksydowa, obliczona z liczby wiązań nienasyconych, $LE_{max} = LJ_0 = 0,314 \text{ mol/100g OR}$,
K	- konwersja oleju rzepakowego obliczona z liczby jodowej, [%mol],
W	- wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego obliczona z liczby epoksydowej, [%mol],
S	- selektywność przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego, [%mol],
$K_{H_2O_2}$	- konwersja nadtlenu dwutlenku, [%wag.],
V_1	- objętość roztworu tiosiarczanu(VI) sodu zużytego do miareczkowania próby ślepej, [cm ³],
V_2	- objętość roztworu tiosiarczanu(VI) sodu zużytego do miareczkowania próby

	właściwej, [cm ³],
V ₃	- objętość roztworu kwasu chlorowego(VII) w kwasie octowym zużytego do miareczkowania próby ślepej, [cm ³],
V ₄	- objętość roztworu kwasu chlorowego(VII) w kwasie octowym zużytego do miareczkowania próby właściwej, [cm ³],
C _{Na₂S₂O₃}	- stężenie roztworu tiosiarczanu(VI) sodu, [mol/dm ³],
C _{HClO₄}	- stężenie roztworu kwasu chlorowego(VII) w kwasie octowym, [mol/dm ³],
m	- masa próbki, [g],
0,1269	- liczba gramów jodu, odpowiadająca 1cm ³ tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu c = 1mol/dm ³ ,
A _I	- masa atomowa jodu = 126,9 g/mol,
M _{H₂O₂}	- masa cząsteczkowa H ₂ O ₂ , [g/mol].
z	- stężenie H ₂ O ₂ w analizowanej próbce, [mol/g],
c	- stężenie H ₂ O ₂ w analizowanej próbce, [%wag.],
m ₀	- masa nadtlenu dwuwodoru przed epoksydowaniem, [g],
m ₁	- masa nadtlenu dwuwodoru po epoksydowaniu, [g],
b. w. w.	- brak warstwy wodnej,
y [*]	- zmienna zależna, jest jedną z funkcji odpowiedzi (Y ₁ ÷Y ₅),
b ₀ , b _i , b _{ij} , b _i	- współczynniki równania regresji (i, j = 1, ..., k),
x _i , x _j	- parametry procesu – czynniki niezależne w postaci rzeczywistej (i, j = 1, ..., k),
k	- liczba czynników w planie doświadczenia (temperatura, stosunek molowy H ₂ O ₂ /OR, stosunek molowy KO/OR, czas reakcji, k = 4),
y _i ⁰	- otrzymana doświadczalnie wartość funkcji odpowiedzi dla doświadczeń w centrum planu (i = 1, ..., n ₀),
y _i ^{*0}	- obliczona za pomocą równania regresji średnia wartość funkcji odpowiedzi dla doświadczeń w centrum planu (i = 1, ..., n ₀),
y _j	- otrzymana doświadczalnie wartość funkcji odpowiedzi w j-tym doświadczeniu (j = 1, ..., n – n ₀),
y _j [*]	- obliczona przy pomocy równania regresji wartość funkcji odpowiedzi w j-tym doświadczeniu (j = 1, ..., n – n ₀),
S _p ²	- wariancja niedokładności pomiarów, stanowiąca miarę powtarzalności wyników pomiarów,
S _A ²	- wariancja adekwatności pomiarów,

f_p	- liczba stopni swobody wariancji powtarzalności wyników: $f_p = n_0 - 1$,
f_A	- liczba stopni swobody wariancji adekwatności: $f_A = n - N_b - 1$,
n_0	- liczba doświadczeń w centrum planu ($n_0 = 7$),
n	- całkowita liczba doświadczeń w planie doświadczenia ($n = 31$),
N_b	- liczba współczynników w równaniu regresji,
t	- wartość statystyk t-Studenta,
$t(\alpha)$	- wartość krytyczna statystyk t-Studenta,
F	- wartość testu Fishera – Snedecora,
$F(\alpha)$	- wartość krytyczna testu Fishera – Snedecora,
$R^2(\alpha)$	- współczynnik korelacji wielorakiej,
$Y_1 \div Y_5$	- funkcje odpowiedzi w planie doświadczalnym.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

Wstęp

Produkcja i wykorzystanie w przemyśle chemicznym epoksydowanych olejów roślinnych nabiera coraz większego znaczenia. Aktualnie najszerzej stosowanym epoksydowanym olejem roślinnym jest olej sojowy, jego światowa produkcja w roku 1999 wynosiła ok. 200000 Mg.

W literaturze spotyka się wiele informacji na temat epoksydowania oleju sojowego, mniej innych olejów o dużej zawartości kwasów nienasyconych, jak np. palmowy, lniany, słonecznikowy oraz różnych olejów egzotycznych, jak np. karanja, mahua, salicornia, milkweed. Niewiele jest również danych o epoksydowaniu oleju rzepakowego.

Epoksydowane oleje lub produkty ich transestryfikacji za pomocą niskocząsteczkowych alkoholi stosuje się jako plastyfikatory, zwłaszcza w produkcji polichlorku winylu. Za sprawą dużej reaktywności pierścienia oksiranowego stosuje się je jako surowce odnawialne do wytwarzania wielu złożonych związków karbonylowych stosowanych jako półprodukty. Epoksydowane oleje roślinne stosuje się podczas formulacji różnych kompozycji smarowych. Amfifilowy charakter sprawia, że dodaje się je do bazowych olejów smarowych w celu poprawy własności użytkowych takich jak zwiększenie wskaźnika lepkości, smarności.

Obecnie szeroko stosowana w technice metoda epoksydowania olejów roślinnych polega na wykorzystaniu uprzednio przygotowanych lub otrzymanych „in situ” niskocząsteczkowych nadkwasów karboksylowych. Metodę stosuje się również do wprowadzania grup epoksydowych w miejsce wiązań nienasyconych typu etylenowego w różnego rodzaju bardziej złożonych związkach, w tym pochodzenia naturalnego, występujących jako półprodukty w syntezie organicznej. Epoksydowanie olejów roślinnych można prowadzić również za pomocą organicznych wodoronadtlenków lub nadtlenku diwodoru.

W niniejszej pracy podjęto zadanie określenia wpływu parametrów technologicznych na przebieg procesu epoksydowania oleju rzepakowego i opracowanie ich optymalnych wartości, ponieważ proces ten nie został dogłębnie zbadany. Do badań wybrano olej rzepakowy ze względu na jego rozpowszechnienie w naszym kraju.

1. Procesy utleniania

1.1. Znaczenie procesów utleniania w przemysłowych syntezach organicznych

Procesy utleniania surowców węglowodorowych (lub otrzymanych z nich półproduktów) odgrywają bardzo dużą rolę w przemyśle petrochemicznym. Wynika to z faktu, że procesy utleniania są m.in. podstawą wielkotonażowych produkcji (1) (2) (3) (4).

- fenolu i acetonu (metodą kumenową),
- tlenku etylenu z etylenu,
- aldehydu octowego z etylenu,
- bezwodnika ftalowego z naftalenu lub z *o*-ksylenu,
- bezwodnika maleinowego z benzenu lub z *n*-butanu,
- cykloheksanonu i kwasu adypinowego z cykloheksanu,
- kwasu akrylowego z propylenu,
- styrenu i tlenku propylenu z etylobenzenu i propylenu,
- niższych alkoholi, aldehydów i kwasów z propanu i butanów,
- alkoholi i kwasów tłuszczowych z wyższych węglowodorów parafinowych,
- kwasu tereftalowego lub tereftalanu dimetylu z *p*-ksylenu,
- akrylonitrylu z propylenu i amoniaku (*utleniająca amonoliza*),
- 1,2-dichloroetanu z etylenu i chlorowodoru (tzw. *oksychlorowanie* etylenu jako etap produkcji chlorku winylu).

Produkty otrzymane z wyżej wymienionych procesów są jednymi z najważniejszych monomerów w produkcji tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych oraz surowców w produkcji środków powierzchniowo czynnych, barwników, środków leczniczych, środków ochrony roślin itd. Znaczenie procesów utleniania jest więc oczywiste i są one realizowane w przemyśle światowym na wielką skalę. Pierwszy taki proces został wprowadzony do przemysłu w 1926r. – uruchomienie produkcji kwasu octowego z aldehydu octowego. Od tego czasu liczba przemysłowych procesów utleniania ciągle wzrastała i obecnie uważa się je za niezwykle ważną, charakteryzującą się określoną specyfiką gałąź petrochemii. Coraz częstsze jest przy tym łączenie utleniania z innymi procesami, które ma na celu otrzymanie różnych złożonych związków, w których cząsteczkach niekoniecznie występuje tlen. Z tego rodzaju procesów największe znaczenie przemysłowe uzyskały dwa ostatnie spośród wyżej wymienionych (1) (2) (3) (4).

W chemii organicznej z reakcjami utleniania nie jest zazwyczaj związane zwiększenie się wartościowości. Nie można też ich definiować jako reakcji, w których do utlenionej cząsteczki wprowadza się atom (atomy) tlenu. Znane są procesy utleniania, w których to nie następuje (utleniająca amonoliza propylenu; produkt – akrylonitryl; utleniające odwodornienie etylobenzenu; produkt – styren); istnieją też procesy, w których wprowadzenie atomów tlenu jest wynikiem reakcji innej niż utlenianie (np. otrzymywanie alkoholu etylowego przez hydratację etylenu). Dlatego lepiej jest nazywać procesami utleniania te spośród nich, w których główną rolę odgrywają reakcje przebiegające z udziałem tlenu lub innych czynników utleniających (1) (2) (3) (4).

W realizowanych w przemyśle procesach syntezy organicznej opartych na reakcjach utleniania celem jest zwykle otrzymanie produktów ich niecałkowitego utleniania. Całkowite utlenianie substratów (do tlenków węgla i wody) jest zawsze wysoce niepożądane nie tylko dlatego, że zmniejsza wydajność wytwarzanego produktu, ale również dlatego, że towarzyszy temu silne wydzielanie energii co może być źródłem trudności technologicznych. Ubocznie zachodzące reakcje utleniania całkowitego w tego typu procesach powinny być ograniczone do minimum (1) (2) (3) (4).

Reakcje niecałkowitego utleniania, które przebiegają w różnych procesach syntezy organicznej dzieli się na trzy typy (1) (2) (3) (4):

- a. Utlenianie bez rozerwania łańcucha węglowego,
 - parafin lub olefin do alkoholi lub aldehydów,
 - przyłączenie tlenu w miejscu wiązań podwójnych (np. do etylenu z wytworzeniem jego tlenku);
- b. Utlenienie destrukcyjne przebiegające z rozerwaniem wiązania węgiel – węgiel w cząsteczkach różnych węglowodorów;
- c. Utlenianie powodujące połączenie się dwóch cząstek różnych substancji (substratów), jak np. utleniająca amonoliza propylenu – wytwarzanie akrylonitrylu z propylenu, tlenu i amoniaku.

1.2. Czynniki utleniające i związane z nimi problemy procesów utleniania

W zdecydowanej większości procesów utleniania stosowanych w przemyśle syntez organicznych czynnikiem utleniającym jest tlen molekularny. Najtańsze jest wykorzystywanie powietrza, ale często aby uzyskać zadowalającą szybkość procesu należy stosować podwyższoną temperaturę i katalizator (1) (2) (3) (4).

W procesach utleniania węglowodorów zastosowanie czystego tlenu w miejsce powietrza pozwala (1) (2) (3) (4):

- zwiększyć wydajność produktów utleniania,
- zmniejszyć objętościowe natężenie przepływu strumieni recyrkulowanych gazów.

Do wad stosowania tlenu zalicza się (1) (2) (3) (4):

- wyższy w porównaniu z powietrzem koszt tlenu,
- większe zagrożenie wybuchem.

W skali przemysłowej stosowane są także inne czynniki utleniające jak: kwas azotowy(V), nadtlenek diwodoru, nadkwas octowy oraz niektóre wodoronadtlenki węglowodorów (1) (2) (3) (4).

Roztworów kwasu azotowego nie stosuje się w procesach utleniania węglowodorów parafinowych, a wyłącznie w niektórych procesach utleniania nienasyconych związków alifatycznych lub związków cyklicznych (1) (2) (3) (4). W przypadku stosowania większych stężeń zachodzą uboczne reakcje nitrowania, w których kwas azotowy rozkłada się do tlenków azotu.

Nadtlenek diwodoru i nadkwas octowy są droższymi czynnikami utleniającymi, dlatego rzadziej stosuje się je w przemyśle wielkich syntez organicznych, tylko w przypadku, gdy istnieją względy wykluczające zastosowanie tlenu, powietrza lub kwasu azotowego. Dostępność nadtlenu diwodoru znacznie wzrosła po opracowaniu jego produkcji metodami petrochemicznymi (utlenianie 2-alkilooantracenu lub alkoholu izopropylowego). Koszt własny (eksploatacyjny) otrzymywanego w ten sposób 30-proc. roztworu wodnego H_2O_2 nie jest wysoki. Roztwór ten stosowano np. na dużą skalę przemysłową w otrzymywaniu gliceryny z alkoholu allylowego (1). Obecnie proces ten nie jest realizowany ze względu na nadmiar gliceryny z transestryfikacji olejów roślinnych metanolem (produkcja biodiesla).

Wodoronadtlenki węglowodorów stosowane są jako czynniki utleniające w procesach epoksydowania propylenu (produkcja tlenku propylenu oraz alkoholu *t*-butylowego (TBA) lub styrenu metodą *Halcon*). Zdarza się też, że wodoronadtlenki nie odgrywają roli czynników utleniających, ale są produktami pośrednimi, których rozkład stanowi np. istotę ogromnie ważnego i dominującego w skali światowej tzw. kumenowego procesu produkcji fenolu i acetonu. Rozkład wodoronadtlenków organicznych przebiega również podczas produkcji syntetycznego H_2O_2 metodami wodoronadtlenkowymi. W procesach, w których występują związki nadtlenkowe jak wodoronadtlenki, nadkwas istnieją bardzo poważne zagrożenia, gdyż związki te charakteryzują się wyjątkowo dużą skłonnością do

wybuchowego rozkładu. Rozkład ten katalizowany jest niektórymi metalami (np. Fe, Cu) lub ich solami. Ze względów bezpieczeństwa eksploatacyjnego procesy technologiczne z udziałem nadtlenu są prowadzone w fazie ciekłej, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, ze ścisłą kontrolą temperatury i z wykluczeniem możliwości nagromadzenia się dużej ilości związku nadtlennego w aparaturze (1) (2) (3) (4).

Przemysłowe procesy utleniania są nieodwracalne i egzotermiczne. Silna egzotermiczność reakcji zachodzących w procesie decyduje o stosowaniu specyficznych, charakterystycznych rozwiązań technologicznych. Chodzi zarówno o zaprojektowanie układów odbioru ciepła reakcji uniemożliwiających powstawanie lokalnych przegrzań, jego utylizację, jak i o dobór parametrów technologicznych i katalizatorów procesu, umożliwiających ograniczenie niepożądanych reakcji całkowitego utleniania. Traci się w nich bowiem zarówno substraty, jak i produkty procesu, a ich duża egzotermiczność powoduje trudności eksploatacyjne, zwłaszcza jeśli chodzi o pracę reaktorów, a także odbiór i utylizację ciepła.

1.3. Typy przemysłowych procesów utleniania

Znane w przemyśle syntezy organicznych procesy utleniania można podzielić na katalityczne lub nekatalityczne oraz na przebiegające w fazie ciekłej lub gazowej. Można też np. procesy przebiegające w fazie ciekłej dzielić zależnie od mechanizmu reakcji (np. wolnorodnikowy mechanizm reakcji utleniania) (1) (2) (3) (4).

Przemysłowe procesy utleniania dzieli się na cztery grupy:

1. Nekatalityczne utlenianie w fazie gazowej.

Do tej grupy zalicza się proces utleniania mieszaniny propanu i butanów, który jest metodą produkcji alkoholi, aldehydów i kwasów, a także produkcji gazu syntezowego metodą utleniającej pirolizy metanu (konwersja utleniająca).

2. Katalityczne utlenianie w fazie gazowej.

Zalicza się tu utlenianie etylenu do tlenku etylenu, produkcję bezwodnika ftalowego i maleinowego (odpowiednio z naftalenu lub o-ksylenu oraz z benzenu, butenów lub butanu), produkcję akroleiny i kwasu akrylowego z propylenu, a także produkcję akrylonitrylu i cyjanowodoru metodą utleniającej amonolizy propylenu. Do tej grupy można również zaliczyć proces utleniającego odwodornienia metanolu do formaldehydu.

3. Nekatalityczne utlenianie w fazie ciekłej.

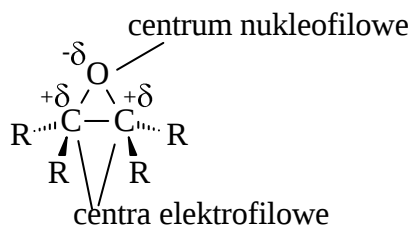
Wymienić tu należy procesy utleniania różnych frakcji węglowodorów parafinowych do odpowiednich alkoholi i kwasów, utlenianie cykloheksanu do cykloheksanolu i cykloheksanonu oraz utlenianie izopropylbenzenu (kumenu) do wodoronadtlenku kumenu, etylbenzenu do wodoronadtlenku etylbenzenu, izobutanu do wodorotlenku *t*-butylu.

4. Katalityczne utlenianie w fazie ciekłej.

Tą metodą są prowadzone procesy produkcji aldehydu octowego z etylenu oraz kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu.

2. Budowa i własności związków epoksydowych

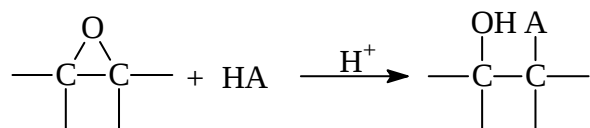
Epoksydy (zwane też oksiranami) są trójczłonowymi eterami cyklicznymi zawierającymi atom tlenu. Charakteryzują się wyższą reaktywnością w porównaniu do wielu różnych związków jak inne – cykliczne i acykliczne – etery, co spowodowane jest naprężeniami występującymi w trójczłonowych pierścieniach.



Reakcje oksiranów znalazły szerokie zastosowanie w produkcjach przemysłowych, np. do produkcji glikolu etylenowego, propylowego, stosowanych jako czynniki zapobiegające zamarzaniu płynu chłodniczego w chłodnicach samochodowych. Ze względu na swoją szczególną budowę grupa epoksydowa łatwo ulega różnym przedstawionym poniżej typom reakcji.

2.1. Reakcje przyłączenia (nukleofilowa addycja połączona z otwarciem pierścienia)

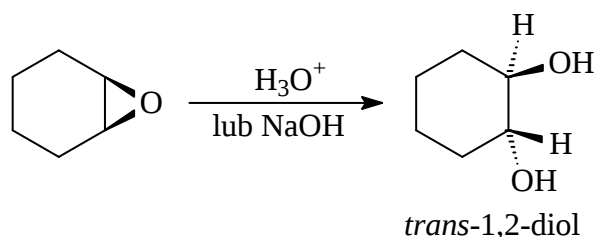
Epoksydy – za pośrednictwem elektrofilowych atomów węgla – reagują z nukleofilami według mechanizmu S_N2 , co prowadzi do otwarcia pierścienia i zlikwidowania naprężeń (5).



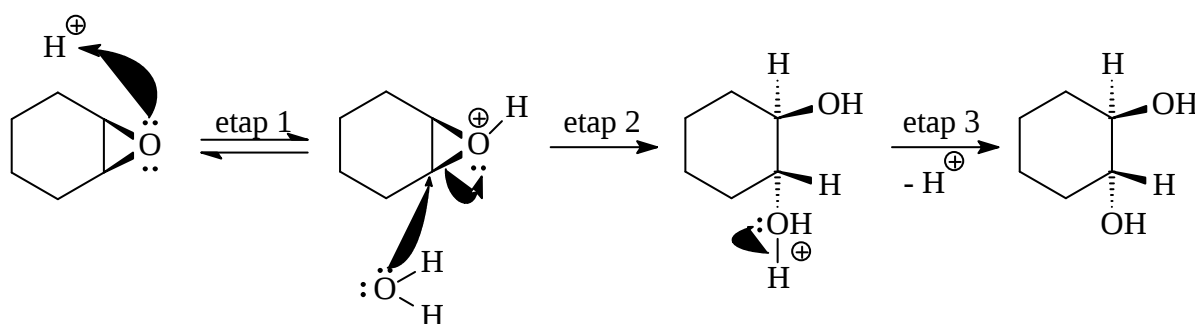
W ten sposób przyłączają się związki o ruchliwym wodorze – woda, alkohole, kwasy organiczne, aminy, merkaptany i inne.

2.1.1. Przyłączenie wody

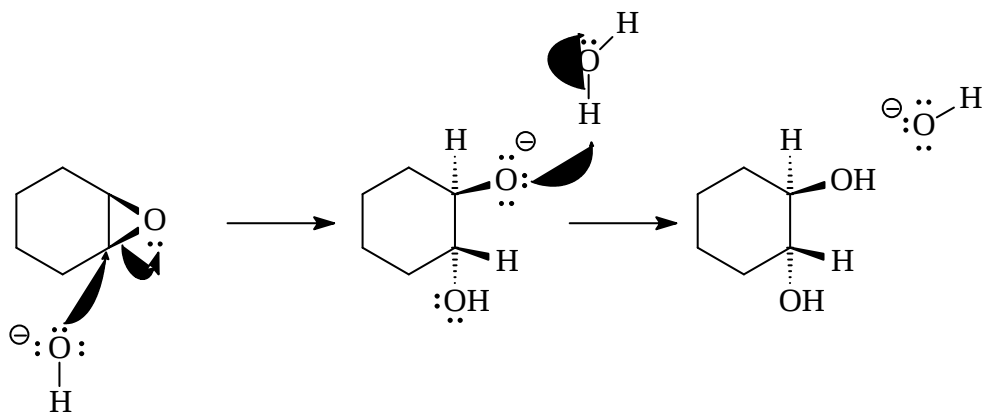
Reakcja przyłączenia wody do grup epoksydowych, której wynikiem jest otwarcie pierścienia i powstanie 1,2-diolu, zachodzi pod wpływem substancji kwaśnych lub zasadowych. Reakcja przebiega według mechanizmu S_N2 , w którym nukleofil atakuje pierścień epoksydowy w taki sposób, że tworzący się układ diolowy ma konfigurację *trans* (5) (6) (7).



W warunkach kwasowych epoksydowy atom tlenu najpierw ulega protonowaniu, co przekształca go w grupę opuszczającą (etap 1). Następnie dochodzi do ataku nukleofila – w tym wypadku cząsteczki wody – na jeden z elektrofilowych atomów węgla w pierścieniu epoksydowym. Cząsteczka wody wykorzystuje jedną z wolnych par elektronowych do utworzenia nowego wiązania z atomem węgla; w tym samym czasie epoksydowe wiązanie C–O ulega rozszczepieniu, przy czym oba elektrony przenoszą się na atom tlenu, zobojętniając jego dodatni ładunek (etap 2). Choć woda jest słabym nukleofilem, zarówno neutralizacja dodatniego ładunku atomu tlenu, jak i likwidacja naprężeń w pierścieniu w wyniku jego otwarcia są czynnikami sprzyjającymi reakcji. Oczywiście – inaczej niż w przypadku innych procesów S_N2 – grupa opuszczająca pozostaje tu nadal związana z reagującą cząsteczką (5) (6) (7).

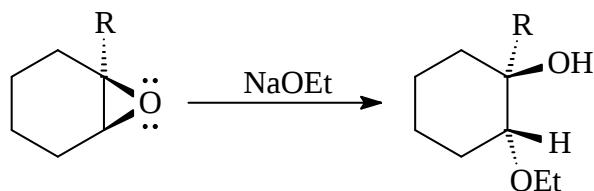


Epoksydy w odróżnieniu od zwykłych eterów mogą w środowisku zasadowym ulec rozszczepieniu, ale wymaga ono w tym wypadku utraty ujemnie naładowanego atomu tlenu, który jest grupą nukleofilową i w eterach reakcja taka nie zachodzi. W epoksydach jest ona możliwa, ponieważ jej siłą napędową jest tendencja do zniesienia naprężeń przez otwarcie pierścienia epoksydowego (5) (6) (7).

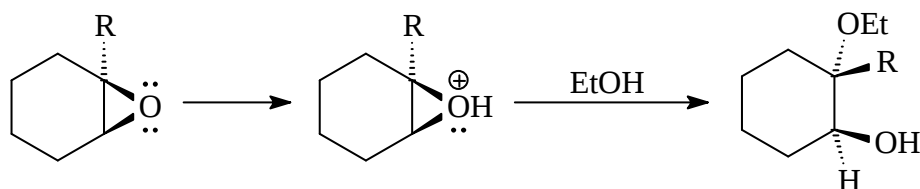


2.1.2. Przyłączenie alkoholi i fenoli

Otwieranie pierścienia w reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$ może zachodzić także pod wpływem czynników nukleofilowych innych niż woda. W przypadku epoksydów niesymetrycznych – o ile reakcja prowadzona jest w środowisku zasadowym – procesowi $\text{S}_{\text{N}}2$ ulega najmniej podstawiony atom węgla (np. atak jonu etoksylogowego).

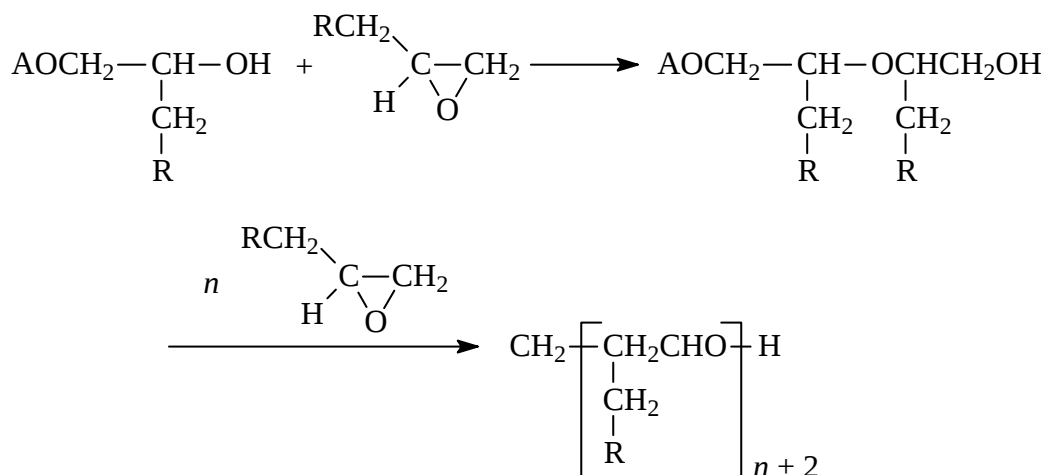


Inaczej jest w warunkach kwasowych, w których nukleofil atakuje zazwyczaj najbardziej podstawiony atom węgla.

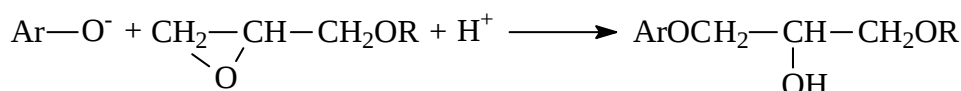
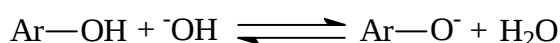


W tym ostatnim przypadku ładunek dodatni w protonowanym produkcie pośrednim jest bowiem dzielony między atom tlenu i najbardziej podstawiony atom węgla. Zwiększa to reaktywność tego ostatniego wobec czynników nukleofilowych (5) (6) (7).

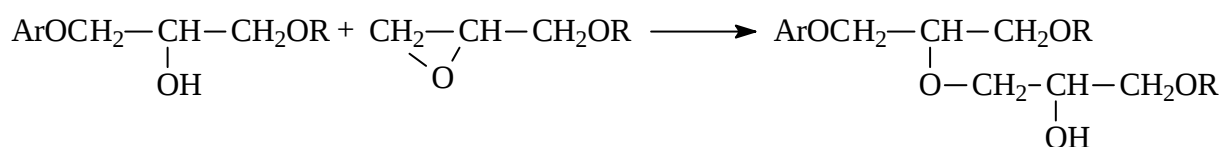
Powstałe grupy alkoholowe mogą również dalej reagować z grupami epoksydowymi substratu, w wyniku czego powstają polietery (8).



Przyłączenie fenoli do grup epoksydowych zachodzi z większą szybkością i w niższych temperaturach niż przyłączenie alkoholi alifatycznych. Jest to spowodowane łatwością powstawania anionu fenolanowego. Reakcję tą katalizują substancje zasadowe (8).

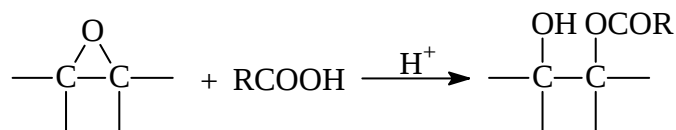


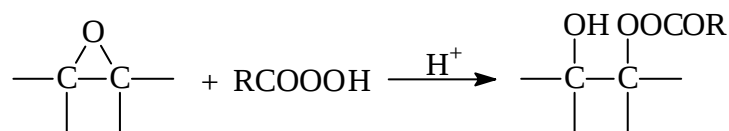
Pod nieobecność katalizatora zasadowego reakcja przyłączania powstających grup alkoholowych do grup epoksydowych konkuruje z reakcją przyłączania fenolu (8).



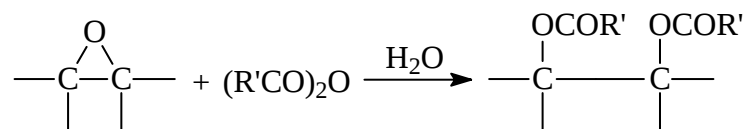
2.1.3. Przyłączenie kwasów karboksylowych

Przyłączenie grup karboksylowych do grup epoksydowych zachodzi w podwyższonej temperaturze (160÷200°C), reakcja katalizowana jest przez aminy trzeciorzędowe, fosfiny, stibiny oraz sole niektórych metali, np. LiCl. W wyniku tej reakcji powstają monoestry glikoli (8).



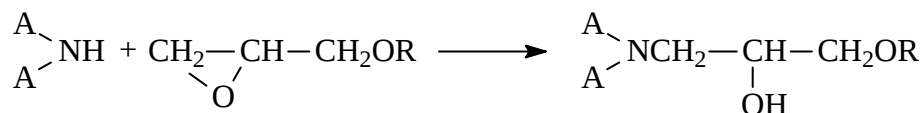
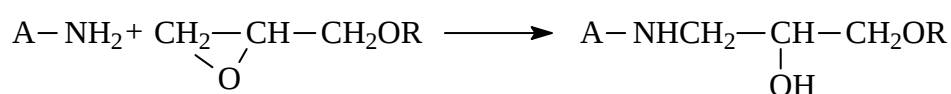
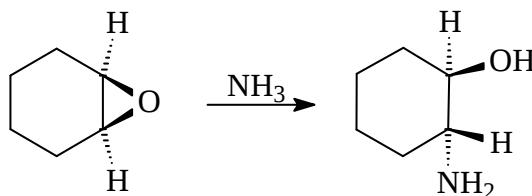


Z bezwodnikami kwasowymi reakcja przebiega tylko w obecności śladów wody z utworzeniem odpowiednich diestrów (8).



2.1.4. Przyłączenie amin

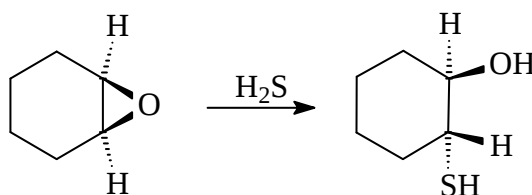
Do grup epoksydowych przyłączają się amoniak oraz aminy pierwszo- i drugorzędowe, i tworzą grupy hydroksylowe, a także drugorzędowe grupy aminowe (8) (9).



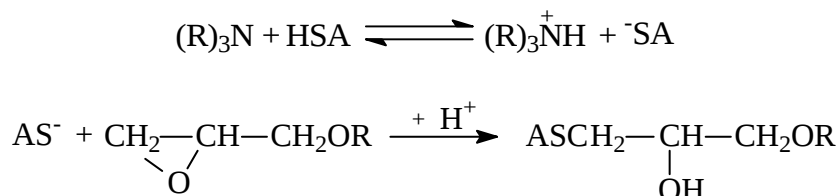
Jest to reakcja o charakterze $\text{S}_{\text{N}}2$, w której grupą opuszczającą jest tlen grupy epoksydowej. Reakcję katalizują słabe kwasy (kwasy karboksylowe), fenole, alkohole alifatyczne i grupy hydroksylowe (8).

2.1.5. Przyłączenie siarkowodoru i merkaptanów

Siarkowodor reaguje z epoksydami bez użycia katalizatorów nadzwyczaj wolno, natomiast w obecności nieznacznych ilości wody reakcja przebiega bardzo szybko z utworzeniem merkaptanów (8) (9).

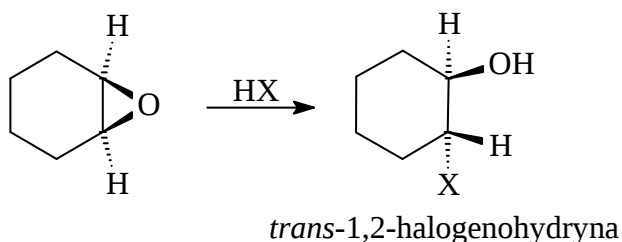


Merkaptany reagują łatwiej z grupami epoksydowymi niż odpowiadające im alkohole, ponieważ mają właściwości bardziej kwasowe. Reakcję katalizują zasady Lewisa (aminy trzeciorzędowe), które wiążą proton grupy $-SH$, w wyniku czego powstaje reaktywny anion merkaptydowy (8).



2.1.6. Przyłączenie halogenowodorów

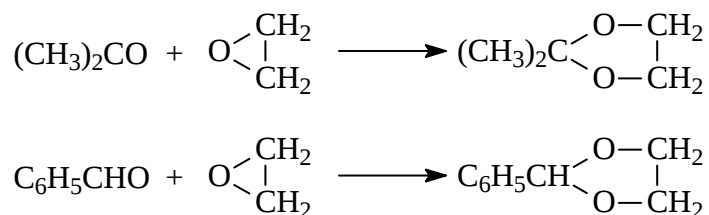
Reakcja epoksydów z fluorowcowodorami przypomina reakcje normalnych eterów z HX . Protonowanie epoksydu przez kwas poprzedza atak nukleofilowy jonu halogenkowego i prowadzi do powstania 1,2-halogenohydryny (reakcja ma charakter S_N1). Jeśli reakcji ulega epoksyd związany z układem cyklicznym, w utworzonym produkcie fluorowiec i grupa alkoholowa znajdują się w konfiguracji *trans* (5) (6) (7).



Grupy epoksydowe reagują również z halogenkami metali. W wyniku reakcji może powstać halogenohydryna i wodorotlenek metalu lub sól zasadowa. W ten sposób reagują chlorki glinu, żelaza, cynku, wapnia i sodu (8).

2.1.7. Przyłączenie związków karbonylowych

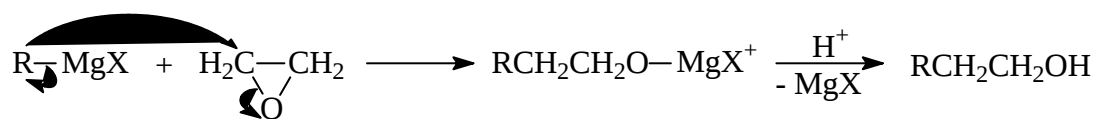
Związki karbonylowe (aldehydy i ketony) przyłączają się do grup epoksydowych w obecności $SnCl_4$ i tworzą cykliczne acetale lub ketale (8).



Powstałe związki są dość trwałe, jednak w obecności śladów wody i kwaśnych katalizatorów łatwo polimeryzują.

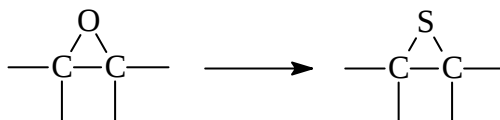
Do grup epoksydowych może się też przyłączać wiele innych związków, które mają grupy funkcyjne o charakterze nukleofilowym.

cząsteczkowej powoduje komplikacje, gdyż następują przegrupowania i powstają mieszaniny produktów (5) (6) (7).

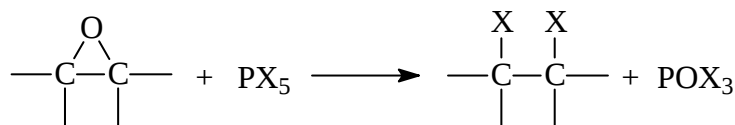


2.2. Reakcje podstawienia (wymiany)

Spośród nielicznych reakcji, w których tlen z grupy epoksydowej może ulec podstawieniu, największe znaczenie praktyczne ma wymiana tlenu na siarkę. Reakcja ta przebiega podczas ogrzewania związku epoksydowego z tiomocznikiem lub rodankiem potasu. Otrzymuje się związki z trójcłonowym pierścieniem zawierającym siarkę, tzw. epitio.

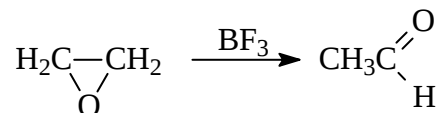


Do grupy tych reakcji zaliczyć należy także reakcje z pięciochlorkiem lub pięciobromkiem fosforu.



2.3. Reakcje izomeryzacji (przegrupowania)

Do ważnych reakcji oksiranów należy też izomeryzacja do związków karbonylowych zachodząca w środowisku kwaśnym (np. kwasy Lewisa jako katalizatory). Reakcja ta ma charakter substytucji wewnątrzcząsteczkowej S_{Ni} (8).

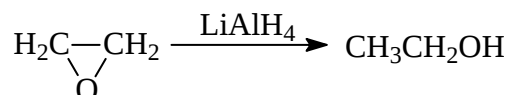


W zależności od budowy użytego epoksydu otrzymuje się aldehydy lub ketony:

1. Jeśli mamy do czynienia z epoksydem, w którym tylko jeden atom węgla jest podstawiony rodnikiem aromatycznym otrzymujemy wyłącznie aldehydy, natomiast podstawienie jednym rodnikiem alifatycznym prowadzi do mieszaniny aldehydu i ketonu;

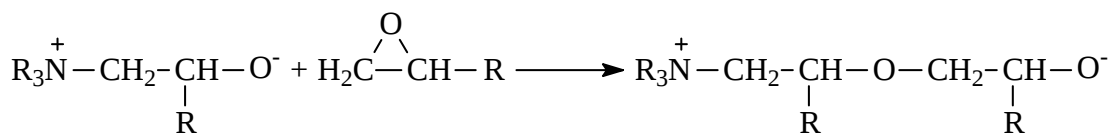
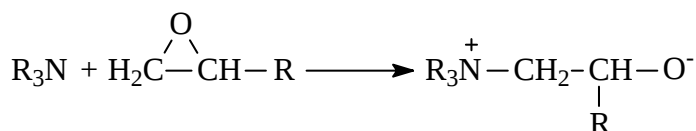
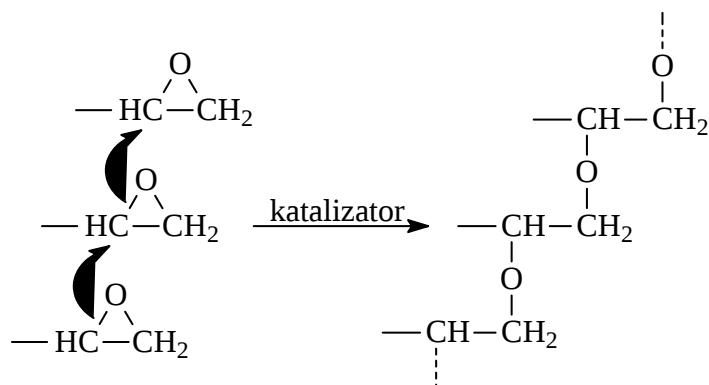
2. Jeśli izomeryzacji poddajemy epoksyd, w którym przy jednym z węgli pierścienia znajdują się dwa dowolne podstawniki otrzymujemy odpowiednie aldehydy;
3. W pozostałych przypadkach powstaje mieszanina ketonów.

Redukcja kompleksowymi wodorkami, prowadzi do powstania alkoholi monohydroksylowych (9).



2.4. Reakcje polimeryzacji (powstawanie polieterów)

Polimeryzację związków epoksydowych katalizują kwasy Lewisa (np. BF_3) lub zasady Lewisa (aminy trzeciorzędowe). Mechanizm polimeryzacji jest odpowiednio kationowy lub anionowy (8).



3. Metody otrzymywania związków epoksydowych

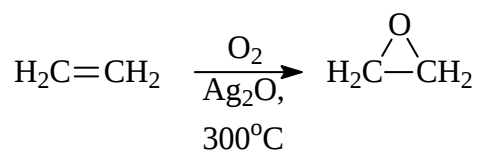
Do produkcji epoksydów ze związków nienasyconych z wiązaniem etylenowym są stosowane cztery główne metody technologiczne (10) (11) (12) (13):

1. epoksydowanie halogenohydrynami, używając kwasu chlorowego(I) i jego soli jako środka epoksydującego olefiny z deficytem elektronowym na wiązaniu podwójnym;

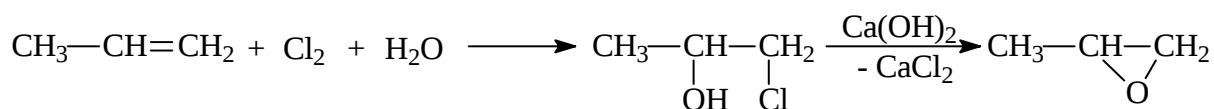
2. epoksydowanie nadkwasami karboksylowymi, katalizowane kwasami mineralnymi lub enzymami, metoda szeroko stosowana w przemyśle;
3. epoksydowanie organicznymi i nieorganicznymi wodoronadtlenkami, a także nadtlaniem diwodoru w obecności katalizatorów tytanowo-silikalitowych lub w środowisku alkalicznym i w obecności nitrylu;
4. epoksydowanie tlenem cząsteczkowym, najtańsza i najbardziej przyjazna środowisku metoda, niestety efektywna tylko w przypadku etylenu.

3.1. Przemysłowe metody produkcji związków epoksydowych

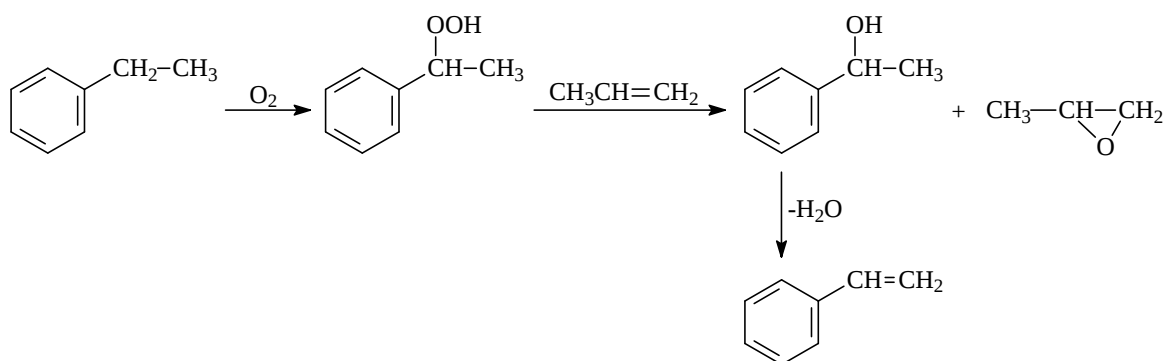
Najważniejszym epoksydem jest tlenek etylenu (oksiran). W połowie lat dziewięćdziesiątych roczna produkcja światowa tlenku etylenu przekroczyła trzy miliony, a tlenku propylenu – półtora miliona ton. Przeważająca ilość tlenku etylenu jest wytwarzana metodą bezpośredniego utleniania etylenu tlenem lub powietrzem (9); reakcja przebiega na tlenku srebra (czerni srebrowej) jako katalizatorze, w temperaturze 300°C. Metoda ta nie jest użyteczna w przypadku innych epoksydów, ze względu na niskie wydajności (6) (7) (12) (13) (14) (15).



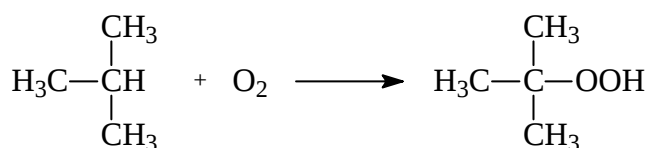
Proces utleniania etylenu tlenem wyparł starszą metodę, polegającą na przyłączaniu kwasu chlorowego(I) (HClO) do etylenu i zamykaniu pierścienia pod wpływem zasad. Metoda ta znajduje jeszcze zastosowanie do wytwarzania tlenku propylenu i epichlorohydryny glicerynowej (9).



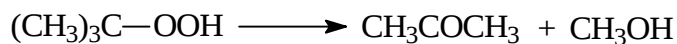
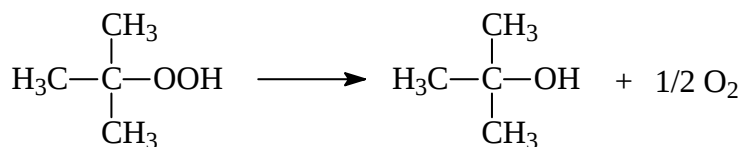
Opracowano przemysłowe metody otrzymywania tlenku propylenu, oparte na utlenianiu propylenu wodoronadtlenkami węglowodorów. Jedną z metod produkcji tlenku propylenu polega na epoksydowaniu propylenu wodoronadtlenkiem etylobenzenu i jest połączona z wytwarzaniem styrenu (9) (16).



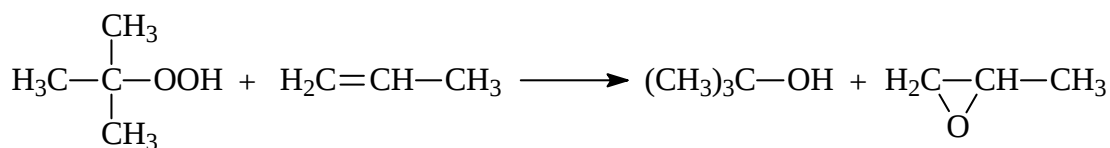
Druga metoda polega na zastosowaniu wodoronadtlenku *t*-butylu. Zachodzące w trakcie procesu reakcje można przedstawić w postaci schematu:



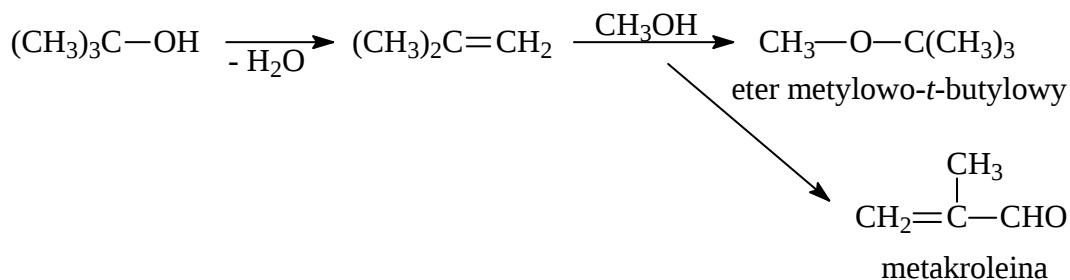
utlenianie izobutanu do wodoronadtlenku *t*-butylu



reakcje uboczne procesu utleniania



epoksydowanie propylenu

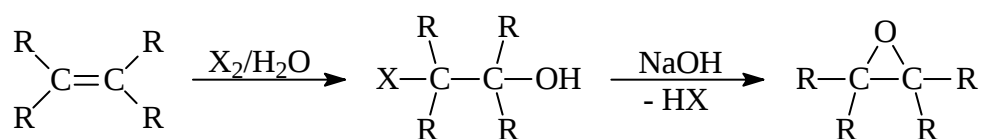


reakcje w procesach zagospodarowania alkoholu *t*-butylowego

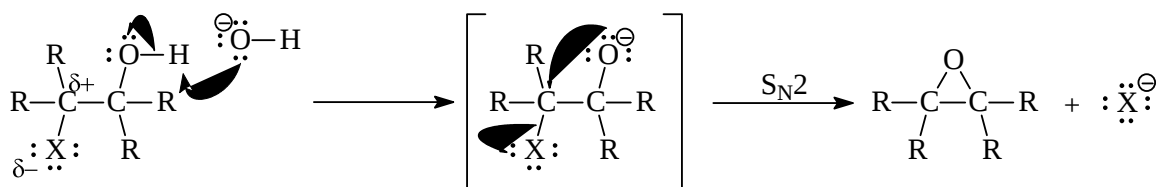
W tej metodzie koproduktem jest alkohol *t*-butylowy. Powstaje on podczas epoksydowania propylenu i utleniania izobutanu. Według jednego z rozwiązań poddaje się go dehydratacji do izobutyleny a następnie reakcji z metanolem w celu wytworzenia eteru metylo-*t*-butylowego (MTBE). W procesie alternatywnym izobutylen utlenia się do metakroleiny (16).

3.1.1. Epoksydowanie metodą chlorową

Najstarszą i najprostszą metodą otrzymywania epoksydów jest dwuetapowy proces przekształcenia alkeny w halogenohydryny i potraktowanie jej zasadą (7) (12) (14) (15); zachodzi wówczas wewnątrzcząsteczkowa reakcja S_N2, w której usunięty zostaje atom fluorowca i tworzy się epoksyd. W literaturze określa się to jako reakcja Wiliamsona syntezy epoksydów (5) (7). Otrzymuje się związek cykliczny, ponieważ zarówno alkohol, jak i halogenek stanowią fragment tej samej cząsteczki. W obecności jonów wodorotlenowych niewielka część alkoholu istnieje w postaci alkoholatu; jon alkoholatowy wypiera jon halogenkowy, znajdujący się w innym fragmencie tej samej cząsteczki, powodując tym samym utworzenie eteru cyklicznego (7).



Pierwszy etap polega na elektrofilowej addycji fluorowca w środowisku wodnym i prowadzi do otrzymania halogenohydryny. Z kolei potraktowanie halogenohydryny zasadą powoduje odszczepienie H⁺ z grupy hydroksylowej, która może następnie działać jako nukleofil. Atom tlenu w halogenohydrynie wykorzystuje wolną parę elektronową do utworzenia wiązania z sąsiednim, elektrofilowym atomem węgla, usuwając przy tym z cząsteczki atom fluorowca (5):



Halogenohydryny otrzymuje się z alkenów przez addycję halogenu i wody do podwójnego wiązania węgiel – węgiel. Metoda umożliwia przemianę alkeny w epoksyd również w procesach przemysłowych (7). Epoksydowanie olefin metodą chlorową, w których występuje przeszkoda przestrzenna, powoduje wbudowanie tlenu epoksydowego po stronie

przeszkody przestrzennej, podczas gdy nadkwasy wprowadzają tlen po stronie przeciwnej. W metodzie chlorowej występuje tzw. dwukrotne przekształcenie Waldena (17).

Niektóre wrażliwe związki epoksydowe mogą reagować, w silnie alkalicznym środowisku, z grupami wodorotlenowymi chlorohydryny lub polimeryzować (17).

Metoda chlorowa, wykorzystana w skali przemysłowej do epoksydowania niższych olefin, np. w produkcji tlenku propylenu lub epichlorohydryny, jest znacznie mniej wygodna w przypadku wyższych olefin z uwagi na ich złą rozpuszczalność w wodzie i konieczność stosowania dużych rozcieńczeń dla ograniczenia reakcji ubocznych. Metodę chlorohydroksylowania stosuje się tam, gdzie nadkwasy działają nieskutecznie, tzn. do epoksydowania dienów ze sprzężonym układem wiązań podwójnych, np. w produkcji ditlenku butadienu, do epoksydowania związków allilowych oraz do otrzymywania stereoizomerów epoksydowych (8).

3.2. Epoksydowanie nadkwasami

Szeroko stosowana metoda epoksydowania związków nienasyconych polega na zastosowaniu nadkwasów. Dotyczy to zwłaszcza wprowadzania grup epoksydowych w miejsce wiązań nienasyconych typu etylenowego w różnego rodzaju bardziej złożonych związkach, również pochodzenia naturalnego, występujących jako półprodukty w lekkiej syntezie organicznej.

Do zalet tej metody są zaliczane niskie koszty syntezy nadkwasów organicznych, zwłaszcza kwasu nadoctowego, oraz to że epoksydowanie nadkwasami jest reakcją nieodwracalną (jeżeli kwas nie zawiera domieszek). Natomiast wadą utleniania nadkwasami jest silnie egzotermiczny przebieg reakcji, operowanie dużymi stężeniami nadkwasów, co może być niebezpieczne (możliwość wybuchu), a ponadto konieczność dokładnego kontrolowania temperatury i czasu reakcji epoksydowania (8). Największe zastosowanie w procesach epoksydowania ma nadkwas octowy (18). Ponadto stosuje się nadkwas mrówkowy, propionowy, masłowy, benzoesowy, monoftalowy, chlorooctowy, trójfluorooctowy (8) (19).

Na skalę przemysłową proces ten jest wykorzystywany w jednej tylko instalacji uruchomionej przez japońską firmę *Daicel*, do epoksydowania propylenu za pomocą kwasu nadoctowego. Instalacja ta wytwarza 12 tys. Mg/r tlenku propylenu oraz 15,6 tys. Mg/r kwasu octowego jako koproduktu (1,3 Mg CH_3COOH /1 Mg tlenku propylenu) (1) (16). Według patentów firm Bayer i Degussa korzystne jest prowadzenie epoksydowania kwasem nadpropionowym (16).

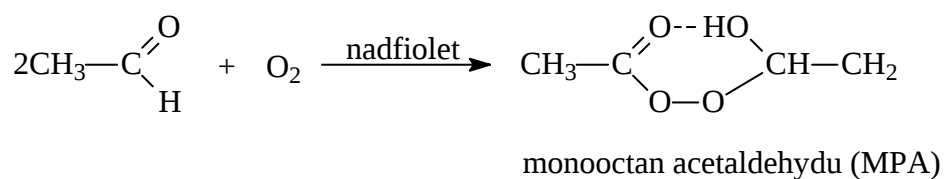
3.2.1. Ogólne metody otrzymywania nadkwasów

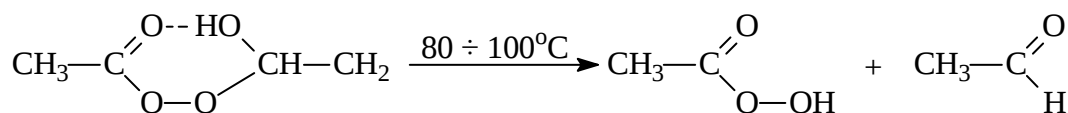
3.2.1.1. Otrzymywanie nadkwasu octowego

Nadkwas octowy należy do grupy związków nadtlenkowych. Jest cieczą o gęstości 1,226 g/cm³ i temperaturze wrzenia 105°C. Z wodą tworzy azeotrop o temperaturze wrzenia 34°C, o składzie 56,4% wag. kwasu nadoctowego i 43,6% wag. wody. W stanie czystym i w roztworach jest skłonny do rozkładu, który może przebiegać wybuchowo pod wpływem środków chemicznych i bodźców cieplnych. W środowisku obojętnym i kwaśnym rozkłada się powoli na kwas octowy i nadtlenek wodoru, natomiast w środowisku alkalicznym rozkłada się szybko wydzielając tlen. Jego zastosowanie wynika z budowy i własności chemicznych, wyrażających się łatwością oddawania tlenu, co zostało wykorzystane na szeroką skalę, zwłaszcza przy otrzymywaniu tlenków olefin (20).

Nadkwas octowy można otrzymać z 90-proc. nadtlenku diwodoru i równomolowej ilości lodowatego kwasu octowego z dodatkiem 1% kwasu siarkowego jako katalizatora. Wg metod Krimm'a oraz Greenspan'a otrzymuje się 50-proc. roztwór kwasu (8) (20) (21). Stosując bezwodnik octowy zamiast kwasu octowego otrzymuje się 70-proc. roztwór kwasu nadoctowego wg metody D'Ans'a i Frey'a (21). Tego typu produkty łatwiej epoksydują, ale nie są pozbawione wad. Powstający „in situ” nadkwas octowy zawiera wodę i kwas mineralny, które mogą powodować uwodnienie grup epoksydowych. Stosuje się różne metody eliminacji reakcji ubocznych. Nadkwas octowy można również oczyszczać przez oddestylowanie pod próżnią w postaci azeotropu z wodą. Znane są ponadto metody odwadniania roztworu kwasu nadoctowego otrzymanego z nadtlenku diwodoru i kwasu karboksylowego, polegające na dodaniu rozpuszczalnika organicznego i oddestylowaniu wody w postaci heteroazeotropu z tym rozpuszczalnikiem (octan etylu, butylu). Omówione metody są jednak mało ekonomiczne, ponieważ nie wykorzystuje się w nich całego aktywnego tlenu zawartego w nadkwasie (8) (22).

Na skalę przemysłową nadkwas octowy produkuje się przez katalityczne utlenianie aldehydu octowego tlenem gazowym (8) (18) (20) (22) (23). Według tej metody nadkwas octowy otrzymuje się w reakcji dwuetapowej:





W pierwszym etapie gazowy tlen reaguje z aldehydem octowym w temperaturze poniżej 0°C, przy naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym. Powstający nadkwas octowy z nadmiarem aldehydu tworzy natychmiast addukt o budowie półacetalu – monoocetan acetaldehydu (MPA). Związek MPA poddany termolizie rozkłada się z wydzielaniem kwasu nadoctowego i aldehydu octowego, które to produkty rozdziela się przez destylację. Podczas destylacji wskutek reakcji ubocznych z aldehydem octowym powstaje 5÷10% kwasu octowego. Związek MPA jest substancją krystaliczną o własnościach wybuchowych. W temperaturze normalnej rozkłada się gwałtownie na dwie cząsteczki kwasu octowego. Roztwory związku MPA stosowane były do epoksydowania olefin w temperaturach poniżej jego temperatury rozkładu, jednak ze względu na nietrwałość i właściwości wybuchowe nie jest to sposób stosowany na skalę techniczną (8) (20).

Metoda wytwarzania kwasu nadoctowego z aldehydu octowego jest bardzo ekonomiczna i znacznie tańsza od metody wytwarzania kwasu nadoctowego z 30-proc. nadtlenu diwodoru. Do wad metody zaliczyć trzeba wysoki koszt aparatury. Znanych jest kilka rozwiązań aparaturowych i modyfikacji tej metody. W jednym z nich nadkwas octowy otrzymuje się przez utlenianie par acetaldehydu za pomocą tlenu w obecności ozonu jako katalizatora, a produkty syntezy rozdziela się przez destylację ekstrakcyjną. Znana jest również metoda otrzymywania kwasu nadoctowego z aldehydu octowego przez utlenianie go pod ciśnieniem wobec soli metali ciężkich (8). Według metody opracowanej na Politechnice Warszawskiej nadkwas octowy otrzymuje się przez utlenianie aldehydu octowego w jednym etapie, bez kłopotliwego i niebezpiecznego otrzymywania związku MPA (8) (18).

W metodach powyższych otrzymuje się zwykle nadkwas octowy w postaci 20÷40-proc. roztworu w rozpuszczalnikach organicznych z domieszką 5÷15% kwasu octowego. Tego typu roztwory są względnie trwałe, zwłaszcza w niskich temperaturach. Można je stabilizować za pomocą polifosforanów, kwasu dipikolinowego i innych (8). W praktyce przemysłowej otrzymany nadkwas octowy zużywa się bezpośrednio do epoksydowania (8) (22).

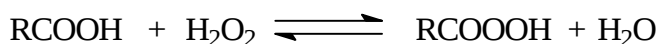
3.2.1.2. Otrzymywanie nadkwasu mrówkowego

Ze względu na bardzo małą stabilność nadkwas mrówkowy otrzymuje się bezpośrednio przed jego wykorzystaniem przez działanie 30-proc. roztworem nadtlenu diwodoru na

88÷90-proc. kwas mrówkowy użyty w nadmiarze (wg metod Eggersglüss'a 90-proc. roztwór kwasu, a wg Greenspan'a 35-proc. H₂O₂ i 5-proc. roztwór kwasu) (20) (21) (24).

3.2.1.3. Inne metody otrzymywania nadkwasów organicznych

Nadkwasy organiczne w większości są otrzymywane w reakcji kwasów karboksylowych z nadtlenkiem diwodoru (8). Niższe nadkwasy karboksylowe (do C₄) otrzymywane są z 30÷98-proc. nadtlenku diwodoru w obecności katalizatora kwaśnego, natomiast wyższe (C₈ do C₁₈) w obecności kwasu siarkowego i z użyciem 50÷65-proc. nadtlenku diwodoru (21) (25).



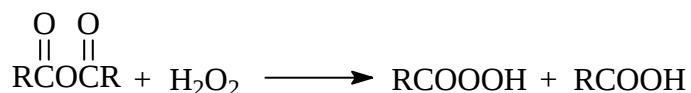
Reakcja może przebiegać w obecności kwaśnych katalizatorów lub bez nich. Nadkwasy znajdują się wówczas w równowadze dynamicznej z kwasem. Równowaga zostaje przesunięta w kierunku nadkwasu wskutek usuwania H₂O, co następuje poprzez dodanie bezwodników kwasowych lub stężonego kwasu siarkowego, albo przez azeotropowe oddestylowanie wody. Równowaga może być przesunięta w prawo również przez wiązanie nadkwasu w reakcji epoksydowania – metody „in situ” (17) (21).

Nadkwasy organiczne można również otrzymać w procesie utleniania aldehydów w rozpuszczalniku w fazie ciekłej (octan etylu lub aceton) (17) (21) (25) (26).

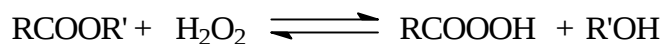


Reakcja jest prowadzona przy pełnej konwersji aldehydu, w temperaturze 20÷40°C pod ciśnieniem tlenu 0,1÷0,5 MPa. Reakcja ma charakter wolnorodnikowy i jest inicjowana ozonem, promieniowaniem UV, solami metali o zmiennej wartościowości (Cu, Co, Fe o stężeniu 10⁻⁴÷10⁻⁵ mol/dm³). Podstawowym produktem ubocznym w tej reakcji jest kwas karboksylowy (15÷20% w stosunku do aldehydu). Sumaryczna wydajność pozostałych produktów ubocznych nie przekracza 4% w stosunku do przereagowanego aldehydu. Otrzymany nadkwas jest względnie trwały w aparaturze ze zwykłych stali stopowych i tytanu w temperaturze do 70°C. Obniżenie stężenia tlenu aktywnego w tej temperaturze nie przekracza 0,3÷0,5% wag. w ciągu 1 h (21).

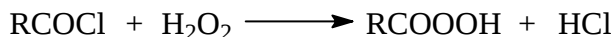
Inną metodą jest synteza w oparciu o bezwodniki kwasowe w reakcji z nadtlenkiem diwodoru (lub nadtlenkami organicznymi) (17) (21) (25).



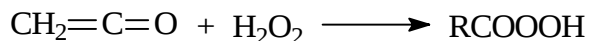
Istnieje też kilka sposobów, które mają znaczenie tylko preparatywne. Jednym z nich jest reakcja estrów kwasów karboksylowych z nadtlaniem diwodoru, używana głównie do otrzymywania wyższych nadkwasów karboksylowych (17) (21) (25).



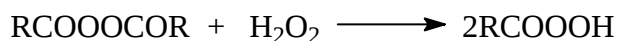
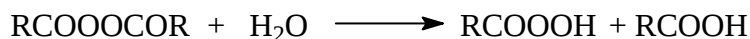
Innym tego typu procesem jest reakcja chlorków kwasowych z nadtlaniem diwodoru (lub nadtlakami organicznymi) używana przeważnie w produkcji dwuacylowych kwasów karboksylowych (17) (21) (25).



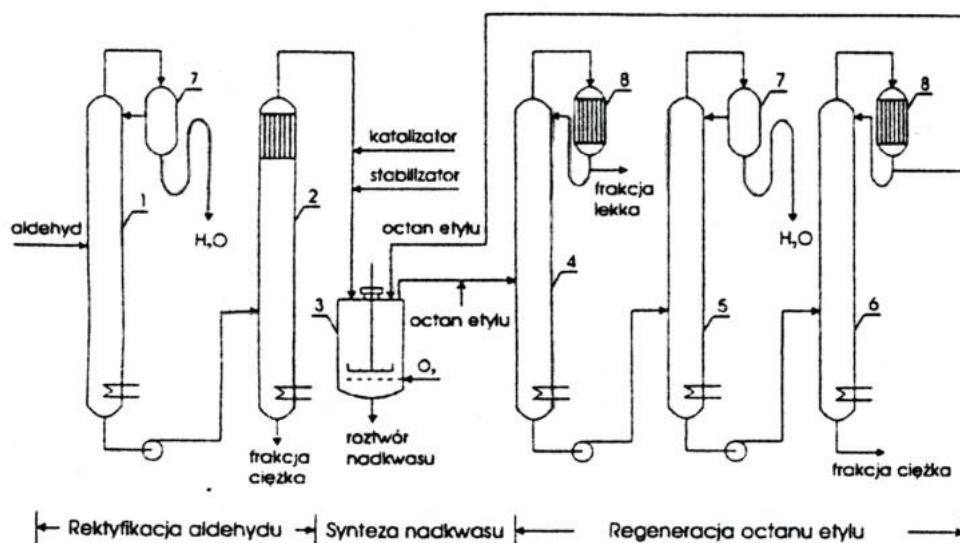
Do metod preparatywnych zalicza się również reakcję ketenu z nadtlaniem diwodoru (17).



Nadkwasy organiczne w skali preparatywnej można również otrzymać z nadtlaków dwuacylowych (17) (21).



Techniczne roztwory niższych nadkwasów karboksylowych przed zastosowaniem w procesach epoksydowania powinny być stabilizowane (27). Szybkość rozkładu nadkwasów jest obniżana za pomocą takich stabilizatorów jak: pochodne chinoliny (8-hydroksychinolina, kwas chinaldynowy i jego sole), pirydyny, aminy, fosforany, acylowana albumina.



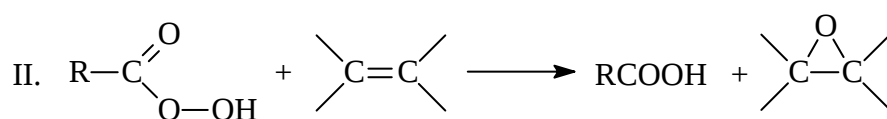
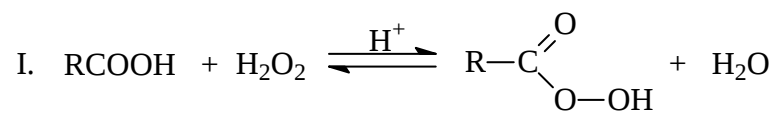
Rys. 1. Schemat technologiczny syntezy nadkwasów: octowego, propionowego, izomasłowego (27), 1,2 – kolumny destylacyjne aldehydu; 3 – reaktor; 4, 5, 6 – kolumny destylacyjne rozpuszczalnika; 7 – rozdzielacz faz; 8 – skraplacz

Znane są także schematy technologiczne syntezy nadkwasów o różnej długości łańcucha. Jeden z nich przedstawiono na rys. 1. (27). W procesie syntezy nadkwasów występują węzły rektyfikacji odpowiedniego aldehydu, syntezy i stabilizacji nadkwasu i regeneracji rozpuszczalnika. W trakcie tych operacji powstają frakcje ciężkie – produkty kondensacji aldolowej (3-hydroksyalkanale), kwasy karboksylowe, alkohole, estry. Produkty te są utylizowane w instalacjach spalania lub pełnego utleniania katalitycznego.

3.2.2. Metody epoksydowania nadkwasami

3.2.2.1. Epoksydowanie nadkwasami „in situ”

W metodzie tej równocześnie przebiega odwracalna reakcja powstawania nadkwasu z nadtlenku diwodoru i kwasu, oraz epoksydowania olefiny zgodnie z równaniami (10) (17) (22) (28) (29) (30):



Powstający nadkwas zużywa się na utlenianie wiązań nienasyconych, co przesuwając równowagę reakcji I w prawo. Ogniwnem ograniczającym szybkość obu reakcji jest powstawanie nadkwasu. Przebieg reakcji otrzymywania nadkwasów przyspieszają silne kwasy mineralne, najczęściej kwas siarkowy (17) (19) (28) (31) (32). Istotne znaczenie ma tutaj takie dobranie szybkości obu reakcji, aby epoksydowanie zachodziło znacznie szybciej niż tworzenie nadkwasu. W przeciwnym bowiem przypadku powstający nadkwas może rozkładać się w środowisku reakcji i wydajność epoksydowania w przeliczeniu na zużyty nadtlenek diwodoru będzie niewielka (17) (22).

Środowisko reakcji zawiera wodę, kwas mineralny (katalizator) i organiczny, które mogą powodować rozkład grup epoksydowych wskutek hydrolizy lub acylowania zgodnie ze schematami przedstawionymi w punkcie 2 niniejszej pracy (28) (29) (30) (33) (34) (35):

Stosuje się różne sposoby ograniczania przebiegu tych reakcji. W tym celu kwas siarkowy (katalizator) można ostrożnie zubożyć lub w jego miejsce używać żywic jonowymiennych, np. sulfonowanego kopolimeru styrenu z diwinylobenzenem (8) (28) (29).

Najczęściej proces przebiega w układzie dwufazowym, składającym się z fazy wodnej, zawierającej nadtlenek diwodoru, część kwasu i katalizator oraz z fazy organicznej (olejowej), zawierającej roztwór olefiny w obojętnym rozpuszczalniku. Należy przypuszczać, że w reakcji katalizowanej silnym kwasem mineralnym nadkwas powstaje w fazie wodnej i dyfunduje do fazy organicznej, gdzie reaguje z wiązaniami podwójnymi związku nienasyconego, a powstający kwas dyfunduje z powrotem do fazy wodnej (17) (28) (30). Procesu nie można prowadzić do całkowitego przereagowania wiązań nienasyconych, ponieważ po osiągnięciu pewnego optymalnego stanu utlenienia, wzrasta udział reakcji ubocznych i zmniejsza się efektywność epoksydowania. Epoksydowanie prowadzi się w łagodnych warunkach temperaturowych, stosuje się zwykle temperaturę $50\div 70^{\circ}\text{C}$. Niektóre źródła podają temperatury niższe rzędu $30\div 35^{\circ}\text{C}$. Po zakończeniu epoksydowania, należy możliwie szybko usunąć kwas i wodę ze środowiska reakcji, aby zapobiec reakcjom ubocznym. Proces odznacza się wysoką selektywnością, niezależną od reaktywności olefiny (17) (22).

Największe znaczenie zyskała metoda epoksydowania „in situ” nadkwasem octowym, jest to najtańsza metoda epoksydowania olefin, ponadto oddzielenie kwasu octowego od produktu reakcji nie nastręcza większych kłopotów. Epoksydowanie nadkwasem octowym „in situ” stosuje się również na skalę przemysłową w odniesieniu do utleniania oleju sojowego (17) (22) (36).

3.2.2.2. Epoksydowanie nadkwasami uprzednio wytworzonymi

Znaczenie techniczne ma również metoda epoksydowania nadkwasami otrzymanymi uprzednio w reakcji kwasu karboksylowego i nadtlenku diwodoru (22) (27) (37).

Również w tej metodzie epoksydowania największe zastosowanie znalazł nadkwas octowy o różnym stopniu czystości. Największym mankamentem tej metody jest trudność otrzymania względnie czystego i stężonego nadkwasu (22). Nadkwasy o podwyższonej czystości łatwiej epoksydują, jednak nie są pozbawione wad, gdyż zawsze zawierają mniejsze lub większe ilości wody, kwasu mineralnego (najczęściej H_2SO_4) i kwasu octowego. Epoksydowanie olefin w środowisku bezwodnym przebiega w układzie jednofazowym, co jest technologicznie wygodne i eliminuje trudności występujące podczas epoksydowania w metodzie „in situ”. Środowisko bezwodne i brak kwaśnych katalizatorów (H_2SO_4) ograniczają znacznie udział niepożądanych reakcji ubocznych rozkładu grup epoksydowych. Kwas octowy powstaje tu jednak jako produkt reakcji, nie można więc całkowicie wyeliminować otwierania pierścienia oksiranowego, czego wynikiem jest tworzenie się grup acetylowych. Konieczne jest ściśle zachowanie parametrów technologicznych procesu, zwłaszcza czasu i temperatury reakcji. Stosuje się zwykle niewielki nadmiar nadkwasu, gdyż wówczas do produktu można wprowadzić 80÷95% teoretycznej zawartości grup epoksydowych (8).

W procesach syntezy oksiranów stosuje się również inne nadkwasy np. nadkwas mrówkowy i inne czynniki utleniające.

Interesująca jest opracowana przez Batzera, metoda epoksydowania 30-proc. nadtlenkiem diwodoru w obecności bezwodnika bursztynowego oraz analogiczna metoda z kwasem nadmaleinowym. Z nadkwasów nieorganicznych często stosuje się kwas nadwolframowy, wytwarzany „in situ” z niewielkich ilości kwasu wolframowego w obecności nadmiaru nadtlenku diwodoru. Nadtlenek diwodoru w środowisku alkalicznym używany bywa do epoksydowania olefin, których podwójne wiązanie jest sprzężone z

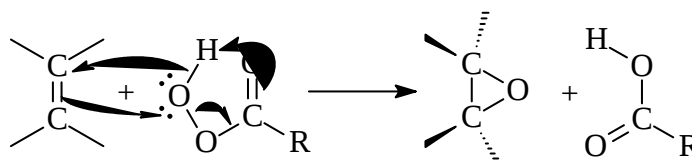
grupami $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$, $\text{—C}\equiv\text{N}$ i podobnymi (17). W przyszłości, stosowany obecnie powszechnie nadkwas octowy, może zostać zastąpiony kwasem nadizomasłowym, ze względu na większą dostępność bazy surowcowej do jego produkcji i bezpieczeństwo pracy (27).

Epoksydowanie nadkwasami w porównaniu z metodami używającymi wodoronadtlenków wymaga łagodniejszych warunków syntezy nadkwasu i samego

epoksydowania, oraz nie wymaga stosowania katalizatora. Odznacza się mniejszym nadmiarem związku nienasyconego i wysoka selektywnością.

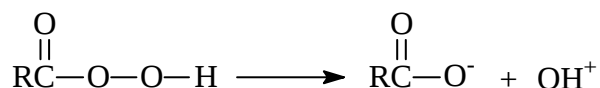
3.2.2.3. Współczesne teorie mechanizmów epoksydowania nadkwasami

Badania wykazały, że przeniesieniu ulega atom tlenu znajdujący się najdalej grupy karbonylowej (6).

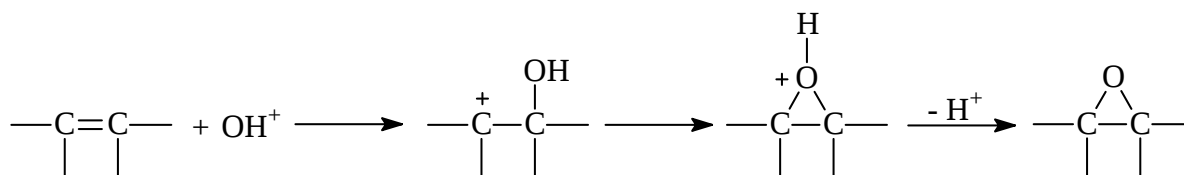


Mechanizm reakcji epoksydowania nie został dotychczas dokładnie poznany.

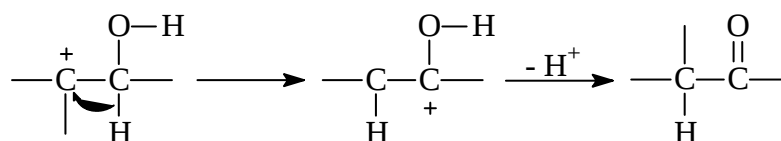
Jeden z proponowanych mechanizmów przyjmuje, że w reakcji tej cząsteczka nadkwasu ulega heterolitycznemu rozpadowi (38):



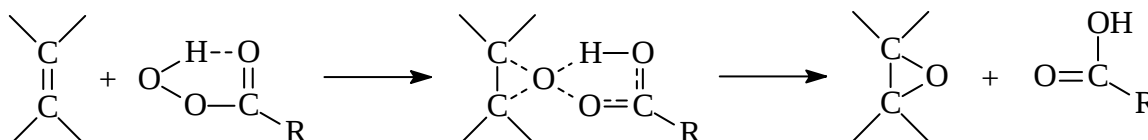
Powstały w wyniku rozpadu kation OH^+ reaguje następnie z olefiną:



Taki przebieg reakcji wyjaśnia często obserwowane tworzenie się ketonów jako produktów ubocznych.

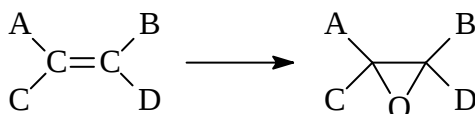


Bardziej powszechną akceptację uzyskał mechanizm polegający na równoczesnym przebiegu wszystkich czterech wykazanych powyżej etapów (tzw. mechanizm Bartletta) (8) (38), który zakłada, że w reakcji bierze udział cykliczna forma nadkwasu z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Na atomie tlenu sąsiadującym z wodorem występuje częściowy ładunek dodatni, co stwarza możliwość elektrofilowego ataku na wiązanie etylenowe olefiny.

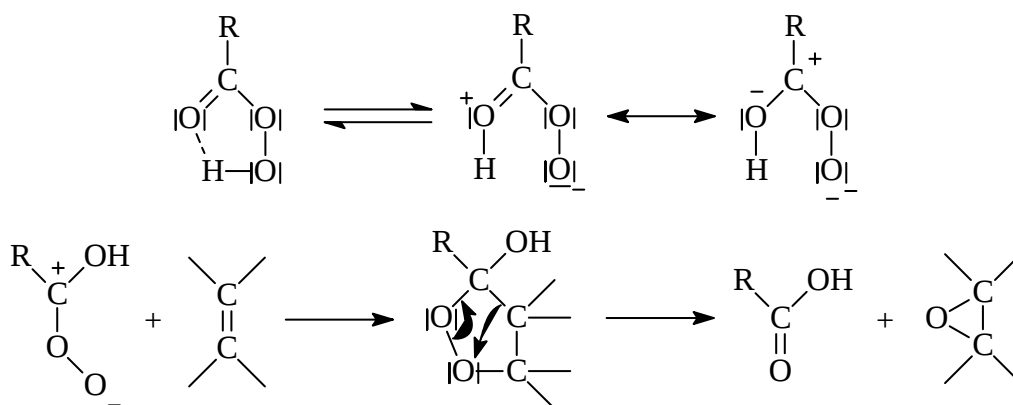


Za takim przebiegiem reakcji przemawiają następujące fakty :

- reakcja jest drugiego rzędu, gdyby etapem określającym szybkość reakcji była reakcja heterolitycznego rozpadu nadkwasu, to reakcja byłaby pierwszego rzędu wobec nadkwasu,
- reakcja zachodzi z łatwością w rozpuszczalnikach niepolarnych, w których tworzenie się jonów jest utrudnione,
- przyłączanie jest stereospecyficzne, tzn. *trans*-alken daje *trans*-tlenek, a *cis*-alken daje *cis*-tlenek.



Zaproponowano jeszcze inny mechanizm, który jest również zgodny z powyższymi danymi (tzw. mechanizm 1,3-dipolarny epoksydowania olefin) (38):



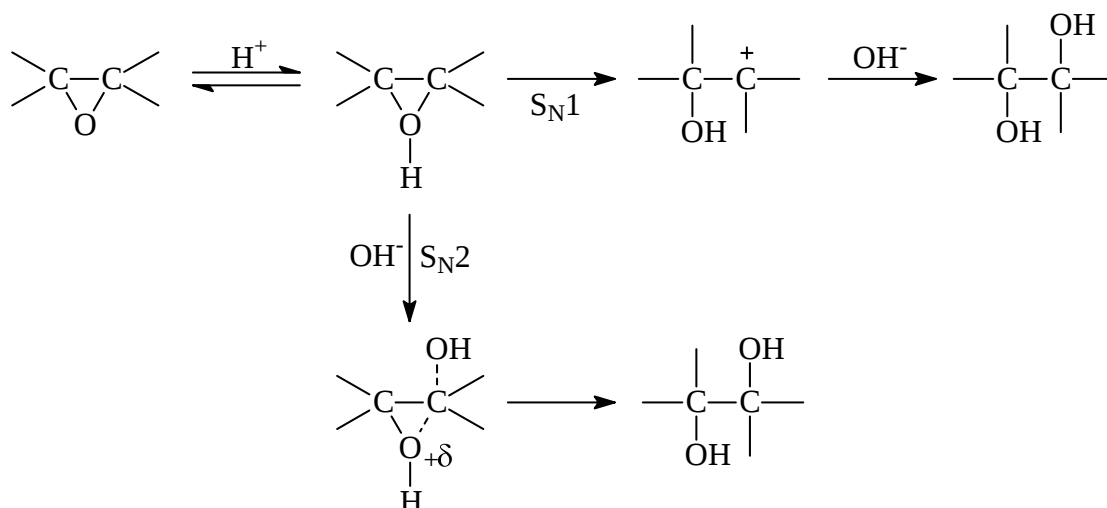
Kluczowym etapem tego mechanizmu jest przyłączenie dipolarnie 1,3 odmiany tautomerycznej nadkwasu. Pięcioczłonowy cykliczny addukt przegrupowuje się następnie w produkt. Dowodem przeciwko mechanizmowi dipolarnemu 1,3 są wyniki doświadczeń Bingham i współpracowników, którzy stwierdzili, że szybkości epoksydowania cykloheksenu i norbornenu za pomocą nadkwasu laurynowego są w przybliżeniu takie same, chociaż w typowym przyłączaniu dipolarnym 1,3 norbornen reaguje $10^3 \div 10^4$ razy szybciej niż cykloheksen (38).

3.2.2.4. Mechanizm uwodnienia epoksyzwiązków w środowisku kwaśnym

Otwarcie pierścienia epoksydowego przebiega jako reakcja podstawienia nukleofilowego przy atomie węgla. Podstawienie nukleofilowe może zachodzić według mechanizmu S_N1 lub S_N2 . Dobierając odpowiednie warunki, można uprzywilejować któryś z tych mechanizmów.

W środowisku kwaśnym z reguły większy jest udział mechanizmu S_N1 , co oczywiście nie wyklucza występowania mechanizmu S_N2 . Przebiegowi reakcji według mechanizmu S_N1 sprzyja występowanie zawady przestrzennej, kwasowość środowiska oraz obecność katalizatorów typu kwasów Lewisa.

Schemat mechanizmów hydratacji oksiranów w środowisku kwaśnym przedstawia się następująco:



3.3. Epoksydowanie wodoronadtlenkami

Do utleniania bogatych w elektrony wiązań podwójnych może być również stosowany H_2O_2 i wodoronadtlenki. Reakcja ta wymaga jednak katalizatorów przenoszących tlen od nadtlenowego utleniacza do alkenu.

W procesach utleniania związków organicznych znajdują zastosowanie: nadtlenek diwodoru, wodoronadtlenki organiczne, a także nadtlenkowe związki nieorganiczne, jak np. nadtlenek sodu, nadtlenek potasu, nadtlenek baru, kwas nadsiarkowy i jego sole. Nadtlenek diwodoru i nadtlenki organiczne są stosowane jako czynniki utleniające z reguły w środowisku wodnym. Ich aktywność w znacznym stopniu zależy od pH i temperatury środowiska reakcji. Można je stosować w szerokim zakresie pH od zasadowego do kwaśnego. Ze względu na stosunkowo wysoki koszt w porównaniu z efektem utleniającym, powstawanie odpadów nieorganicznych, obecnie rzadko używa się nadtlenków do utleniania na skalę techniczną. Wyjątek stanowi użycie nadtlenku diwodoru, ale w tym wypadku jedynym produktem ubocznym związanym z jego użyciem jest woda i ewentualnie tlen. Do epoksydowania częściej używa się wodoronadtlenki organiczne (2).

Jako katalizatorów epoksydowania organicznymi wodoronadtlenkami używa się kompleksów metali zmiennej wartościowości (Mo, Ti, W, V, Ta, Tl) (14) (39). Kompleksy

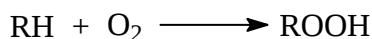
mogą być wytwarzane poza reaktorem epoksydowania lub w środowisku reakcji, na ogół są to związki przynajmniej częściowo rozpuszczalne w wodzie i środowisku organicznym. Pierwotnie własności katalityczne wykryto u takich związków jak: acetyloacetoniany, acetylooctany, nafteniany, żywiczany, sole wyższych kwasów tłuszczowych wymienionych metali.

Szybkość procesów epoksydowania zależy od rodzaju użytego wodoronadtlenku. Znaczenie przemysłowe w procesach epoksydowania mają takie wodoronadtlenki jak: *t*-butylu, amylu, etylobenzenu, kumenu. Poza tym w badaniach laboratoryjnych stosuje się jeszcze wodoronadtlenki cykloheksylu, metylocykloheksylu, cyklopentylu, tetraliny, dekaliny, cykloheksanonu, metyloetyloketonu, diizopropyloketonu, 2,6-di-*t*-butylo-*p*-krezolu, *p*-diizopropylobenzenu, *p*-izopropylotoluenu i 2,3-dimetylo-2-butyłu. O wyborze wodoronadtlenku decyduje jego konwersja i selektywność przemiany do epoksyzwiązku w odniesieniu do zużytego wodoronadtlenku jak i związku poddawanego epoksydowaniu (19).

Nadtlenki i wodoronadtlenki organiczne w większości wypadków występują jako produkty przejściowe, najczęściej nietrwałe w procesach utleniania. Ich trwałość zależy nie tylko od budowy reszt organicznych, ale także w znacznym stopniu od temperatury, rodzaju rozpuszczalnika, obecności innych związków reaktywnych, zwłaszcza zdolnych do zmiany stopnia utlenienia, od działania promieniowania świetlnego a także od wielu innych czynników (2).

Wodoronadtlenki o największym znaczeniu (trwałe) otrzymuje się przez utlenianie odpowiednich węglowodorów w emulsji wodno-alkalicznej lub w środowisku węglowodoru poddawanego utlenianiu. W celu uzyskania odczynu alkalicznego na poziomie pH 8÷11 stosuje się sole metali alkalicznych i ziem alkalicznych, które jednocześnie pełnią rolę stabilizatorów powstających wodoronadtlenków. Związki alkaliczne usuwa się następnie przez odmycie wodą.

Cechą charakterystyczną metod epoksydowania za pomocą wodoronadtlenków jest fakt, że wytwarza się je przez bezpośrednie utlenianie węglowodorów. Proces przebiega w dwóch etapach, w pierwszym węglowodor utlenia się tlenem do wodoronadtlenku, w drugim wodoronadtlenek utlenia olefinę do epoksyzwiązku.



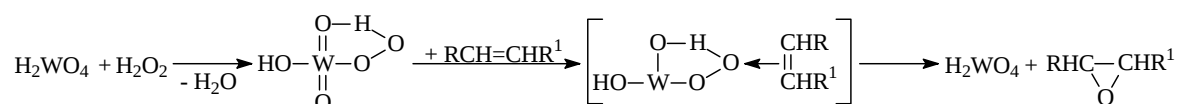
Przypuszczalnie epoksydowanie jest poprzedzone tworzeniem się przejściowego kompleksu wodoronadtlenku z katalizatorem. Rola katalizatora sprowadza się do polaryzacji wiązania O–O w wodoronadtlenku, dzięki czemu zostaje ułatwiona jego heteroliza. Jako wodoronadtlenkowe przenośniki tlenu w przemyśle stosuje się wodoronadtlenki etylobenzenu, *t*-butylu lub kumenu.

W roku 1969 firma *Oxirane*, opierając się na patentach firmy *Halcon*, uruchomiła pierwszą przemysłową instalację produkującą tlenek propylenu metodą katalitycznego epoksydowania propylenu za pomocą wodoronadtlenku *t*-butylu (1).

3.4. Epoksydowanie nadtlenkiem diwodoru

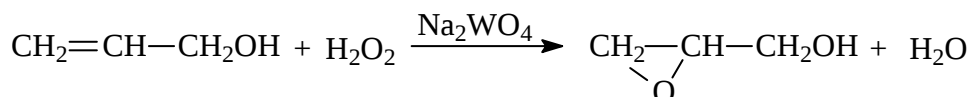
3.4.1. Sposób w obecności związków wolframu

Payne i współpracownicy odkryli epoksydujące działanie nadtlenku diwodoru w obecności tlenków metali o własnościach kwasowych, takich jak: MoO₃, WO₃, V₂O₅, SeO₂ (40) (41). Pierwotnie dotyczyło to rozpuszczalnych w wodzie związków z podwójnym wiązaniem. Dalsze badania innych autorów (40) (42) (43) wykazały, że najwyższe wydajności epoksydowania występują w przypadku rozpuszczalnych w wodzie alkoholi allilowych. Reakcje prowadzone były w obecności soli metali alkalicznych lub ziem alkalicznych i kwasu wolframowego albo samego kwasu wolframowego. Kataliza ta wymaga jednak zobojętniania mieszaniny reakcyjnej do pH 4,5÷6,5. Zobojętnianie wykonywane jest za pomocą NaOH, Na₂CO₃, N(C₂H₅)₃ lub stosuje się buforowanie roztworami wodnymi NaH₂PO₄ lub Na₂HPO₄. Niższe wydajności epoksydowania w przypadku alkoholi allilowych osiągnięto w obecności poliwolframianów, soli kwasów: molibdenowolframowego, seleno-, bizmuto-, fosforoborowego (40). Mechanizm tych reakcji polega na utworzeniu przejściowego nieorganicznego nadkwasu, który reaguje z olefiną tworząc cykliczną formę, podobną do formy organicznych nadkwasów:



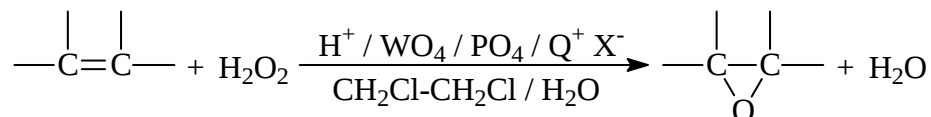
Obniżenie wydajności w tych procesach jest spowodowane przebiegającą następnie reakcją uwodnienia epoksyzwiązku. Woda tworzy kompleksy z katalizatorem, co zmniejsza szybkość reakcji głównej. Powstaje ona w reakcji, a także jest wprowadzana w postaci wodnych roztworów nadtlenku diwodoru. Całkowite usunięcie wody ze środowiska reakcji jest niemożliwe, natomiast można obniżyć stężenie wody w układzie reakcyjnym. Osiąga się to stosując stężone roztwory nadtlenku diwodoru, używając rozpuszczalnika, który ułatwia

mieszalność fazy wodnej i organicznej. W wielu przypadkach można także usuwać wodę metodą destylacji azeotropowej. Metody te mają największe znaczenie w odniesieniu do epoksydowania alkoholi allilowych. Alkohole allilowe tworzą kompleksy z katalizatorem, które ułatwiają przeniesienie tlenu. W skali przemysłowej prowadzi się obecnie epoksydowanie alkoholu allilowego do glicydołu. Proces przebiega w temperaturze około 50°C w obecności Na_2WO_4 jako katalizatora. Synteza ta stanowi jeden z etapów w bezchlorowej metodzie syntezy gliceryny (40):



W wielu przypadkach dobre wyniki epoksydowań otrzymywane są w dwufazowych układach wodno-organicznych, katalizowanych solami oniovymi w obecności katalizatorów międzyfazowych (przeniesienia fazowego). Układ taki składa się z fazy organicznej – olefina i zakwaszonej fazy wodnej, która zawiera nadtlenek diwodoru. Katalizator w tym przypadku jest dwuskładnikowy. Pierwszym składnikiem jest kwas wolframowy lub molibdenowy, ich wodorosole lub sole metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Rolę tę mogą pełnić również karbonylki, tlenki, siarczki, chlorki, tlenochlorki, nafteniany, stearyniany W, Mo, V. Drugim składnikiem jest kwas fosforowy, -awy, arsenowy, -awy, ich sole lub tlenki. Obydwa składniki mogą tworzyć jedną cząsteczkę, np. kwas fosfomolibdenowy, fosforowolframowy, arsenowolframowy lub ich sole (40).

Jako katalizatory międzyfazowe (przeniesienia fazowego – PTC) stosowano chlorek dicetylodimetyloamoniowy, trikaprylometyloamoniowy. Stosowany jest również rozpuszczalnik pomocniczy – 1,2-dichloroetan lub benzen. Zakwaszenie środowiska reakcji kwasem fosforowym pozwala uzyskać wyższe wydajności w porównaniu z innymi kwasami. Ogólnie reakcję można zapisać następująco:



Zastosowanie układu złożonego z wolframianu sodu, wodoro- lub diwodorofosforanu sodu w obecności kwasu fosforowego pozwoliło otrzymać tlenki: 1-oktenu, 1-dodecenu, cykloheksenu, chlorku allilu, metallilu, decenu, 4-winylocykloheksenu z wydajnościami 85÷95% mol (40) (44).

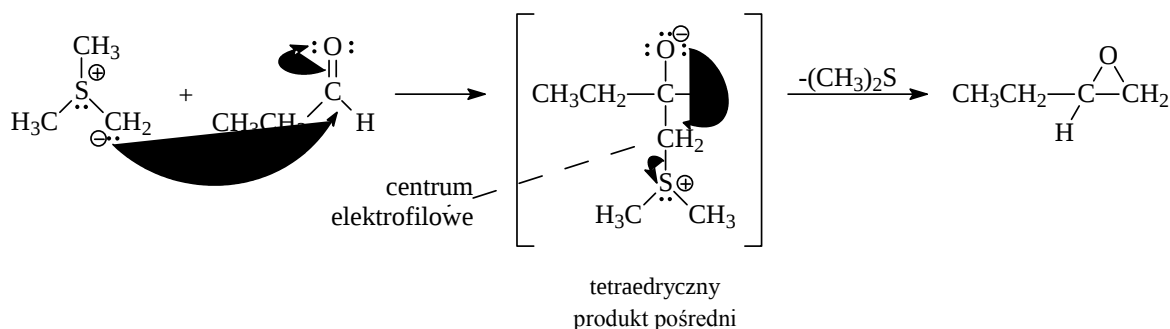
3.4.2. Sposób w obecności katalizatorów tytanowo-silikalitowych

W ostatnich latach dużo prac poświęcono zastosowaniom syntetycznych zeolitów tytanowo-silikalitowych jako katalizatorów epoksydowania związków nienasyconych typu olefinowego (40). Katalizatory te były stosowane podczas epoksydowania: propenu, 1-butenu, 1-oktenu, akrylanu i metakrylanu allilu, butadienu (40) (45) (46). Najczęściej stosowana metoda ich otrzymywania polega na reakcji *o*-krzemianów tetraalkilu lub koloidalnej krzemionki lub krzemianów metali alkalicznych z łatwo hydrolizującymi związkami tytanu: *o*-tytanianem tetraetylu, tetrabutylu, czterochlorkiem tytanu, tlenochlorkiem tytanu w obecności wodorotlenku tetraetylo-, tetrapropyloamoniowego lub innego związku klatratującego (templatu) (47).

Epoksydowania w obecności tych katalizatorów prowadzono przy stosunku molowym związku nienasyconego do H_2O_2 1:0,3÷0,5 mol/mol, w temperaturze 0÷150°C. Ciśnienie wynika z temperatury wrzenia epoksydowanej olefiny, ma za zadanie utrzymanie reagentów w fazie ciekłej i zwykle wynosi 0,1÷10 MPa. Jednofazowość mieszaniny reakcyjnej zapewnia polarny rozpuszczalnik – najczęściej jest to metanol, alkohol *t*-butylowy lub acetonitryl. Taki katalizator może być stosowany wielokrotnie, jednak w trakcie procesu powoli dezaktywuje się z powodu wymywania tytanu.

3.5. Inne metody epoksydowania

Epoksydy można również otrzymać poprzez ozonowanie olefin (48) lub traktowanie aldehydów i ketonów ylidami siarkowymi (5). Pod wpływem grupy karbonylowej ylidu ulegają typowej reakcji addycji nukleofilowej, prowadzącej do produktu pośredniego o geometrii tetraedrycznej. W produkcie tym obecna jest grupa opuszczająca – sulfidowa. Dzięki temu sąsiedztwu znajdujący się obok atom węgla staje się centrum elektrofilowym. Częsteczką jest więc zdolna do następnej reakcji, polegającej na usunięciu grupy sulfidowej przez nukleofilowy, ujemnie naładowany atom tlenu. Produktem tego procesu jest epoksyd (5).



4. Epoksydowanie olejów roślinnych

W produkcji epoksydowanych olejów roślinnych największe znaczenie zyskała metoda epoksydowania nadkwasami karboksylowymi, otrzymywanymi „in situ”. Utlenianie surowców olejowych organicznymi nadkwasami było przedmiotem badań. Oleje roślinne zawierające wiązanie nienasycone w takich kwasach tłuszczowych jak oleinowy, linoleinowy i linolenowy mogą być używane do wprowadzania grup funkcyjnych, takich jak epoksydowe. W skali przemysłowej wykonywane jest epoksydowanie długołańcuchowych olefin i pochodnych nienasyconych kwasów tłuszczowych takich jak olej sojowy (10) (12) (13) (31) (49) (50) (48) (51). Aktualnie jednym z najważniejszych epoksydowanych olejów roślinnych jest olej sojowy, jego światowa produkcja w roku 1999 wynosiła ok. 200000 Mg/rok (10) (11) (12) (13) (30).

Epoksydowanie oleju sojowego wykonywane jest za pomocą nadkwasu mrówkowego lub octowego, które wytwarza się bezpośrednio w środowisku reakcji z wodnego roztworu nadtlenu diwodoru i odpowiedniego kwasu karboksylowego, w obecności czynników kompleksujących, które pozwalają ograniczyć rozkład produktów w środowisku reakcji pod wpływem podwyższonej temperatury. W celu uniknięcia wpływu niekontrolowanej egzotermiczności reakcji roztwór nadtlenu diwodoru a często wraz z rozpuszczonym w nim katalizatorem dodawany jest podczas powolnego wkraplania. Jako czynników kompleksujących używa się nitrylotrioctanów, cykloheksylo-diaminotetraoctanów i dietylenotriaminopentaoctanów w postaci soli metali alkalicznych lub ziem alkalicznych albo silne kwasy mineralne takie jak siarkowy lub fosforowy (52).

Proces prowadzono w sposób następujący. W reaktorze umieszczono odmierzone ilości odpowiedniego oleju i kwasu karboksylowego. Mieszaninę wodnego roztworu 72-proc. nadtlenu diwodoru i katalizatora wprowadzano powoli wkraplając w ciągu kilkudziesięciu minut. Reakcję prowadzono w temp. 60°C w ciągu 3 godzin od zakończenia dozowania nadtlenu. Po zakończeniu reakcji roztwór rozdzielano na dwie warstwy, warstwę epoksydu przemywano wodą i prowadzono destylację kwasu karboksylowego pod zmniejszonym ciśnieniem (22) (52).

Goud i współpracownicy badali wpływ takich czynników jak: szybkość mieszania, stosunek molowy kwasu karboksylowego do związku nienasyconego, stosunek molowy nadtlenu diwodoru do związku nienasyconego, temperatura, rodzaj i stężenie katalizatora w procesie epoksydowania oleju karanja (61,65% kwasu oleinowego, 18,52% kwasu linoleinowego) (12) i oleju mahua (46% kwasu oleinowego, 12,74% kwasu linoleinowego)

(13). W obydwu przypadkach używano nadkwasu octowego, otrzymanego bezpośrednio w reakcji nadtlenu diwodoru i kwasu octowego oraz kwasu siarkowego jako katalizatora (w przypadku oleju mahua badano również możliwość użycia jako katalizatora kwasu azotowego(V)). Odmierzone ilości odpowiedniego oleju, lodowatego kwasu octowego oraz katalizatora zostały umieszczone w reaktorze. Mieszanina była mieszana przez 30 minut w temp. 30°C, po czym dodawano 30-proc. nadtlenek diwodoru, wkraplając go powoli w ciągu 30 minut, aby nie dopuścić do niekontrolowanego przebiegu reakcji, polegającego na gwałtownym wrzeniu i wyrzuceniu zawartości reaktora. Temperaturę procesu utrzymywano na trzech różnych poziomach różniących się o 10°C (35÷45°C, 55÷65°C, 75÷85°C). Całkowity czas wykonywania epoksydowania wynosił 5÷10 godzin podczas ciągłego mieszania z szybkością obrotów mieszadła 800÷2500 obr/min. Próbkę były pobierane co godzinę, ekstrahowane eterem dietylowym i przemywane wodą aż do odmycia wolnego kwasu siarkowego lub azotowego. Przemyte próbki były analizowane na zawartość grup epoksydowych i wartość liczby jodowej.

W wyniku przeprowadzonych badań autorzy stwierdzili, że w procesie epoksydowania oleju karanja najlepsze wyniki uzyskuje się prowadząc go przy zachowaniu następujących parametrów: szybkość mieszania – powyżej 1500 obr/min; stosunek molowy kwasu octowego do związku nienasyconego – 0,5:1 mol/mol; stosunek molowy nadtlenu diwodoru do związku nienasyconego – 1,5:1 mol/mol; temperatura – 60°C (12). Najlepsze parametry procesu epoksydowania oleju mahua były następujące: szybkość mieszania – powyżej 1500 obr/min; stosunek molowy kwasu karboksylowego do związku nienasyconego – 0,5:1 mol/mol; stosunek molowy nadtlenu diwodoru do związku nienasyconego – 1,1:1 mol/mol; temperatura – 55÷65°C ; rodzaj katalizatora – H₂SO₄; stężenie katalizatora – 2,0% wag. (13).

Harry-O'kuru i współpracownicy (53) tą samą metodą epoksydowali olej salicornia i olej milkweed za pomocą nadkwasu mrówkowego. W kolbie reakcyjnej został umieszczony odpowiedni olej i kwas mrówkowy, mieszanina była mieszana do uzyskania stanu homogeniczności. Następnie w temperaturze 40°C wkraplano 50-proc. roztwór nadtlenu diwodoru, po czym temperaturę podniesiono do 70°C i proces prowadzono przez 7 godzin. Po zakończeniu mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej, rozcieńczono octanem etylu i rozdzielono warstwy. Warstwę organiczną przemyto solanką i osuszono.

Podobny sposób postępowania zastosowali również Monteavaro i współpracownicy (54) podczas epoksydowania oleju sojowego nadkwasem mrówkowym. Olej (1 mol) zmieszano z kwasem mrówkowym (3 mole) i następnie dodawano wodny roztwór 30-proc. nadtlenu diwodoru (1,5 mola), wkraplając powoli w ciągu 30 minut. Temperaturę

podwyższono do 65°C, a po zakończeniu reakcji mieszaninę ochłodzono, dodano 10-proc. roztwór tiosiarczanu sodowego i mieszano jeszcze przez 30 min. w celu usunięcia nadmiaru nadtlenu diwodoru. W celu ekstrakcji epoksydów dodano eter dietylowy i rozdzielono otrzymane warstwy, warstwa organiczna została przemyta roztworem węglanu sodu i osuszona.

Cai i współpracownicy (10) stosowali tę metodę do epoksydowania oleju sojowego, kukurydzianego i słonecznikowego. W kolbie umieszczono 150 g oleju. Nadkwas octowy otrzymano „in situ”, mieszając 35 g lodowatego kwasu octowego i 165 g 30-proc. nadtlenu diwodoru w obecności kwasu siarkowego(VI). Proces prowadzono przez 12 godzin w temperaturach 45, 65 i 75°C. Mieszaninę po reakcji rozdzielono, a warstwę olejową przemywano roztworem węglanu sodu aż do uzyskania neutralnego pH. Następnie przemyto nasyconym roztworem chlorku sodu i wodą destylowaną, a resztki wody usunięto susząc siarczanem magnezu.

Prowadzono ponadto epoksydowanie olejów roślinnych katalizowane enzymatycznie – za pomocą lipazy: Novozym 435 (32) (49) (55) (56) (57) (58) (59). Rüşch gen. Klaas (55) (56) i współpracownicy epoksydowali olej sojowy rozpuszczając go uprzednio w toluenie i dodając Novozym 435. Nadtlenek diwodoru dodawano małymi porcjami co 7,5 minut. Po dodaniu całej ilości nadtlenu diwodoru reakcję kontynuowano w ciągu 10 godzin. Lipaza była następnie odzyskiwana przez filtrację i używana w kolejnych procesach. Produkt reakcji był przemyty wodą i osuszony.

Vlček i współpracownicy (32) poddawali epoksydowaniu mieszaninę: olej sojowy, kwas oleinowy w obecności katalizatora (Novozym 435), rozpuszczoną w toluenie. Temperatura została podwyższona do 50°C i roztwór mieszano do uzyskania homogeniczności. Następnie dodawano wodny roztwór 35-proc. nadtlenu diwodoru, wkraplając go w ciągu 5 minut. Otrzymany produkt po rozdzieleniu faz przemywano wodą, a resztki wody usuwano przez odparowanie pod obniżonym ciśnieniem. Synteza była prowadzona przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji mieszaninę przemyto dużą ilością wody destylowanej i rozdzielono warstwy. Warstwę organiczną osuszono, a pozostały rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Proces epoksydowania olejów roślinnych katalizowano także żywicami jonowymiennymi o silnie kwaśnym charakterze, np. Amberlyst IR-120 (29) (35) (37) (60). Fiszer i współpracownicy (37) epoksydowali oleje roślinne (rzepakowy i sojowy) metodą jedno- i dwustopniową. W metodzie jednostopniowej jako czynnik utleniający stosowano nadkwas octowy lub *m*-chlorobenzoesowy, otrzymywane „in situ” z wodnego roztworu

nadtlenku diwodoru i odpowiedniego kwasu karboksylowego. W metodzie dwustopniowej czynnikiem utleniającym był nadkwas octowy przygotowany wcześniej w reakcji bezwodnika octowego z wodnym roztworem nadtlenku diwodoru. Proces prowadzono w środowisku benzenu, katalizując szerokoporowatym kationitem Amberlyst–15.

Petrović i współpracownicy (29) (35) epoksydowali olej sojowy nadkwasem octowym i mrówkowym, otrzymywanymi „in situ” w obecności żywicy jonowymiennej Amberlyst IR-120. Proces prowadzono w środowisku toluenu lub benzenu. W reaktorze umieszczano 0,5 mola oleju sojowego, 50 ml toluenu, 25 g Amberlystu IR-120 i 0,25 mola kwasu octowego lub mrówkowego. Do mieszaniny w ciągu 30 minut wkraplano 0,75 mola 30-proc. roztworu nadtlenku diwodoru. Proces prowadzono przez 12 godzin w temperaturze 40, 60 i 80°C. Po zakończeniu reakcji katalizator odfiltrowywano i neutralizowano przez przemywanie ciepłą wodą. Warstwę olejową suszono siarczanem sodu. Rozpuszczalnik usunięto poprzez odparowanie pod obniżonym ciśnieniem.

Z powodzeniem epoksydowano także estry metylowe kwasów tłuszczowych według podobnych sposobów postępowania (31) (61) (62) (63) (64) (65) (66). Chlebicki i Matyschok (61) prowadzili epoksydowanie estrów etylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego i sojowego nadkwasem octowym otrzymanym „in situ”. W reaktorze umieszczano estry i cienkim strumieniem w ciągu 10 minut wprowadzono mieszaninę nadtlenku diwodoru, lodowatego kwasu octowego i katalizatora (kwas siarkowy lub kationit). Po 4 godzinach mieszania w temperaturze 65÷70°C mieszaninę rozdzielono. Warstwę organiczną przemyto wodą i roztworem wodorowęglanu sodu, następnie osuszano przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Rios i współpracownicy (31) do epoksydowania estrów kwasów tłuszczowych używali katalizatorów tytanowo-silikalitowych, a proces prowadzili za pomocą wodoronadtlenku *t*-butylu. W kolbie umieszczano estry kwasów tłuszczowych i rozpuszczalnik (mieszanina *n*-heksanu, acetonitrylu i *t*-butanolu) i mieszano przez 15 minut. Następnie dodawano katalizator tytanowo-silikalitowy i mieszano kolejne 15 minut, po czym wkraplano wodny roztwór wodoronadtlenku *t*-butylu w toluenie.

4.1. Parametry technologiczne epoksydowania

Parametry procesu epoksydowania określonego związku nienasyconego za pomocą nadkwasów muszą być dobierane indywidualnie w zależności od jego rodzaju. Jest to spowodowane reaktywnością zarówno stosowanego związku nienasyconego jak i

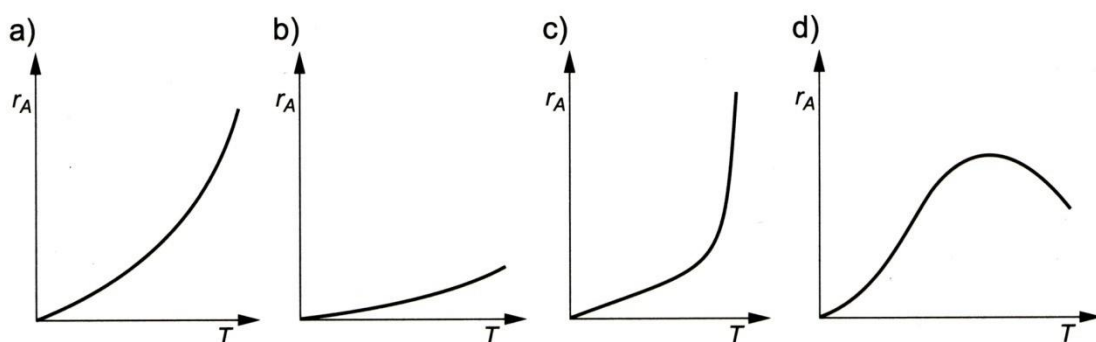
otrzymywanego epoksydu. Istotne różnice występują również w sposobach wyodrębniania epoksydów z mieszanin poreakcyjnych.

4.1.1. Wpływ temperatury

Temperatura jest najważniejszym parametrem. Szybkość reakcji chemicznej zwykle zwiększa się wraz z podwyższaniem temperatury, ale zgodnie z wynikami doświadczeń zależność ta może mieć różny charakter. Nietypowo przebiegają procesy złożone lub reakcje, których przebieg regulowany jest czynnikami natury fizycznej, jak dyfuzja, czy adsorpcja oraz procesy katalityczne (67).

Temperatura ma istotny wpływ na szybkość reakcji. Wpływ ten objawia się w różny sposób, jak pokazano na rys. 2 (67):

- Normalna zależność, tzn. stosunkowo znaczny wzrost szybkości z podwyższeniem temperatury,
- Zmiana szybkości w przypadku niektórych reakcji niejednorodnych, biegnących w obszarze dyfuzyjnym,
- Typowy przebieg dla reakcji wybuchowych – po osiągnięciu temperatury zapłonu następuje gwałtowny wzrost szybkości reakcji,
- Reakcje katalityczne, których najwolniejsze stadium stanowi proces adsorpcji (adsorpcja maleje ze wzrostem temperatury).



Rys. 2. Zależność szybkości reakcji od temperatury: a) reakcja homogeniczna, b) reakcja heterogeniczna w obszarze dyfuzyjnym, c) reakcja wybuchowa, d) reakcja odwracalna egzotermiczna (67)

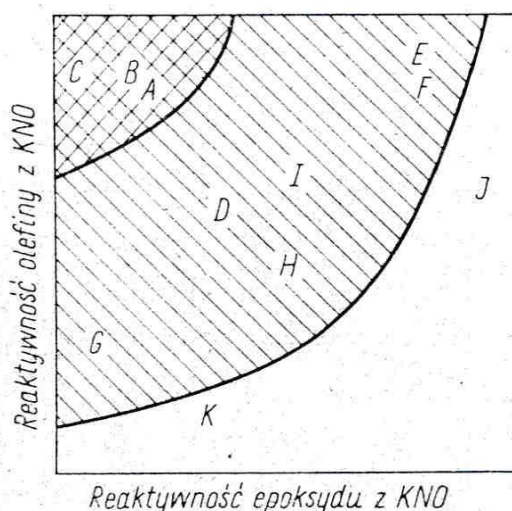
Złożoność i różnorodność epoksydowania „in situ”, nie pozwala na jednoznaczne określenie zależności szybkości reakcji od temperatury bez przeprowadzania odpowiednich doświadczeń. Temperaturę należy dobierać indywidualnie w zależności od konkretnego przypadku epoksydowania. Nie należy jednak procesów epoksydowania nadkwasami

przewodzić w temperaturze wyższej od 80°C, gdyż powyżej tej wartości zaczynają przeważać reakcje uboczne otwarcia pierścienia epoksydowego. W zależności od konkretnego przypadku epoksydowania zachodzi konieczność indywidualnego doboru temperatury optymalnej (10) (8) (20).

4.1.2. Wpływ struktury związku nienasyconego

Reaktywność związków z podwójnymi wiązaniami w procesie epoksydowania nadkwasami zależy od rozmieszczenia wiązań i charakteru podstawników w ich sąsiedztwie. Ugrupowania elektrofilowe, jak np. grupy karboksylowe, karbonylowe, grupa hydroksylowa, alkoksylowe, nitrowa, nitrylowa w znacznym stopniu zmniejszają szybkość reakcji, jeżeli są w bezpośrednim sąsiedztwie wiązań podwójnych. Natomiast sąsiedztwo grup o charakterze donorów elektronów, np. podstawników alkilowych, powoduje zwiększenie szybkości reakcji. Tak więc grupy metylowe ułatwiają, a chlor silnie utrudnia epoksydowanie wiązań nienasyconych. Wpływ grup jest znacznie większy w przypadku bezpośredniego ich sąsiedztwa w stosunku do wiązania nienasyconego (8).

Szybkość reakcji ubocznych, a więc tutaj przede wszystkim wrażliwość utworzonych grup epoksydowych na acetylowanie, zależy od budowy utworzonego związku epoksydowego (8). Lee i Neville ilustrują te zależności dla różnych związków nienasyconych (olefin) i ich epoksydów za pomocą następującego schematu (17):



Rys. 3. Względna reaktywność olefin na działanie nadkwasu octowego (KNO) (17)

A – epoksydowany olej sojowy, B – kwas alkilepoksystearynowy, C – ditlenek dicyklopentadienu, D – tlenek cykloheksenu, E – tlenek styrenu, F – tlenek diizobutylenu, G – 1,4-dichloro-2,3-epoksybutan, H – ditlenek winylocykloheksenu, I – żywica ERL-4201, J – epoksydowane etery winylowe, K – tlenek etylenu

Schemat ten dotyczy epoksydowania nadkwasem octowym. Wynika z niego wysoka reaktywność oleju sojowego w reakcji z nadkwasem octowym i względnie niska epoksydowanego oleju sojowego w reakcji z tym nadkwasem.

4.1.3. Wpływ rodzaju użytego nadkwasu

Duży wpływ na przebieg reakcji epoksydowania ma rodzaj użytego nadkwasu. Wśród nadkwasów organicznych najbardziej reaktywnym okazał się nadkwas trójfluorooctowy. W zastosowaniach przemysłowych stosuje się jednak głównie nadkwas octowy, rzadziej mrówkowy. Wśród peroksykwasów najsilniejszymi utleniaczami są te, które wywodzą się od najmocniejszych kwasów karboksylowych, tj. trifluorooctowy > maleinowy > mrówkowy > *p*-nitrobenzoesowy > *m*-chlorobenzoesowy (8) (68).

4.1.4. Wpływ środowiska reakcji

Środowisko reakcji epoksydowania nadkwasami „in situ” zawiera wodę, katalizator typu kwasowego i kwas, które mogą powodować rozkład utworzonego pierścienia epoksydowego, wskutek hydrolizy lub acylowania. Również pod wpływem wody w środowisku kwaśnym lub obojętnym nadkwas ulega powolnemu rozkładowi (8).

W celu ograniczenia reakcji ubocznych w wielu wypadkach prowadzi się epoksydowanie w rozpuszczalnikach obojętnych (szczególnie gdy w procesie używa się kwasu siarkowego). Okazało się, że zastosowanie rozpuszczalników: chloroformu, benzenu, toluenu, eteru etylowego, acetonu, dioksanu przyczyniło się do obniżenia szybkości otwarcia pierścienia epoksydowego i w efekcie otrzymano wyższe wydajności epoksyzwiązków w porównaniu do procesu bez rozpuszczalnika. Obecność śladów metali lub ich soli (żelazo, cynk, miedź i inne) w środowisku reakcji wywołuje natychmiastowy rozkład nadkwasu i może być przyczyną silnego wybuchu (20) (35).

4.1.5. Wpływ rodzaju i stężenia katalizatora

Przebieg reakcji otrzymywania nadkwasów przyspieszają silne kwasy mineralne, najczęściej stosowany jest kwas siarkowy. Kwasy te przyspieszają jednak również reakcję otwarcia pierścienia epoksydowego. Można stosować również żywice jonowymiennie jak np. sulfonowany kopolimer styrenu z diwinylobenzenem (20). Katalityczny efekt działania kwasów mineralnych zależy od ich mocy i wzrasta ze wzrostem kwasowości Brönsteda. Efekt katalityczny kwasów maleje natomiast w miarę wzrostu zasadowości rozpuszczalnika (8).

4.1.6. Wpływ stosunku molowego kwasu do związku nienasyconego

Wpływ stosunku molowego kwasu karboksylowego do związku nienasyconego z podwójnym wiązaniem można prześledzić na przykładzie epoksydowania oleju sojowego nadkwasem octowym. Na podstawie wykonanych doświadczeń, najbardziej korzystny okazał się stosunek 0,5 mola kwasu na 1 mol wiązania nienasyconego. Przy użyciu więcej niż 1,5 mola kwasu octowego na 1 mol podwójnego wiązania, zaczynają przeważać reakcje otwarcia pierścienia epoksydowego. Przy stosunku 5:1 kwasu octowego do wiązania olefinowego oleju sojowego w produkcji nie stwierdzono występowania epoksyzwiązku. Występowały natomiast produkty otwarcia pierścienia oksiranowego (octany, hydroksyoctany). Z badań tych wynika również, że obniżenie stosunku molowego kwasu do wiązania olefinowego w oleju sojowym wymaga przedłużenia czasu reakcji aby uzyskać podobne stopnie przemiany. Oznacza to bowiem zmniejszenie szybkości powstawania epoksyzwiązku (20) (22).

4.1.7. Wpływ intensywności mieszania

Duży wpływ na przebieg epoksydowania wielu związków nienasyconych mają warunki mieszania. Powolne mieszanie zmniejsza ogólną szybkość reakcji, zbyt intensywne zwiększa natomiast szybkość reakcji ubocznych, przebiegających następczo, najprawdopodobniej na granicy faz (10) (17).

5. Znaczenie oleju rzepakowego i sojowego

Olej rzepakowy jest coraz powszechniej stosowany w procesach utwardzania tłuszczów, zwłaszcza w przypadku oleju tłoczonego z nowych odmian rzepaku. Ponieważ większość występujących w oleju glicerydów ma tylko jedno nienasycone wiązanie, więc jest on dość odporny na utlenianie. Uwodornienie do temperatury topnienia ponad 40°C powoduje pełną trwałość normalnego zapachu i smaku. Olej uzyskany z tłoczenia utwardza się łatwiej niż ekstrakcyjny. Zbyt wysoko posunięte uwodornienie powoduje powstanie wysoko topliwego kwasu behenowego ($t_f = 80^\circ\text{C}$), natomiast przy niewystarczającym uwodornieniu może powstać kwas linolenowy, wywołujący rewersję zapachu. Najczęściej uwodornia się go do LJ = 72 g/100g oleju ($t_f = 34^\circ\text{C}$) lub też do LJ = 60 g/100g oleju ($t_f = 42^\circ\text{C}$) (69).

Cechą charakterystyczną oliwy z oliwek jest bardzo wysoka zawartość korzystnych kwasów jednonienasyconych, a olej rzepakowy jest pod tym względem olejem najbliższym. Olej rzepakowy jest zdrowszy od oliwy z oliwek i coraz częściej uważa się, że jest olejem najzdrowszym spośród wszystkich olejów roślinnych. Oczywiście chodzi o olej z nowych

odmian rzepaku. Taki olej jest powszechnie dostępny w Polsce, najczęściej pod różnymi nazwami handlowymi (70).

Nasycone kwasy tłuszczowe są niezdrowe, więc im jest ich mniej, tym lepiej. Olej rzepakowy zarówno nisko- jak i wysokoerukowy zawiera najmniej nasyconych, kwasów tłuszczowych, z kolei zawiera najwięcej kwasu linolenowego, który jest jednym z głównych kwasów grupy NNKT (70).

Niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT) to najbardziej cenna grupa kwasów tłuszczowych, bo organizm ludzki ich nie wytwarza i muszą być dostarczane z pożywieniem. Oliwa z oliwek zawiera ich bardzo mało. Za bardzo ważny czynnik uważa się odpowiedni skład tych kwasów, przede wszystkim stosunek ilościowy kwasu linolowego do linolenowego, przy czym tego drugiego spożywa się za mało (70).

Olej sojowy jest bardzo często poddawany uwodornieniu ze względu na produkcję tłuszczów. Charakteryzuje się on stosunkowo dużym stopniem nienasycenia $LJ = 130 \div 135$ g/100g oleju. W stanie ciekłym zawiera 50÷55% kwasu linolowego, a więc jest wartościowym źródłem NNKT. W oleju tym kwasy tłuszczowe są równomiernie rozmieszczone w cząsteczkach triglicerydów. Z tego powodu przy tym stopniu nienasycenia mają konsystencję ciekłą lub niską temperaturę topnienia. Ponieważ olej ten łatwo ulega rewersji, więc nie jest stosowany w stanie ciekłym do produkcji wysokiej jakości margaryn. Uwodornienie zwiększa jego odporność na utlenianie, ale powstają substancje smakowe i zapachowe charakterystyczne dla tłuszczów uwodornionych. Zazwyczaj stosuje się go jako utwardzony do temperatury topnienia 36°C, lecz mimo selektywnego procesu często następuje rewersja zapachu. Dopiero przy utwardzaniu do $LJ = 63$ g/100g oleju zjawisko to zupełnie nie występuje. Rewersja jest szkodliwa przede wszystkim dla tłuszczów kuchennych, przy tym w przypadku margaryny może być zneutralizowana mlekiem, występującym jako jej składnik. Doskonałą plastyczność uzyskuje się przez dwustopniowe uwodornienie, najpierw w temp. 120°C do $LJ = 105 \div 115$ g/100g oleju, a potem w temp. 140÷180°C do $LJ = 75$ g/100g oleju. Olej ten jest w USA powszechnie stosowany do produkcji margaryny i tłuszczów kuchennych (69).

Zawartość poszczególnych kwasów w oleju i tłuszczu zależy od rodzaju i pochodzenia tłuszczu, a także od stanu jego świeżości i zabiegów jakim był poddany przed i po wydzieleniu z surowca (71). W tabeli 1 przedstawiono zawartość kwasów karboksylowych w typowym surowym oleju rzepakowym (OR) i sojowym (OS).

Tabela 1. Zawartość procentowa kwasów tłuszczowych w surowych tłuszczach (72)

A ^a :B ^b	kwas karboksylowy		OS ^c	OR ^d	OR ^e
			% wag.		
14:0	mirystynowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	0,1	—	—
16:0	palmitynowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	10,5	2,6	4,7
16:1	oleopalmitynowy (9 cis)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	—	0,2	<1
18:0	stearynowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	3,2	1,0	1,8
18:1	oleinowy (9 cis)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	22,3	10,4	45-55
18:2	linolowy (9 cis, 12 cis)	CH ₃ (CH ₂) ₃ (CH ₂ CH=CH) ₂ (CH ₂) ₇ COOH	54,5	13,4	16-22
18:3	linolenowy (9 cis, 12 cis, 15 cis)	CH ₃ (CH ₂ CH=CH) ₃ (CH ₂) ₇ COOH	8,3	9,6	7-10
20:0	arachidowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	0,2	0,7	—
20:1	gadoleinowy (9 cis)	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	0,9	7,3	2,0
20:2	cis-11,14-eikozadienowy	CH ₃ (CH ₂) ₃ (CH ₂ CH=CH) ₂ (CH ₂) ₉ COOH	—	0,6	—
22:0	behenowy	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	—	0,6	—
22:1	erukowy (13 cis)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH	—	52,6	<1
22:2	cis-13,16-dokozadienowy	CH ₃ (CH ₂) ₃ (CH ₂ CH=CH) ₂ (CH ₂) ₁₁ COOH	—	1,0	—

^aLiczba atomów węgla
^bLiczba wiązań nienasyconych
^cOlej sojowy
^dOlej rzepakowy wysokoerukowy
^eOlej rzepakowy niskoerukowy

6. Zastosowanie epoksydowanych olejów

Związki epoksydowe mają wiele zastosowań, głównie są wykorzystywane w produkcji polimerów i tworzyw sztucznych, klejów (14), czynników plastyfikujących (14) (15), do formowania homopolimerów lub kopolimerów (np. z bisfenolu A) (15) (49).

Tłuszcze i oleje są surowcami odnawialnymi i mogą być chemicznie lub enzymatycznie poddawane przetwarzaniu do półproduktów, które często można stosować zamiennie w stosunku do surowców pochodzenia petrochemicznego. Aktualnie jednym z najważniejszych i najczęściej stosowanych epoksydowanych olejów roślinnych jest epoksydowany olej sojowy. Epoksydowany olej z wysoką zawartością tlenu oksiranowego i niską wartością liczby jodowej jest uznawany za olej o lepszej jakości (13).

Epoksydowanie olejów roślinnych jest ważnym procesem, ponieważ epoksydy te mają wiele różnorodnych zastosowań. Produkty ich transestryfikacji (63) (73) mają zastosowanie jako plastyfikatory (ponieważ są kompatybilne z polichlorkiem winylu i poprawiają elastyczność i giętkość) i stabilizatory polimerów w tym polimerów zawierających PCW (w celu poprawienia odporności na utlenianie) (12) (13) (8) (20) (31) (52) (55) (57) (58) (61) (65) (74). Ponadto mają znaczenie w produkcji polimerowych materiałów opakowaniowych takich jak folie owijające (52). Za sprawą dużej reaktywności pierścienia oksiranowego w epoksydowanych olejach stosuje się je jako surowce odnawialne do wytwarzania alkoholi,

glikoli, alkoksyalcoholi, hydroksyestrów, N-hydroksyalkilamidów, merkaptolcoholi, hydroksynitryli, alkanoloamin, złożonych związków karbonylowych i olefin w reakcji otwierania pierścienia z różnymi związkami (10) (11) (12) (13) (31) (75). W literaturze dostępne są informacje na temat zastosowania epoksydowanych olejów roślinnych zarówno do formowania termoutwardzalnych kompozytów (76) oraz powłok otrzymywanych w wyniku sieciowania promieniowaniem UV (57) (76) (77).

Mimo że największe znaczenie mają w produkcji żywic epoksydowych, to stosuje się je również do modyfikacji własności innych polimerów (78). Stosowane są także jako produkty pośrednie w produkcji polioli do wytwarzania poliuretanów (19) (54) (55) (65) (79) (80) (81) (82) (83), powłok ochronnych (54), wodoodpornych włókien szklanych (50), pianek (84), żywic, klejów (85) (86), smarów (37) (51) (87) (88) (89), farb (54) (55) (73) i temu podobnych (32).

W literaturze są także doniesienia na temat wykorzystania epoksydowanych olejów roślinnych do modyfikacji i syntezy żywic epoksydowych (EP) lub dodawanych do nich utwardzaczy. Podejmowano próby użycia epoksydowanych olejów do wytwarzania żywic epoksydowych, sieciowanych utwardzaczami aminowymi, bądź bezwodnikowymi, bądź też na drodze polimeryzacji z otwarciem pierścieni epoksydowych (90).

Zbadano również możliwość zastosowania glicydolowej pochodnej oleju rycynowego w reakcji z cykloalifatyczną żywicą epoksydową i utwardzanych promieniowaniem UV. Stwierdzono, że dodanie do takiej kompozycji wspomnianej pochodnej poprawia właściwości powłoki epoksydowej, zwiększając jej elastyczność, połysk. Znacząco zostaje ograniczona chłonność wody. Z kolei wprowadzenie do EP bromowanego oleju rycynowego pozwala zmniejszyć jej palność, ilość dymu wydzielanego podczas palenia, a także poprawić udarność. Bromowany olej rycynowy dobrze miesza się z ciekłą EP i tylko w niewielkim stopniu zmniejsza sztywność oraz odporność cieplną usieciowanej żywicy (90).

Innym przykładem może być zastosowanie prepolimeru uretanowego otrzymanego w oparciu o epoksydowany olej rycynowy do otrzymania kompozycji typu IPN (Interpenetrating Polymer Network) w reakcji z żywicą epoksydową. W ten sposób uzyskano materiały o zwiększonej odporności cieplnej i wytrzymałości na rozciąganie (90).

Epoksydowany olej sojowy (EOS) może odgrywać rolę rozcieńczalnika reaktywnego żywic epoksydowych. EOS wykazuje zdolność do ich upłynniania, porównywalną z odpowiednią cechą handlowych gatunków rozcieńczalników mono- i diepoksydowych. Bardzo dobra mieszalność oleju z żywicą epoksydową pozwala na przygotowanie homogenicznych i trwałych kompozycji, które następnie można sieciować za pomocą

typowych utwardzaczy stosowanych w technologii żywic epoksydowych. Zmieniając zawartość EOS w kompozycjach można uzyskać materiały zdecydowanie różniące się właściwościami po utwardzeniu – począwszy od materiałów o charakterze tworzyw konstrukcyjnych po elastomery (90).

Epoksydowane oleje ze względu na dobrą lepkość, stosowane są jako dodatki dla olejów i smarów łożyskowych stosowanych w hydraulice i motoryzacji (91), a także w produkcji paliwa biodiesel dla marynarki (92).

Pochodne amidowe epoksydowanych olejów, otrzymane w reakcji katalizowanej kwasem Lewisa, znajdują zastosowanie jako smary i dodatki do olejów opałowych, a także w farmaceutyce (53) (85), oraz są wykorzystywane w produkcji polioli (74). Poddany hydrolizie olej rycynowy posłużył jako źródło dehydratowanych kwasów tłuszczowych, z których – w reakcji z kwasem akrylowym, a następnie z różnymi poliamidami – uzyskano reaktywne poliamidy (93). Sieciowane nimi żywice epoksydowe tworzyły kompozycje o dobrych właściwościach powłokowych.

Estry metylowe lub etylowe wyższych kwasów tłuszczowych stanowią także półprodukty do wytwarzania związków powierzchniowo czynnych: mydeł (94), pochodnych sulfonowych i oksyetylenowych, różnych pochodnych alkoholi tłuszczowych i amidów (95). Związki powierzchniowo czynne otrzymane z epoksydowanych estrów etylowych kwasów tłuszczowych mogą być w przyszłości wykorzystane do sporządzania niskopieniących kompozycji myjących lub piorących (61) (62) (63) (78). Stwierdzono również, że olej sojowy poddany transestryfikacji, a następnie epoksydowaniu można wykorzystać do przygotowania kompozycji z dianową żywicą epoksydową, zdolnych, po utwardzeniu, do efektywnego tłumienia drgań mechanicznych (90).

Hydroksylowe i hydroksymetoksyłowe pochodne oleju rzepakowego służą obecnie jako modyfikatory krezolowej żywicy dianowo-formaldehidowej stosowanej do produkcji lakierów odpornych na korozję (96). Produkty reakcji hydroksylowanych triacylogliceroli z tlenkiem etylenu znalazły zastosowanie jako środki przeciwpieniące w przemyśle spożywczym oraz w produkcji papieru, farb i lakierów (97).

Przeprowadzone w ostatnim okresie w Stanach Zjednoczonych badania potwierdziły, że epoksydowane oleje roślinne mogą być z powodzeniem wykorzystane między innymi jako reaktywne dodatki do proekologicznych farb wodorozcieńczalnych, zmniejszając w ten sposób ilość stosowanych dotychczas syntetycznych rozpuszczalników i modyfikatorów (98).

Producenci lakierów dokładają wszelkich starań, aby w procesie produkcji stosować nieszkodliwe dla środowiska surowce. Epoksydowane produkty na bazie olejów sojowych

bardzo dobrze odpowiadają takim wymaganiom. Dzięki domieszkom oraz łączeniu z żywicami epoksydowymi oleje roślinne można dostosować do indywidualnych potrzeb klientów. Dodatek epoksydowanych olejów znacznie zwiększa stabilność i wpływa na uzyskanie większej niż standardowa zdolności jednorodnego mieszania się z nitrocelulozą i innymi środkami powłokotwórczymi, stosowanymi w produkcji lakierów (99).

W chwili obecnej brak jest jakichkolwiek informacji na temat zastosowania epoksydowanych olejów do modyfikacji skrobi i wykorzystania takich kompozycji do modyfikacji powierzchni materiałów celulozowych (głównie papieru).

7. Cel i zakres badań

Olej rzepakowy jest najbardziej rozpowszechnionym olejem w naszym kraju. Istnieją nieliczne publikacje na temat procesu epoksydowania tego oleju, jednak proces ten nadal nie został dogłębnie zbadany. Celem pracy było określenie wpływu parametrów technologicznych na przebieg procesu oraz opracowanie optymalnych warunków technologicznych procesu epoksydowania oleju rzepakowego (OR) nadkwasami organicznymi, otrzymywanymi „in situ” w reakcji nadtlenku diwodoru i kwasu karboksylowego w obecności kwasu siarkowego(VI) jako katalizatora.

Podczas badań wstępnych wybrano najkorzystniejszy kwas karboksylowy (KK). W tym celu przeprowadzono syntezy z użyciem kwasu mrówkowego (KM), octowego (KO) i propionowego (KP) oraz nadtlenku diwodoru. Do dalszych badań użyto nadkwas mrówkowy (KNM) i octowy (KNO). Pierwszy nadkwas dawał najlepsze wyniki jeśli chodzi o konwersję oleju rzepakowego i selektywność przemiany do oleju epoksydowanego. Nadkwas octowy powodował nieco niższą konwersję, ale zapewniał większe bezpieczeństwo pracy. W badaniach wstępnych ustalono również zakresy zmian temperatury, stosunku molowego nadtlenku diwodoru do oleju rzepakowego, stosunku molowego kwasu karboksylowego do oleju rzepakowego, ilości katalizatora, szybkości mieszania i czasu reakcji. Parametry te zostały następnie wykorzystane w ułożeniu planu eksperymentu i wykonaniu optymalizacji. W procesie optymalizacji jako czynnik epoksydujący został zastosowany tylko nadkwas octowy.

Aby jednoznacznie określić wpływ wszystkich istotnych parametrów na epoksydowanie OR oraz ograniczyć ilość doświadczeń w badaniach optymalizacyjnych zastosowano statystyczne metody planowania doświadczeń. Pozwoliło to uzyskać zależności matematyczne opisujące wpływ następujących parametrów technologicznych: temperatura, stosunek molowy nadtlenku diwodoru do oleju rzepakowego, stosunek molowy kwasu octowego do oleju rzepakowego oraz czas reakcji na liczbę jodową (LJ), liczbę epoksydową (LE), konwersję oleju rzepakowego (K), wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego (W) i selektywność przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego (S). Badania te wykonano przy ustalonej w badaniach wstępnych ilości kwasu siarkowego – 2% mol w stosunku do czynnika epoksydującego (30-proc. nadtlenek diwodoru + lodowaty kwas octowy) oraz przy szybkości mieszania wyrażonej obrotami mieszadła – 500 obr/min.

Badania uzupełniono o sprawdzenie przydatności rozpuszczalnika: toluenu, w badanym w procesie i wykonanie doświadczeń sprawdzających epoksydowanie w opracowanych warunkach optymalnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

8. Stosowane odczynniki

8.1. Odczynniki stosowane podczas epoksydowania oleju rzepakowego

Stosowano:

- olej rzepakowy (OR) produkcji Zakładów Przemysłu Tłuszczowego w Warszawie S.A. Masa molowa oleju obliczona na podstawie procentowej zawartości kwasów karboksylowych wynosiła 882 g/mol,
- kwas mrówkowy (KM) (o czystości 85%, produkcji POCh, Gliwice),
- lodowaty kwas octowy (KO) (o czystości 99,5%, produkcji POCh, Gliwice),
- kwas propionowy (KP) (o czystości 98%, produkcji Reachim),
- wodny roztwór nadtlenu diwodoru (30-proc., produkcji POCh, Gliwice),
- kwas siarkowy(VI) produkcji Chempur, Piekary Śląskie,
- bezwodny siarczan magnezu, produkcji POCh, Gliwice,
- 20-proc. roztwór wodorotlenku sodu, przygotowany w laboratorium z NaOH produkcji POCh, Gliwice.

8.2. Odczynniki użyte podczas oznaczania liczby jodowej

Stosowano:

- chloroform cz.d.a., produkcji POCh, Gliwice,
- roztwór Hanusa, produkcji Sigma – Aldrich, Polska,
- nasycony roztwór jodku potasu, przygotowany w laboratorium z KI produkcji POCh, Gliwice,
- wodny roztwór tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³, przygotowany w laboratorium z gotowej naważki produkcji POCh, Gliwice.

8.3. Odczynniki użyte podczas oznaczania liczby epoksydowej

Stosowano:

- chloroform cz.d.a., produkcji POCh, Gliwice,
- bromek tetraetyloamoniowy, produkcji Fluka, Polska,
- roztwór kwasu chlorowego(VII) w lodowatym kwasie octowym o stężeniu 0,1 mol/dm³, przygotowany w laboratorium z kwasu chlorowego(VII) produkcji H&W,
- fiolet metylowy, 0,2-proc. roztwór w lodowatym kwasie octowym, przygotowany w laboratorium z fioletu metylowego, PEAXIM.

8.4. Odczynniki użyte podczas oznaczania nadtlenu diwodoru

Stosowano:

- nasycony wodny roztwór jodku potasu, przygotowany w laboratorium z KI produkcji POCh, Gliwice,
- lodowaty kwas octowy, o czystości 99,5%, produkcji Chempur, Piekary Śląskie,
- wodny roztwór tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, przygotowany w laboratorium z gotowej naważki produkcji POCh, Gliwice.

9. Aparatura

9.1. Aparatura procesu epoksydowania oleju rzepakowego

Epoksydowanie oleju rzepakowego nadkwasami „in situ” prowadzono w kolbie czteroszyjnej o pojemności 500 cm^3 , wyposażonej w termometr, wkraplacz, mieszadło mechaniczne RZ021 firmy Heidolph oraz w chłodnicę zwrotną. Kolbę umieszczono w łaźni wodnej, której temperaturę regulowano ultratermostatem typu EBR. Opisaną aparaturę przedstawiono na fotografii (rys. 4).



Rys. 4. Schemat aparatury do epoksydowania oleju rzepakowego, 1 – kolba reakcyjna, 2 – termometr, 3 – wkraplacz, 4 – mieszadło, 5 – chłodnica zwrotna, 6 – termostat

10. Metody analityczne

10.1. Oznaczanie liczby jodowej epoksydowanego oleju rzepakowego (EOR)

Za pomocą pipety miarowej pobrano 1 cm³ badanego EOR i pobraną próbkę odważono na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g i umieszczono w suchej kolbie stożkowej o pojemności 500 cm³ z doszlifowanym korkiem. Dodano 10 cm³ chloroformu w celu rozpuszczenia oleju oraz 25 cm³ roztworu Hanusa i kolbę natychmiast zamknięto korkiem zwilżonym kroplą roztworu jodku potasu. Odczynniki pobierano za pomocą pipety i pompki półautomatycznej. Zawartość kolby wymieszano i pozostawiono w zaciemnionym miejscu na 30 min. Po upływie tego czasu dodano 20 cm³ roztworu jodku potasu i 150 cm³ wody destylowanej. Zawartość kolby miareczkowano z biurety o poj. 25 cm³ roztworem tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³ do słomkowego zabarwienia roztworu (od nie zużytego jodu), przy jednoczesnym mieszaniu (100) (101).

Równocześnie w tych samych warunkach wykonano próbę ślepą.

Liczbę jodową [mol/100g OR] obliczano wg następującego równania (metoda Hanusa):

$$LJ = \frac{0,1269(V_1 - V_2)c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{m} \cdot 100 \cdot \frac{1}{2A_I} [\text{mol}/100\text{g OR}] \quad [1]$$

gdzie:

V_1 – objętość roztworu tiosiarczanu(VI) sodu zużytego do miareczkowania próby ślepej [cm³],

V_2 – objętość roztworu tiosiarczanu(VI) sodu zużytego do miareczkowania próby właściwej [cm³],

$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – stężenie roztworu tiosiarczanu(VI) sodu [mol/dm³]

m – masa próbki [g],

0,1269 – liczba gramów jodu, odpowiadająca 1cm³ tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu $c = 1\text{mol}/\text{dm}^3$,

A_I – masa atomowa jodu = 126,9 g/mol.

10.2. Oznaczanie liczby epoksydowej epoksydowanego oleju rzepakowego (EOR)

Za pomocą pipety miarowej pobrano 1 cm³ badanego EOR i pobraną próbkę odważono na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g i umieszczono w suchej kolbie stożkowej o pojemności 50 cm³ i dodano 10 cm³ chloroformu w celu rozpuszczenia oleju oraz 10 cm³ bromku tetraetyloamoniowego, a także 2 lub 3 krople fioletu krystalicznego. Odczynniki

pobierano za pomocą pipety i pompki półautomatycznej. Zawartość kolby miareczkowano z biurety o poj. 10 cm³ roztworem kwasu chlorowego(VII) o stężeniu 0,1 mol/dm³ do uzyskania niebieskozielonego zabarwienia.

W analogiczny sposób wykonano próbę ślepą (102) (103).

Liczbę epoksydową [mol/100g OR] obliczano wg następującego równania:

$$LE = \frac{(V_4 - V_3)c_{\text{HClO}_4}100}{1000m} [\text{mol}/100\text{g OR}] \quad [2]$$

gdzie:

V_3 – objętość roztworu kwasu chlorowego(VII) w kwasie octowym zużytego do miareczkowania próby ślepej [cm³],

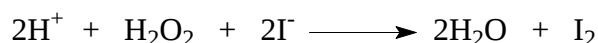
V_4 – objętość roztworu kwasu chlorowego(VII) w kwasie octowym zużytego do miareczkowania próby właściwej [cm³],

c_{HClO_4} – stężenie roztworu kwasu chlorowego(VII) w kwasie octowym [mol/dm³],

m – masa próbki [g].

10.3. Oznaczanie nieprzereagowanego nadtlenku diwodoru

W celu oznaczenia ilości nadtlenku diwodoru po reakcji stosowano metodę jodometryczną. Jej zasadę wyjaśniają następujące reakcje:



Za pomocą pipety miarowej pobrano 0,5 cm³ warstwy wodnej po reakcji i pobraną próbkę odważono na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g. Odważoną próbkę przeniesiono do suchej kolby stożkowej, dodano 5 cm³ jodku potasu oraz 5 cm³ lodowatego kwasu octowego. Odczynniki pobierano za pomocą pipety i pompki półautomatycznej. Kolbę zamknięto korkiem i wytrząsano przez ok. 5 min a następnie pozostawiono na 10 min w ciemnym miejscu. Po tym czasie zawartość kolby miareczkowano z biurety o poj. 25 cm³ roztworem tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³. Za koniec miareczkowania przyjęto całkowite odbarwienie roztworu (104) (105).

Stężenie nie zużytego H₂O₂ obliczano wg następujących równań:

$$z = \frac{V_2 \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{m \cdot 1000} [\text{mol}/\text{g}] \quad [3]$$

gdzie:

z – stężenie H₂O₂ w analizowanej próbce, [mol/g],

$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – stężenie roztworu tiosiarczanu(VI) sodu [mol/dm^3],

m – masa próbki, [g],

V_2 – objętość roztworu tiosiarczanu(VI) sodu zużytego do miareczkowania próby właściwej [cm^3],

$$c = z \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} \cdot 100\% [\% \text{wag.}] \quad [4]$$

gdzie:

z – stężenie H_2O_2 w analizowanej próbce, [mol/g],

c – stężenie H_2O_2 w analizowanej próbce [$\% \text{wag.}$],

$M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – masa cząsteczkowa H_2O_2 [g/mol].

10.4. Oznaczanie składu stosowanego oleju rzepakowego (OR)

W tabeli 2 przedstawiono wyniki jakościowej i ilościowej analizy kwasów tłuszczowych występujących w stosowanym oleju rzepakowym. Oznaczenie wykonano metodą chromatograficzną zgodnie z normą PN-EN ISO 5508. Analizy wykonano na aparacie Thermoquest GC 8000^{Top} z detektorem płomieniowo – jonizacyjnym (FID). Pomiary wykonano w temperaturze pieca 373 K, używając kolumny kapilarnej DB-WAX (J&W) 30 m $\times$ 0,32 mm $\times$ 0,5 μm (grubość filmu fazy stacjonarnej). Jako gazu nośnego użyto helu.

Tabela 2. Wyniki jakościowej i ilościowej analizy kwasów tłuszczowych występujących w stosowanym oleju rzepakowym (OR)

$A^a:B^b$	Kwas karboksylowy		g [% wag.]	M_{GK} [g/mol]	M_x [g/mol]
14:0	mirystynowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	0,1	722	0,722
16:0	palmitynowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	4,5	806	36,270
16:1	oleopalmitynowy (9 cis)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0,4	800	3,200
18:0	stearynowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	2,1	890	18,690
18:1	oleinowy (9 cis)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	64,5	884	570,180
18:2	linolowy (9 cis, 12 cis)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18,3	878	160,674
18:3	linolenowy (9 cis, 12 cis, 15 cis)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	6,8	872	59,296
20:0	arachidowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	0,8	974	7,792
20:1	gadoleinowy (9 cis)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	1,3	968	12,584
22:0	behenowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	0,4	1058	4,232
22:1	erukowy (13 cis)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	0,8	1052	8,416
^a Liczba atomów węgla					
^b Liczba wiązań nienasyconych					

Masę molową oleju (M_{OR}) obliczano na podstawie wyznaczonej zawartości kwasów tłuszczowych jako sumę udziałów mas molowych triglicerydów odpowiednich kwasów (M_x) wg równań:

$$M_x = \frac{g \cdot M_{GK}}{100\%} \quad [5]$$

gdzie:

M_x – udział mas molowych poszczególnych triglicerydów odpowiednich kwasów karboksylowych w OR, [g/mol],

g – zawartość procentowa danego triglicerydu kwasu karboksylowego w OR, [%wag.],

M_{GK} – masa molowa danego triglicerydu kwasu karboksylowego, [g/mol].

$$M_{OR} = \sum M_x = 882,056 \text{ [g/mol]} \quad [6]$$

gdzie:

M_{OR} – masa molowa używanego w badaniach oleju rzepakowego, [g/mol],

M_x – udział mas molowych poszczególnych triglicerydów odpowiednich kwasów karboksylowych w OR, [g/mol].

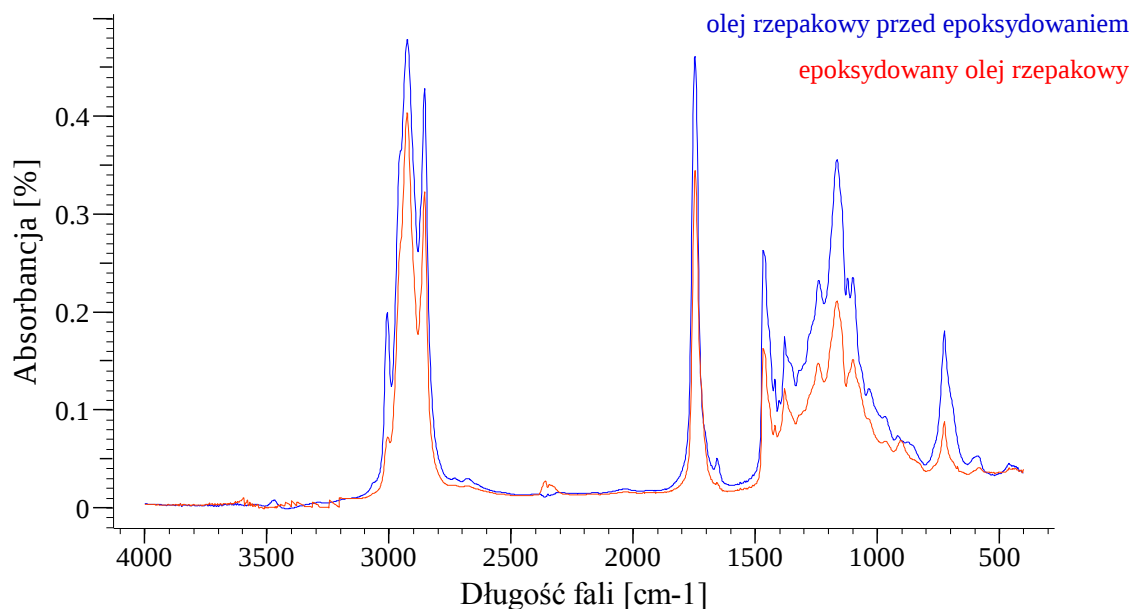
10.5. Analiza spektrofotometryczna FT-IR

Epoksydowany olej rzepakowy (EOR) analizowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR). Widma FT-IR rejestrowano przy użyciu spektrofotometru NICOLET 380. Do analizy użyto próbkę w postaci cienkiej warstwy EOR.

Widmo epoksydowanego oleju i oleju przed epoksydowaniem przedstawia rys. 5, $\nu \text{ cm}^{-1}$: 2954 s, 2870 s (drgania rozciągające C–H grupy CH_3), 2925 vs, 2854 vs (drgania rozciągające C–H grupy CH_2), 1745 vs, 1240 m-s, 1162 s, 1097 (drgania rozciągające C=O grupy estrowej), 1465 m-s (drgania deformacyjne C–H grupy CH_2), 1376 m (drgania deformacyjne C–H grupy CH_3), 963 i 901 m (drgania rozciągające C–O–C grupy epoksydowej), 723 m (drgania wahadłowe grupy CH_2).

W oleju rzepakowym przed epoksydowaniem widmo FT-IR pokazuje pasma pochodzące od następujących grup, $\nu \text{ cm}^{-1}$: 3006 w-m (drgania rozciągające C–H przy wiązaniu nienasyconym H–C=C), 2954 s, 2870 s (drgania rozciągające C–H grupy CH_3), 2923 vs, 2854 s-vs (drgania rozciągające C–H grupy CH_2), 1745 vs, 1238 m-s, 1162 s, 1118 m-s, 1097 w (drgania rozciągające C=O grupy estrowej), 1654 w (drgania rozciągające C=C wiązania nienasyconego), 1465 m (drgania deformacyjne C–H grupy CH_2), 1376 w-m (drgania deformacyjne C–H grupy CH_3), 723 m (drgania wahadłowe grupy CH_2) cm^{-1} . Formowanie

grup epoksydowych jest potwierdzone przez dublety przy długości fali 963 i 901 cm^{-1} , zużycie wiązań podwójnych jest potwierdzone zmniejszeniem wielkości pików przy długości fali 3006 i 1654 cm^{-1} .



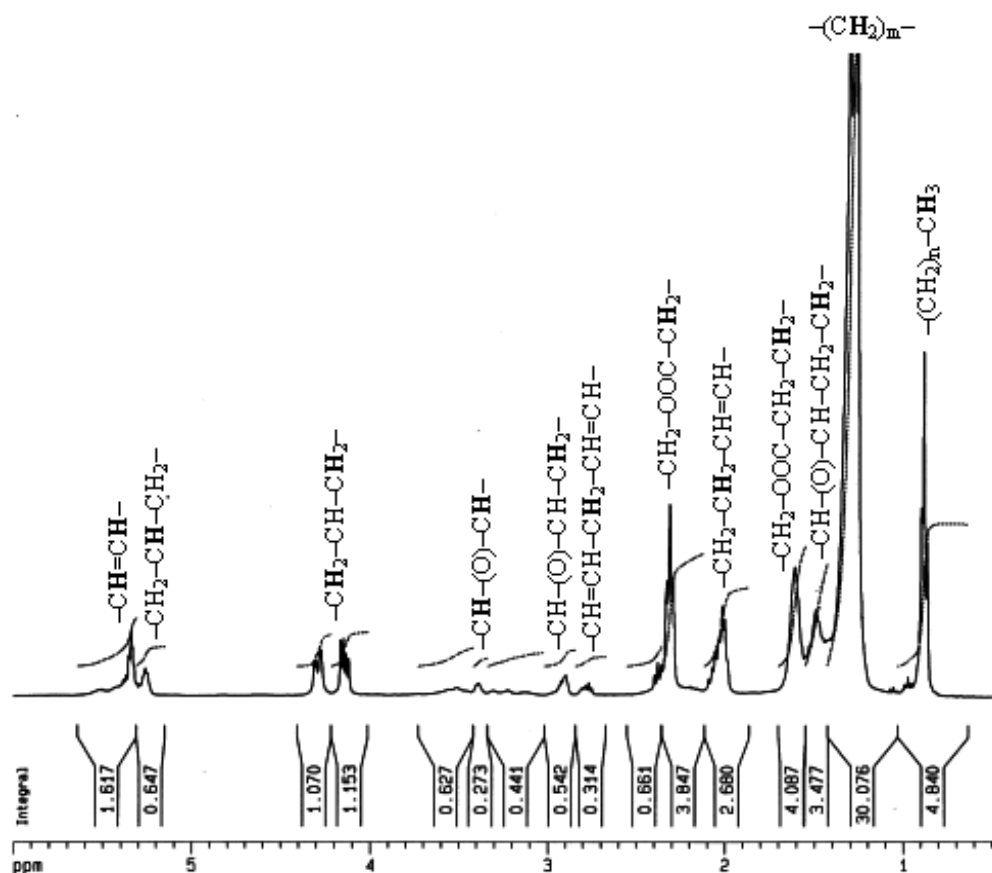
Rys. 5. Widmo FT-IR epoksydowanego oleju rzepakowego

Widmo to jest zgodne z danymi literaturowymi dla oleju sojowego (10) (32) (51) (75) (82) (89) (94).

10.6. Analiza spektroskopowa ^1H NMR i ^{13}C NMR

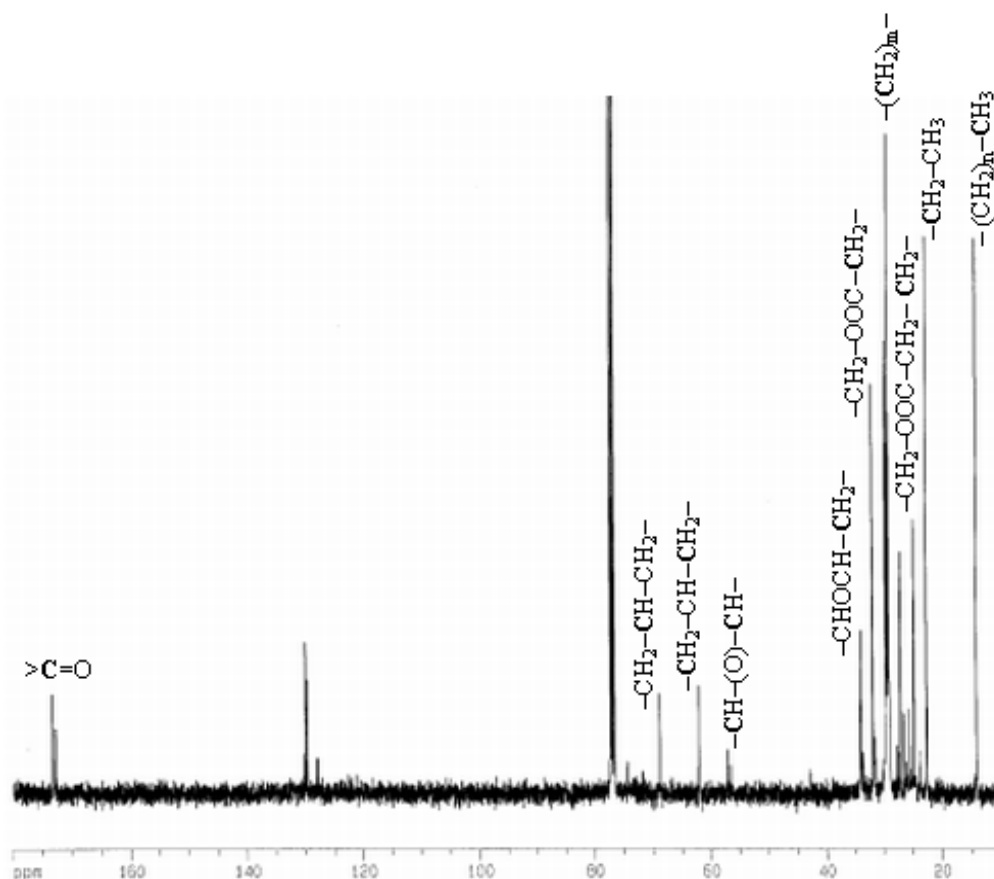
Epoksydowany olej rzepakowy (EOR) analizowano za pomocą spektroskopii ^1H NMR i ^{13}C NMR. Widma rejestrowano przy użyciu spektrometru Bruker DPX-400 w CDCl_3 . Jako substancja wzorcowa został użyty tetrametylosilan (TMS).

Na rys. 6 pokazano widmo ^1H NMR, δ ppm: 5,35 (protony olefinowe kwasów nienasyconych $-\text{CH}=\text{CH}-$), 5,25 (protony metanowe glicerylu $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$), 4,12÷4,28 (protony metylenowe glicerylu $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$), 3,37 (protony pierścienia epoksydowego $-\text{CH}-$), 2,85÷2,96 (protony $\alpha-\text{CH}_2$ w stosunku do grupy epoksydowej), 2,7÷2,8 (protony bis-allilowych grup metylenowych z nieepoksydowanego oleju rzepakowego $-\text{CH}_2-$), 2,29÷2,32 (protony $\alpha-\text{CH}_2$ w stosunku do grupy karbonylowej), 2,0÷2,1 (protony allilowych grup metylenowych z nieepoksydowanego oleju rzepakowego), 1,6 (protony $\beta-\text{CH}_2$ w stosunku do grupy karbonylowej), 1,55 (protony $\beta-\text{CH}_2$ w stosunku do grupy epoksydowej), 1,25÷1,3 (protony grup CH_2), 0,86÷0,88 (protony grup końcowych $-\text{CH}_3$).



Rys. 6. Widmo ^1H NMR epoksydowanego oleju rzepakowego z zaznaczonymi charakterystycznymi położeniami grup

Na rys. 7 przedstawiono widmo ^{13}C NMR epoksydowanego oleju, δ ppm: 172,84÷173,25 (atomy węgla karbonylowych wiązań triacyloglicerolowych $>\text{C}=\text{O}$), 68,87 (metanowe atomy węgla glicerylu $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$), 62,10 (metylenowe atomy węgla glicerylu $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$), 57,23 (metanowe atomy węgla wiązań epoksydowych), 34,03 (atomy węgla $\alpha\text{-CH}_2$ w stosunku do grupy epoksydowej), 31,92 (atomy węgla $\alpha\text{-CH}_2$ w stosunku do grupy karbonylowej), 27,17÷29,78 (atomy węgla grup CH_2), 24,85 (atomy węgla $\beta\text{-CH}_2$ w stosunku do grupy karbonylowej), 22,69 (atomy węgla grup $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 14,13 (atomy węgla grup krańcowych $-\text{CH}_3$).



Rys. 7. Widmo ^{13}C NMR epoksydowanego oleju rzepakowego z zaznaczonymi charakterystycznymi położeniami grup

Widma te są zgodne z danymi literaturowymi dla innych typów olejów (olej sojowy) (51) (75) (88) (89) (94).

11. Sposób prowadzenia procesu i metodyka badań

Epoksydowanie oleju rzepakowego prowadzono nadkwasem organicznym, wytwarzanym bezpośrednio w środowisku reakcji w wyniku reakcji 30-proc. roztworu nadtlenu diwodoru i kwasu karboksylowego. W czasie badań zmieniano następujące parametry technologiczne: temperatura, stosunki molowe reagentów: kwas karboksylowy/nadtlenek diwodoru/olej rzepakowy, szybkość mieszania, czas reakcji. W kolbie reakcyjnej umieszczano olej rzepakowy, kwas karboksylowy i stężony kwas siarkowy(VI) jako katalizator. Do tego roztworu dodawano 30-proc. nadtlenek diwodoru z szybkością umożliwiającą utrzymanie stałej temperatury reakcji. W niektórych doświadczeniach kolbę reakcyjną chłodzono wodą. W zależności od ilości reagentów i

zastosowanych parametrów procesu wprowadzanie nadtlenu trwało 10÷40 min. Warstwę organiczną, po rozdzieleniu faz mieszaniny poreakcyjnej neutralizowano 20-proc. roztworem wodorotlenku sodu i przemywano wodą destylowaną ($5 \times 450 \text{ cm}^3$ wody na 0,16 mol OR). Resztki wody usuwano bezwodnym siarczanem(VI) magnezu.

W otrzymanym EOR oznaczano liczbę jodową i epoksydową, a w warstwie wodnej stężenie nieprzereagowanego nadtlenu diwodoru. Ponadto w oparciu o oznaczoną liczbę jodową i epoksydową przemytej warstwy organicznej obliczano konwersję OR, wydajność EOR i selektywność przemiany do EOR. Konwersję nadtlenu diwodoru obliczano w oparciu o jego stężenie w warstwie wodnej.

Konwersja OR

$$K = \frac{LJ_0 - LJ}{LJ_0} \cdot 100\% \text{ mol} \quad [7]$$

gdzie:

K – konwersja oleju rzepakowego obliczona z liczby jodowej, [%mol],

LJ_0 – liczba jodowa oleju rzepakowego przed epoksydowaniem, 0,314 mol/100g OR,

LJ – liczba jodowa oleju rzepakowego po epoksydowaniu [mol/100g OR].

Wydajność EOR

$$W = \frac{LE}{LE_{\max}} \cdot 100\% \text{ mol} \quad [8]$$

gdzie:

W – wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego obliczona z liczby epoksydowej, [%mol],

LE – liczba epoksydowa oleju rzepakowego po epoksydowaniu [mol/100g OR],

$LE_{\max}$ – maksymalna liczba epoksydowa przed epoksydowaniem, obliczona z liczby wiązań nienasyconych, $LE_{\max} = LJ_0 = 0,314 \text{ mol/100g OR}$.

Selektywność EOR

$$S = \frac{LE}{LJ_0 - LJ} \cdot 100\% \text{ mol} \quad [9]$$

gdzie:

S – selektywność przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego, [%mol].

Konwersja H_2O_2

$$K_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\% \text{ wag.} \quad [10]$$

gdzie:

$K_{H_2O_2}$ – konwersja nadtlenu diwodoru, [%wag.],

m_0 – masa nadtlenu diwodoru przed epoksydowaniem [g],

m_1 – masa nadtlenu diwodoru po epoksydowaniu [g].

12. Badania wstępne

Pierwsza część badań wstępnych polegała na zastosowaniu w procesie różnych kwasów karboksylowych (KK) i wybraniu takiego, przy użyciu którego uzyska się najwyższą liczbę epoksydową (LE) przy najniższej liczbie jodowej (LJ). Epoksydowanie OR wykonano trzema nadkwasami karboksylowymi otrzymanymi „in situ” z kwasu mrówkowego, octowego i propionowego. Epoksydowanie prowadzono w takich samych warunkach, ustalonych na podstawie studiów literaturowych (12) (13) (22) (52):

- ilość katalizatora (H_2SO_4) – 2,0% mol w stosunku do środka epoksydującego (H_2O_2 + KK),
- temperatura – 60°C,
- stosunek molowy H_2O_2/OR = 9,5:1 mol/mol,
- stosunek molowy KK/OR = 1,12:1 mol/mol,
- szybkość obrotów mieszadła – 700 obr/min,
- czas reakcji – 2,5 h,
- stężenie nadtlenu diwodoru 30% wag.

W drugiej części badań sprawdzono przydatność w procesie nadtlenu diwodoru o stężeniu 30% wag. i 60% wag. Syntezy prowadzono przy użyciu kwasu octowego w takich samych warunkach jak podczas badania wpływu rodzaju nadkwasu.

W trzecim etapie badań wstępnych sprawdzono wpływ poszczególnych wyżej wymienionych parametrów na proces epoksydowania za pomocą nadkwasu mrówkowego i octowego. Parametry przeprowadzenia doświadczeń zostały wybrane również na podstawie studiów literaturowych (12) (13) (22) (52) i wcześniej przeprowadzonych badań własnych.

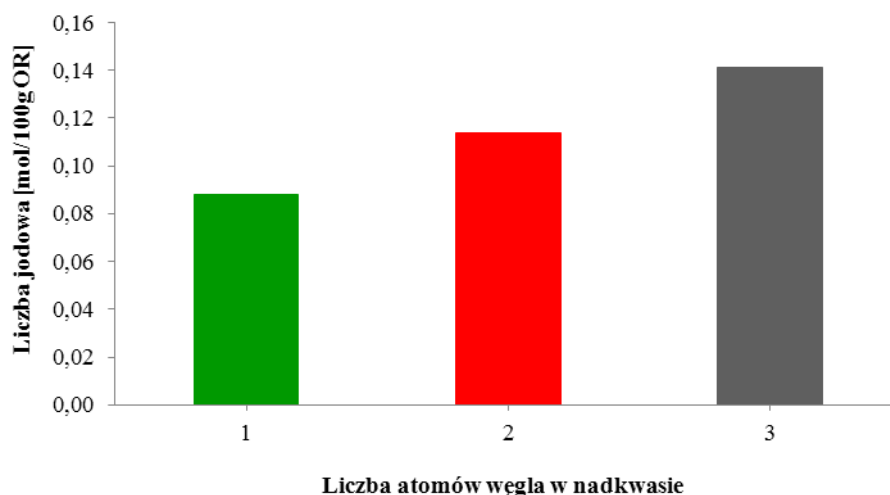
12.1. Wpływ rodzaju nadkwasu na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego

Przydatność rodzaju nadkwasu karboksylowego w procesie epoksydowania sprawdzono prowadząc syntezy za pomocą nadkwasu mrówkowego (KNM), octowego (KNO) i propionowego (KNP). Użycie dalszych nadkwasów szeregu homologicznego było bezcelowe ponieważ już nadkwas propionowy dawał dużo gorsze wyniki jeśli chodzi o wartości LJ i LE

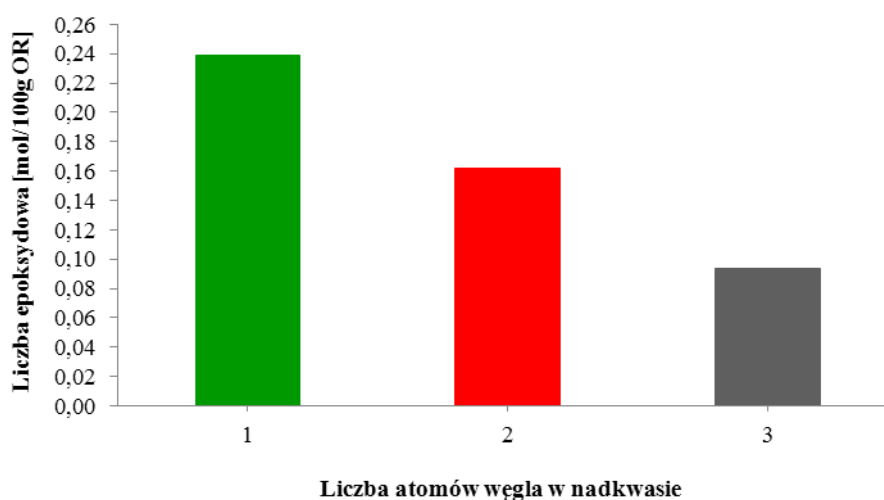
i stężenie nadtlenu diwodoru w porównaniu z nadkwasem mrówkowym i octowym. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 3 oraz na rysunkach 8 i 9.

Tabela 3. Wpływ rodzaju nadkwasu karboksylowego na epoksydowanie OR

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
KK	H ₂ SO ₄	Temp.	OR	H ₂ O ₂	KK	Szybkość mieszania	Czas reakcji	LJ	LE	C _{H2O2}
	[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
KM	2,0	60	1,0	9,5	1,12	700	2,5	0,088	0,239	0,193
KO	2,0	60	1,0	9,5	1,12	700	2,5	0,114	0,162	0,529
KP	2,0	60	1,0	9,5	1,12	700	2,5	0,141	0,093	0,377



Rys. 8. Wpływ rodzaju nadkwasu karboksylowego na wartości liczby jodowej EOR



Rys. 9. Wpływ rodzaju nadkwasu karboksylowego na wartości liczby epoksydowej EOR

Z wyników przedstawionych na rys. 8 i 9 widać, że zarówno podwyższenie wartości LJ jak i obniżenie LE następuje ze wzrostem ilości atomów węgla w szeregu homologicznym badanych nadkwasów. Na tej podstawie do dalszych badań użyto nadkwas mrówkowy i octowy. Pierwszy nadkwas dawał najwyższe wartości LE i najniższe LJ, a drugi niezbyt odbiegał od niego i zapewniał większe bezpieczeństwo pracy (związane z odprowadzaniem ciepła reakcji).

12.2. Wpływ stężenia nadtlenu diwodoru na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym

Przydatność nadtlenu diwodoru o różnym stężeniu w badanym procesie epoksydowania sprawdzono prowadząc syntezy z użyciem nadtlenu o stężeniu 30% wag. i 60% wag. W doświadczeniach stosowano tę samą ilość nadtlenu diwodoru w przeliczeniu na 100-proc. Ilość katalizatora wynosiła 2% mol w stosunku do mieszaniny $H_2O_2 + KO$. Ilości OR, H_2O_2 , KO, parametry reakcji i wyniki zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wpływ stężenia nadtlenu diwodoru na epoksydowanie OR

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
H_2O_2	H_2SO_4	Temp.	OR	H_2O_2	KO	Szybkość mieszania	Czas reakcji	LJ	LE	$C_{H_2O_2}$
	[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
30% wag.	2,0	60	1,0	9,5	1,12	700	2,5	0,114	0,162	0,529
60% wag.	2,0	60	1,0	4,75	1,12	700	2,5	polimer	polimer	b. w. w.

Podczas epoksydowania w obecności nadtlenu diwodoru o stężeniu 60% wag. zachodziły reakcje polimeryzacji oleju i epoksyzwiązków w związku z czym nie można było wydzielić produktu. Nie można było również pobrać próbek do analizy w trakcie epoksydowania. W warunkach reakcji stężony nadtlenek diwodoru najprawdopodobniej w znacznym stopniu ulega rozpadowi wolnorodnikowemu a wolne rodniki inicjują reakcje polimeryzacji. Z tego powodu do dalszych badań użyto nadtlenu diwodoru o stężeniu 30% wag.

12.3. Wpływ parametrów technologicznych na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym

Przeprowadzono badania wpływu poszczególnych parametrów przy użyciu nadkwasu mrówkowego. Epoksydowanie prowadzono w następujących zakresach zmian parametrów technologicznych: ilość katalizatora $0,0 \div 3,0\%$ mol, temperatura $30 \div 75^\circ\text{C}$, stosunek molowy nadtlenu diwodoru do OR $4,7 \div 15,8:1$ mol/mol, stosunek molowy kwasu mrówkowego do OR $0,63 \div 2,06:1$ mol/mol, szybkość mieszania $100 \div 900$ obr/min, czas reakcji $1,0 \div 7,0$ h. Przebieg epoksydowania oceniano na podstawie zmian liczby jodowej i epoksydowej w funkcji badanego parametru.

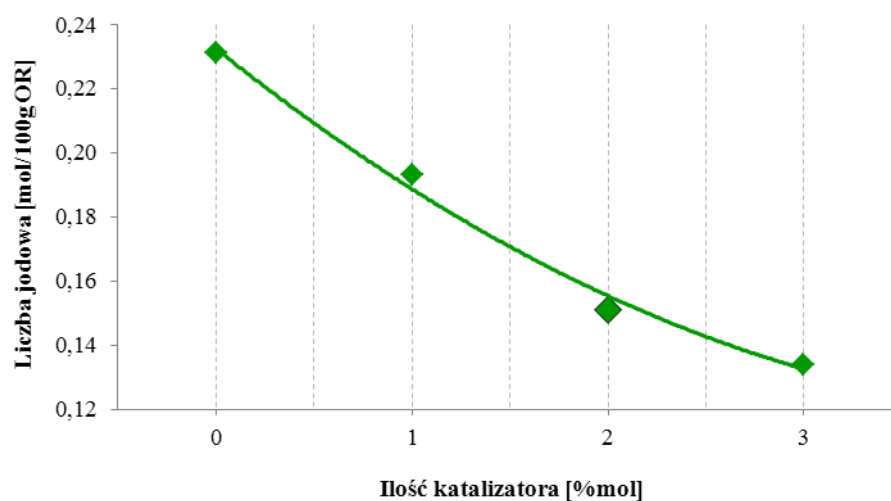
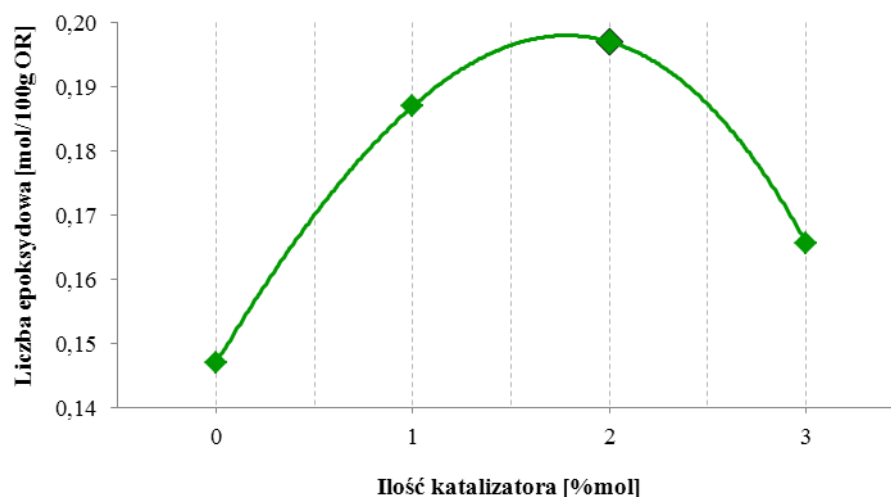
12.3.1. Wpływ ilości katalizatora na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym

Badania wpływu ilości katalizatora prowadzono w następujących warunkach: temperatura 60°C , stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ $6,3:1$ mol/mol, stosunek molowy KM/OR $1,55:1$ mol/mol, szybkość mieszania 500 obr/min, czas reakcji $4,0$ h. Wykonano syntezę z użyciem: $0,0$; $1,0$; $2,0$ i $3,0\%$ mol katalizatora (H_2SO_4) w odniesieniu do środka epoksydującego, czyli sumy nadtlenu diwodoru i kwasu mrówkowego. Oznaczano również stężenie nie zmienionego nadtlenu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5 oraz na rysunkach 10 i 11.

Z rys. 10 i 11 widać, że proces przebiega najkorzystniej w obecności 2% mol kwasu siarkowego(VI) w stosunku do czynnika epoksydującego. Przy tym stężeniu proces przebiega z dużą szybkością, liczba jodowa osiąga jedną z najniższych wartości po stosunkowo krótkim czasie, przy ustabilizowanej (podobnej jak przy stężeniu 1% mol) wartości liczby epoksydowej. Zwiększenie ilości katalizatora do 3% mol powoduje obniżenie LJ. Obniżeniu się LJ przy zwiększonej do 3% mol ilości katalizatora towarzyszy jednak obniżenie LE. W procesie zachodzą reakcje uboczne hydrolizy i estryfikacji. Epoksydowanie nadkwasem mrówkowym w korzystnych warunkach wymaga więc około 2% mol kwasu siarkowego w stosunku do sumy $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KM}$.

Tabela 5. Wpływ ilości katalizatora na epoksydowanie OR nadkwasem mrówkowym

Katalizator (H ₂ SO ₄)	PARAMETRY SYNTEZY						WYNIKI OZNACZEŃ		
względem H ₂ O ₂ + KM	Temp.	OR	H ₂ O ₂	KM	Szybkość mieszania	Czas reakcji	LJ	LE	C _{H2O2}
[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
0,0	60	1,0	6,3	1,55	500	4,0	0,231	0,147	0,150
1,0	60	1,0	6,3	1,55	500	4,0	0,193	0,187	0,034
2,0	60	1,0	6,3	1,55	500	4,0	0,151	0,197	0,000
3,0	60	1,0	6,3	1,55	500	4,0	0,134	0,166	b. w. w.

Rys. 10. Wpływ ilości katalizatora (H₂SO₄) na wartości liczby jodowej EORRys. 11. Wpływ ilości katalizatora (H₂SO₄) na wartości liczby epoksydowej EOR

12.3.2. Wpływ temperatury na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym

Badania wpływu temperatury przeprowadzono w dwóch seriach pomiarowych w temperaturach: 30, 45, 60, 75°C. W serii I stosunek molowy H_2O_2/OR wynosił 4,7:1, podczas gdy w serii II zwiększono go do 6,3:1. Badania w obydwu seriach prowadzono w następujących warunkach:

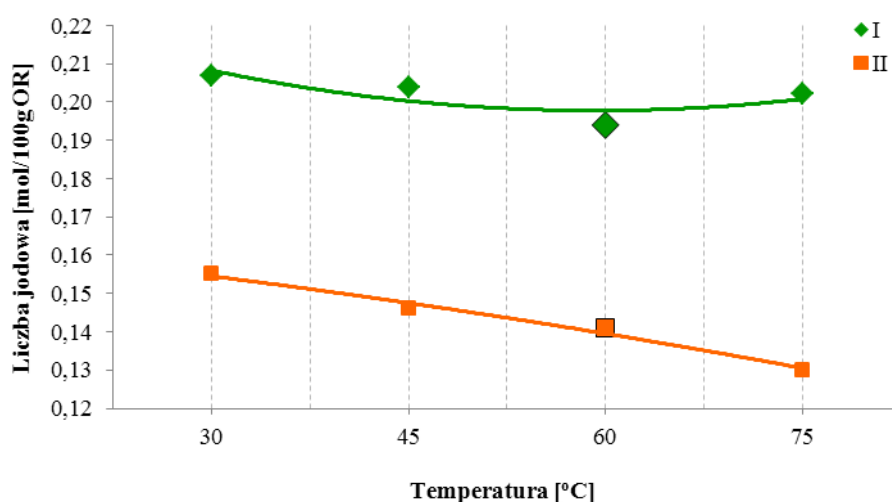
	<u>seria I</u>	<u>seria II</u>
ilość katalizatora w stosunku do sumy $H_2O_2 + KM$	2,0% mol	2,0% mol
stosunek molowy H_2O_2/OR	4,7:1 mol/mol	6,3:1 mol/mol
stosunek molowy KM/OR	1,55:1 mol/mol	1,55:1 mol/mol
szybkość mieszania	500 obr/min	500 obr/min
czas reakcji	4,0 h	4,0 h

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6 oraz na rysunkach 12 i 13.

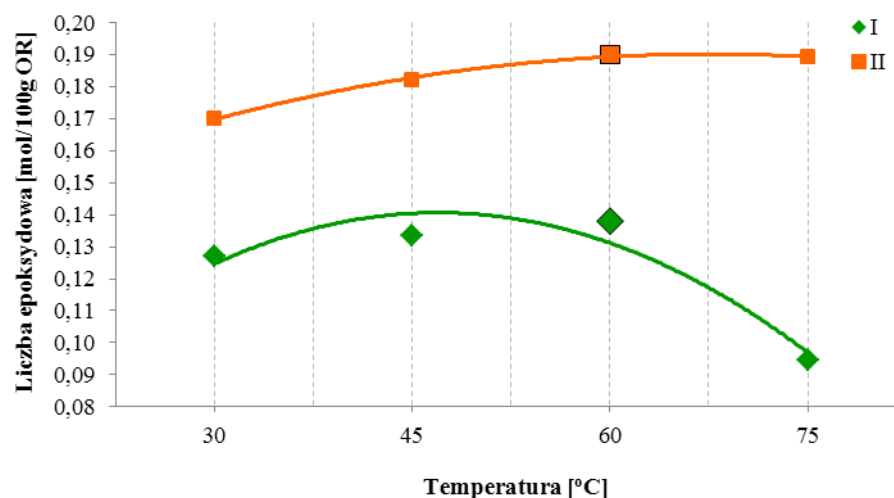
Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że temperatura 60°C jest najkorzystniejsza podczas epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym zarówno przy stosunku molowym $H_2O_2/OR = 4,7:1$ mol/mol (seria I) jak i 6,3:1 mol/mol (seria II). W temperaturze tej uzyskuje się jedną z najniższych LJ, a podwyższenie temperatury do 75°C nie powoduje jej dalszego obniżenia. Ilość wiązań nienasyconych w produkcie reakcji po epoksydowaniu nie ulega zatem zmianie. Zmiany temperatury w zakresie od pokojowej do 75°C powodują względnie niewielkie zmiany liczb jodowych, niezależnie czy stosunek molowy H_2O_2/OR wynosi 4,7:1 czy 6,3:1. LE w serii I zachowuje natomiast stałą wartość (niższy stosunek molowy H_2O_2/OR) w zakresie temperatur 30÷60°C. W temperaturze 75°C, przy niższym stosunku molowym $H_2O_2/OR = 4,7:1$ liczba epoksydowa gwałtownie maleje. Utworzone grupy epoksydowe ulegają hydrolizie z utworzeniem glikoli oraz formylowaniu kwasem mrówkowym z utworzeniem hydroksymrówczanów. W kolejnych badaniach stosowano więc temperaturę 60°C. Badania te wykazują ponadto że korzystniejsze jest prowadzenie procesu w 60°C przy stosunku molowym $H_2O_2/OR = 6,3:1$. Wartość liczby epoksydowej jest wówczas wyższa, a różnica pomiędzy jej wartością w temperaturze 60°C i 75°C niewielka.

Tabela 6. Wpływ temperatury na epoksydowanie OR nadkwasem mrówkowym

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
Temp.	Seria	H ₂ SO ₄	OR	H ₂ O ₂	KM	Szybkość mieszania	Czas reakcji	LJ	LE	C _{H2O2}
[°C]		[%mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
30	I	2	1,0	4,7	1,55	500	4,0	0,207	0,127	0,283
	II	2	1,0	6,3	1,55	500	4,0	0,155	0,170	0,242
45	I	2	1,0	4,7	1,55	500	4,0	0,204	0,134	0,000
	II	2	1,0	6,3	1,55	500	4,0	0,146	0,182	0,056
60	I	2	1,0	4,7	1,55	500	4,0	0,194	0,138	0,000
	II	2	1,0	6,3	1,55	500	4,0	0,141	0,190	0,038
75	I	2	1,0	4,7	1,55	500	4,0	0,202	0,095	0,000
	II	2	1,0	6,3	1,55	500	4,0	0,130	0,189	b. w. w.



Rys. 12. Wpływ temperatury na wartości liczby jodowej EOR; ◆ – seria I – stosunek molowy H₂O₂/OR = 4,7:1 mol/mol, ■ – seria II – stosunek molowy H₂O₂/OR = 6,3:1 mol/mol



Rys. 13. Wpływ temperatury na wartości liczby epoksydowej EOR; ◆ – seria I – stosunek molowy H₂O₂/OR = 4,7:1 mol/mol, ■ – seria II – stosunek molowy H₂O₂/OR = 6,3:1 mol/mol

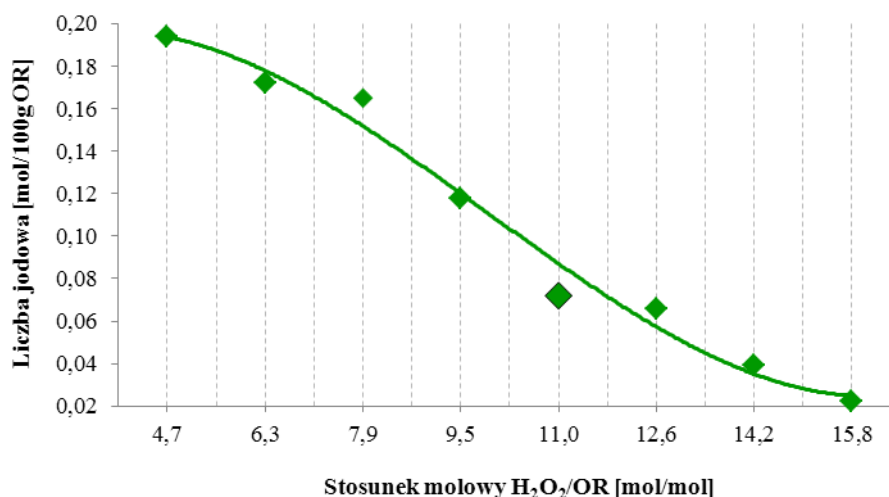
12.3.3. Wpływ stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju rzepakowego na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym

Badania wpływu stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju rzepakowego przeprowadzono w następujących warunkach: ilość katalizatora w stosunku do sumy $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KM}$ 2,0% mol, temperatura 60°C, stosunek molowy KM/OR 1,55:1 mol/mol, szybkość mieszania 500 obr/min, czas reakcji 4,0 h. Syntezy wykonano przy stosunkach molowych $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 4,7:1; 6,3:1; 7,9:1; 9,5:1; 11,0:1; 12,6:1; 14,2:1; 15,8:1$ mol/mol. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 7 oraz na rysunkach 14 i 15.

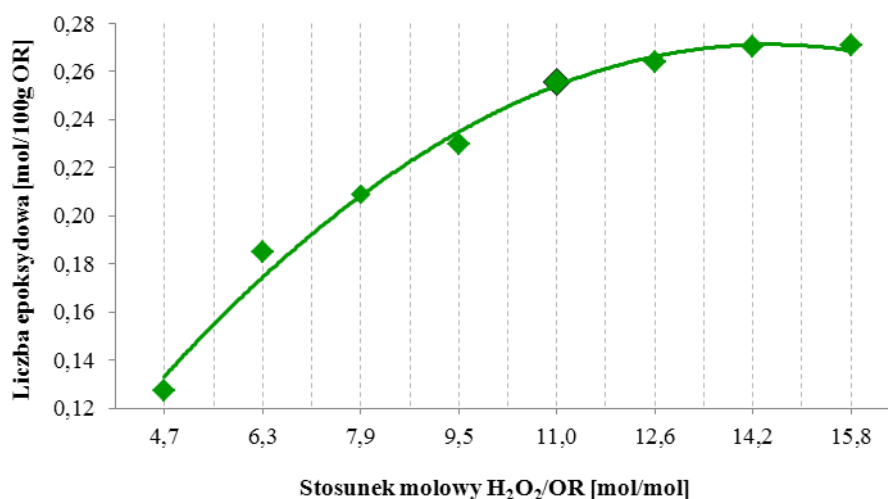
Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że najkorzystniejszy stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ podczas epoksydowania nadkwasem mrówkowym występuje w zakresie 11,0÷12,6:1 mol/mol. Przy tych stosunkach molowych uzyskuje się najwyższe LE, przy jednocześnie jednych z najniższych LJ.

Tabela 7. Wpływ stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju rzepakowego na epoksydowanie OR nadkwasem mrówkowym

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$	Seria	H_2SO_4	Temp.	OR	KM	Szybkość mieszania	Czas reakcji	LJ	LE	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$
[mol/mol]		[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
4,7	I	2,0	60	1,0	1,55	500	4,0	0,194	0,127	0,000
6,3	I	2,0	60	1,0	1,55	500	4,0	0,172	0,185	0,000
7,9	I	2,0	60	1,0	1,55	500	4,0	0,165	0,209	b. w. w.
9,5	I	2,0	60	1,0	1,55	500	4,0	0,118	0,230	0,150
11,0	I	2,0	60	1,0	1,55	500	4,0	0,072	0,256	0,550
12,6	I	2,0	60	1,0	1,55	500	4,0	0,066	0,264	0,230
14,2	I	2,0	60	1,0	1,55	500	4,0	0,039	0,270	0,305
15,8	I	2,0	60	1,0	1,55	500	4,0	0,022	0,271	0,147



Rys. 14. Wpływ stosunku molowego nadtlenu dwuwodoru do oleju rzepakowego na wartości liczby jodowej EOR



Rys. 15. Wpływ stosunku molowego nadtlenu dwuwodoru do oleju rzepakowego na wartości liczby epoksydowej EOR

12.3.4. Wpływ stosunku molowego kwasu mrówkowego do oleju rzepakowego na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym

Badania wpływu stosunku molowego kwasu mrówkowego do oleju rzepakowego przeprowadzono w dwóch seriach. W każdej serii identycznie zmieniano stosunek molowy KM/OR, a obie różniły się stosunkiem molowym H_2O_2/OR . W pierwszej stosunek molowy H_2O_2/OR wynosił 11,0:1, w drugiej 12,6:1. Badania w obydwu seriach prowadzono w następujących warunkach:

	<u>seria I</u>	<u>seria II</u>
ilość katalizatora w stosunku	2,0% mol	2,0% mol
do sumy $H_2O_2 + KM$		

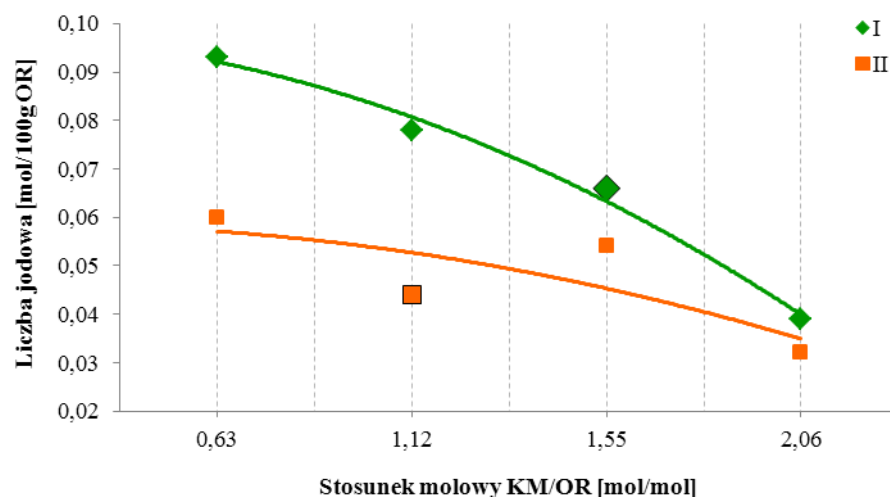
temperatura	60°C	60°C
stosunek molowy H ₂ O ₂ /OR	11,0:1 mol/mol	12,6:1 mol/mol
szybkość mieszania	500 obr/min	500 obr/min
czas reakcji	4,0 h	4,0 h

Stosunki molowe KM/OR zmieniano w sposób następujący: 0,63:1; 1,12:1; 1,55:1; 2,06:1 mol/mol. Wyniki odpowiadające kolejnym układom parametrów przedstawiono w tabeli 8 oraz na rysunkach 16 i 17.

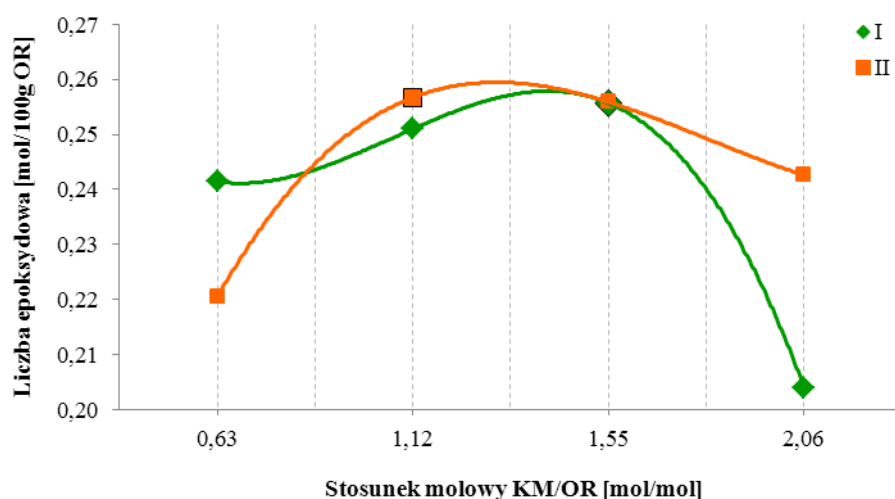
Z badań tych wynika, że najkorzystniejszy stosunek molowy KM/OR podczas epoksydowania nadkwasem mrówkowym w warunkach serii I wynosi 1,55:1 mol/mol a w serii II 1,12:1 mol/mol (rys. 16 i 17). Przy wyższych wartościach tego stosunku uzyskuje się dalsze obniżenie LJ, ale w większym stopniu obniżają się LE. Uzyskuje się więc głębsze przereagowanie wiązań nienasyconych oleju (niska LJ) ale jednocześnie grupy epoksydowe oleju ulegają następczym reakcjom uwodnienia i otwarcia pierścienia kwasem lub nadkwasem mrówkowym (obniżenie LE). W sumarycznym efekcie następuje niekorzystne obniżenie ilości grup epoksydowych.

Tabela 8. Wpływ stosunku molowego kwasu mrówkowego do oleju rzepakowego na epoksydowanie OR nadkwasem mrówkowym

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
KM/OR	Seria	H ₂ SO ₄	Temp.	OR	H ₂ O ₂	Szybkość mieszania	Czas reakcji	LJ	LE	C _{H2O2}
[mol/mol]		[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
0,63	I	2,0	60	1,0	11,0	500	4,0	0,093	0,241	0,240
	II	2,0	60	1,0	12,6	500	4,0	0,060	0,220	0,174
1,12	I	2,0	60	1,0	11,0	500	4,0	0,078	0,251	0,119
	II	2,0	60	1,0	12,6	500	4,0	0,044	0,257	0,101
1,55	I	2,0	60	1,0	11,0	500	4,0	0,066	0,256	0,550
	II	2,0	60	1,0	12,6	500	4,0	0,054	0,256	0,165
2,06	I	2,0	60	1,0	11,0	500	4,0	0,039	0,204	0,087
	II	2,0	60	1,0	12,6	500	4,0	0,032	0,243	0,146



Rys. 16. Wpływ stosunku molowego kwasu mrówkowego do oleju rzepakowego na wartości liczby jodowej EOR; ◆ – seria I – stosunek molowy H₂O₂/OR = 11,0:1 mol/mol, ■ – seria II – stosunek molowy H₂O₂/OR = 12,6:1 mol/mol



Rys. 17. Wpływ stosunku molowego kwasu mrówkowego do oleju rzepakowego na wartości liczby epoksydowej EOR; ◆ – seria I – stosunek molowy H₂O₂/OR = 11,0:1 mol/mol, ■ – seria II – stosunek molowy H₂O₂/OR = 12,6:1 mol/mol

12.3.5. Wpływ szybkości mieszania na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym

Badania wpływu szybkości mieszania przeprowadzono w dwóch seriach. Obie serie różniły się stosunkami molowymi H₂O₂/OR i KM/OR. W podobny sposób w każdej serii zmieniano szybkość mieszania. Badania w obydwu seriach wykonano w następujących warunkach:

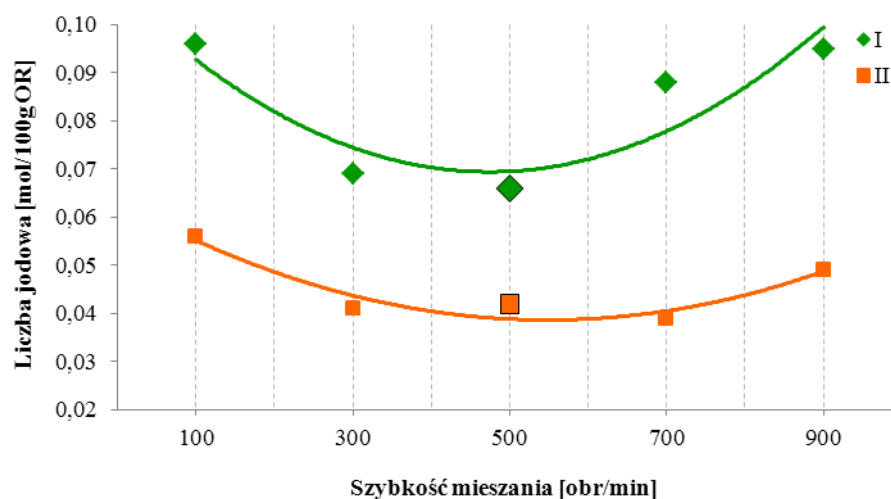
	<u>seria I</u>	<u>seria II</u>
ilość katalizatora w stosunku do sumy H_2O_2 + KM	2,0% mol	2,0% mol
temperatura	60°C	60°C
stosunek molowy H_2O_2 /OR	11,0:1 mol/mol	12,6:1 mol/mol
stosunek molowy KM/OR	1,55:1 mol/mol	1,12:1 mol/mol
czas reakcji	4,0 h	4,0 h

Syntezy wykonano przy następujących szybkościach mieszania, wyrażonego obrotami mieszadła: 100, 300, 500, 700, 900 obr/min. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 9 i na rysunkach 18 i 19.

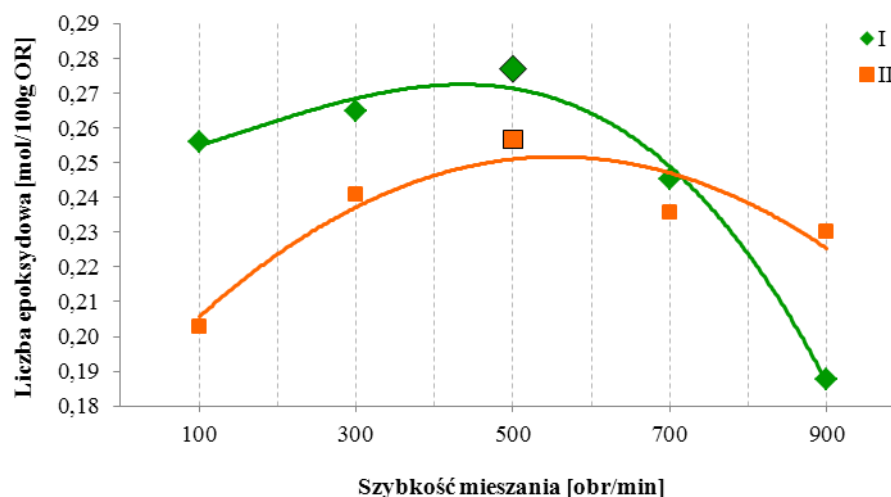
Na podstawie zmian LJ i LE stwierdzono, że przy szybkości mieszania około 500 obr/min zarówno w serii I jak i II uzyskano najwyższe wartości liczb epoksydowych, świadczące o najwyższej zawartości grup epoksydowych. Jednocześnie najniższe liczby jodowe występują przy szybkości mieszania 500 obr/min w serii I i przy około 300÷700 obr/min w serii II. Obniżanie się LE po przekroczeniu intensywności mieszania 500 obr/min zarówno w serii I i II świadczy natomiast, że zbyt intensywne mieszanie (rozproszenie emulsji olej – woda) intensyfikuje następne reakcje uwodnienia i estryfikacji grup oksiranowych w pierwotnie utworzonym epoksydowanym oleju rzepakowym. Zbyt intensywne mieszanie jest więc niepożądane podobnie jak zbyt wolne. Brak mieszania lub powolne mieszanie spowalnia przebieg reakcji głównej, a w następstwie również przebieg reakcji ubocznych. Wynika to z niedostatecznego rozwinięcia powierzchni wymiany masy.

Tabela 9. Wpływ szybkości mieszania na epoksydowanie OR nadkwasem mrówkowym

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
Szybkość mieszania	Seria	H_2SO_4	Temp.	OR	H_2O_2	KM	Czas reakcji	LJ	LE	CH_{2O2}
[obr/min]		[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[mol]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
100	I	2,0	60	1,0	11,0	1,55	4,0	0,096	0,256	0,256
	II	2,0	60	1,0	12,6	1,12	4,0	0,056	0,203	0,108
300	I	2,0	60	1,0	11,0	1,55	4,0	0,069	0,265	0,126
	II	2,0	60	1,0	12,6	1,12	4,0	0,041	0,241	0,098
500	I	2,0	60	1,0	11,0	1,55	4,0	0,066	0,277	0,550
	II	2,0	60	1,0	12,6	1,12	4,0	0,042	0,257	0,101
700	I	2,0	60	1,0	11,0	1,55	4,0	0,088	0,245	b. w. w.
	II	2,0	60	1,0	12,6	1,12	4,0	0,039	0,236	0,069
900	I	2,0	60	1,0	11,0	1,55	4,0	0,095	0,188	b. w. w.
	II	2,0	60	1,0	12,6	1,12	4,0	0,049	0,230	0,094



Rys. 18. Wpływ szybkości mieszania na wartości liczby jodowej EOR; ◆ – seria I – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 11,0:1$ mol/mol, $\text{KM}/\text{OR} = 1,55:1$ mol/mol, ■ – seria II – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 12,6:1$ mol/mol, $\text{KM}/\text{OR} = 1,12:1$ mol/mol



Rys. 19. Wpływ szybkości mieszania na wartości liczby epoksydowej EOR; ◆ – seria I – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 11,0:1$ mol/mol, $\text{KM}/\text{OR} = 1,55:1$ mol/mol, ■ – seria II – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 12,6:1$ mol/mol, $\text{KM}/\text{OR} = 1,12:1$ mol/mol

12.3.6. Wpływ czasu reakcji na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym

Badania wpływu czasu reakcji również przeprowadzono w dwóch seriach. Zastosowano następujące warunki:

	<u>seria I</u>	<u>seria II</u>
ilość katalizatora w stosunku do sumy $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KM}$	2,0% mol	2,0% mol
temperatura	60°C	60°C

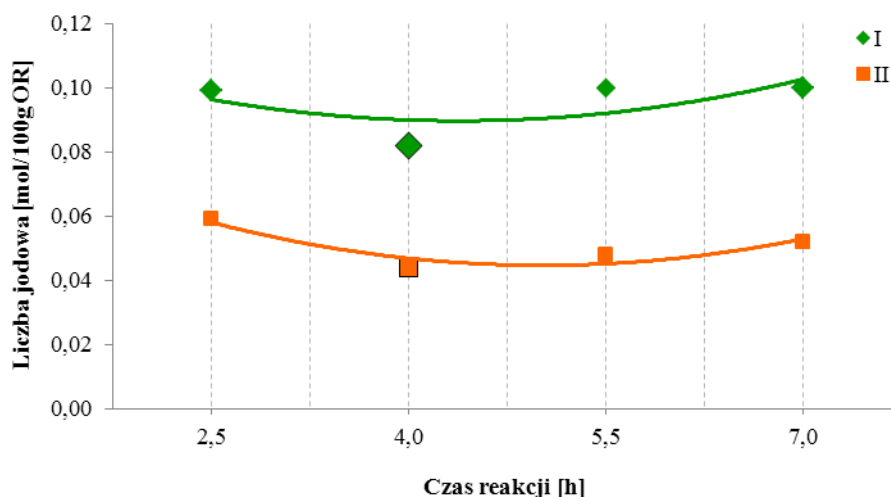
stosunek molowy H ₂ O ₂ /OR	11,0:1 mol/mol	12,6:1 mol/mol
stosunek molowy KM/OR	1,55:1 mol/mol	1,12:1 mol/mol
szybkość mieszania	500 obr/min	500 obr/min

Oznaczenia LJ, LE i stężenia nadtlenu diwodoru wykonano po czasie reakcji 2,5; 4,0; 5,5; 7,0 h. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 10 oraz na rysunkach 20 i 21.

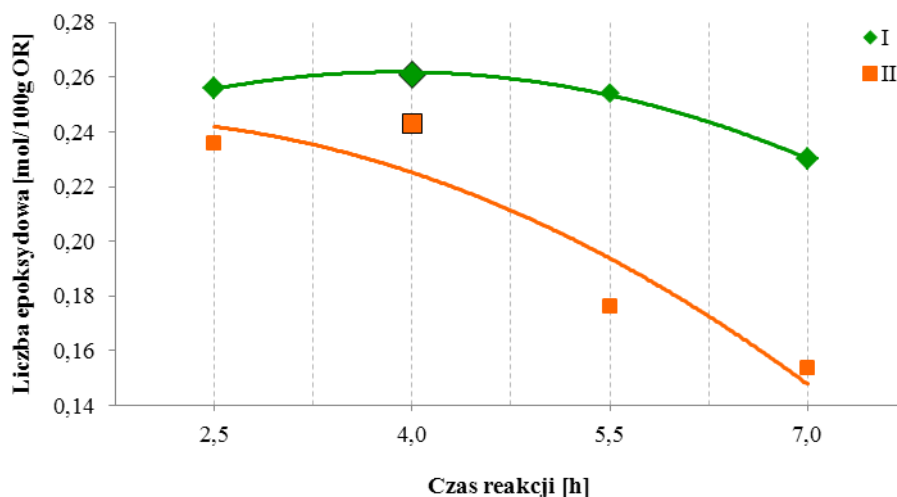
Pokazują one, że najwyższe wartości LE przy jednocześnie niskich wartościach LJ uzyskuje się po czasie 2,5÷4,0 h zarówno w serii I jak i II. Po czasie 4,0 h LE gwałtownie maleje w warunkach serii II. Mniej gwałtowne obniżenie ma miejsce w warunkach serii I, a więc przy niższym stosunku molowym H₂O₂/OR i wyższym KM/OR w porównaniu z warunkami realizacji serii II. W obydwu wypadkach obniżenie LE jest spowodowane zachodzeniem wymienionych poprzednio reakcji ubocznych. Liczba jodowa nie zmienia natomiast wartości po czasie przekraczającym 4,0 h i utrzymuje się na poziomie 0,02 mol/100g OR. Przy wyżej wymienionych parametrach czas reakcji 4 h jest więc najkorzystniejszy i bezpieczny w procesie otrzymywania epoksydowanego oleju rzepakowego.

Tabela 10. Wpływ czasu reakcji na epoksydowanie OR nadkwasem mrówkowym

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
Czas reakcji	Seria	H ₂ SO ₄	Temp.	OR	H ₂ O ₂	KM	Szybkość mieszania	LJ	LE	C _{H2O2}
[h]		[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
2,5	I	2,0	60	1,0	11,0	1,55	500	0,099	0,256	0,169
	II	2,0	60	1,0	12,6	1,12	500	0,059	0,236	1,748
4,0	I	2,0	60	1,0	11,0	1,55	500	0,082	0,261	0,550
	II	2,0	60	1,0	12,6	1,12	500	0,044	0,243	0,069
5,5	I	2,0	60	1,0	11,0	1,55	500	0,100	0,254	0,095
	II	2,0	60	1,0	12,6	1,12	500	0,048	0,176	b. w. w.
7,0	I	2,0	60	1,0	11,0	1,55	500	0,100	0,230	b. w. w.
	II	2,0	60	1,0	12,6	1,12	500	0,052	0,154	0,576



Rys. 20. Wpływ czasu reakcji na wartości liczby jodowej EOR; $\blacklozenge$ – seria I – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 11,0:1$ mol/mol, $\text{KM}/\text{OR} = 1,55:1$ mol/mol, $\blacksquare$ – seria II – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 12,6:1$ mol/mol, $\text{KM}/\text{OR} = 1,12:1$ mol/mol



Rys. 21. Wpływ czasu reakcji na wartości liczby epoksydowej EOR; $\blacklozenge$ – seria I – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 11,0:1$ mol/mol, $\text{KM}/\text{OR} = 1,55:1$ mol/mol, $\blacksquare$ – seria II – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 12,6:1$ mol/mol, $\text{KM}/\text{OR} = 1,12:1$ mol/mol

12.3.7. Wnioski z badania wpływu parametrów technologicznych na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem mrówkowym

Z analizy przeprowadzonych badań wynika, że najkorzystniejsze parametry epoksydowania oleju rzepakowego za pomocą nadkwasu mrówkowego są następujące: ilość katalizatora – 2% mol w stosunku do środka epoksydującego ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KM}$), temperatura 60°C , stosunek molowy nadtlenku diwodoru do oleju – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 11,0:1$, stosunek molowy kwasu mrówkowego do oleju – $\text{KM}/\text{OR} = 1,55:1$, szybkość mieszania – 500 obr/min, czas reakcji – 4h. W warunkach tych następuje pełne przereagowanie nadtlenku diwodoru ($c_{\text{H}_2\text{O}_2} =$

0,000% wag.). Liczba epoksydowa uzyskuje stosunkowo wysoką wartość 0,261 mol/100g OR, a liczba jodowa osiąga jedną z najniższych wartości 0,082 mol/100g OR. Proces można przeprowadzić uzyskując nawet liczby jodowe na poziomie 0,040 mol/100g OR ale obniża się wówczas liczba epoksydowa do około 0,240 mol/100g OR.

12.4. Wpływ parametrów technologicznych na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym

Przeprowadzono również badania wstępne wpływu parametrów procesu epoksydowania oleju rzepakowego przy użyciu nadkwasu octowego. Epoksydowanie prowadzono w następujących zakresach zmian parametrów technologicznych: ilość katalizatora 0÷3% mol, temperatura 30÷75°C, stosunek molowy nadtlenu diwodoru do OR 3,2÷12,6:1 mol/mol, stosunek molowy kwasu octowego do OR 0,63÷2,06:1 mol/mol, szybkość mieszania 100÷1500 obr/min, czas reakcji 1,0÷8,5 h. Praca z kwasem octowym jest bezpieczniejsza, co umożliwiała zbadanie przebiegu procesu w szerszym zakresie zmian parametrów. Przebieg epoksydowania oceniano na podstawie zmian liczby jodowej i epoksydowej w funkcji badanego parametru. Wielkością pomocniczą było stężenie nadtlenu diwodoru w poreakcyjnej warstwie wodnej.

12.4.1. Wpływ ilości katalizatora na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym

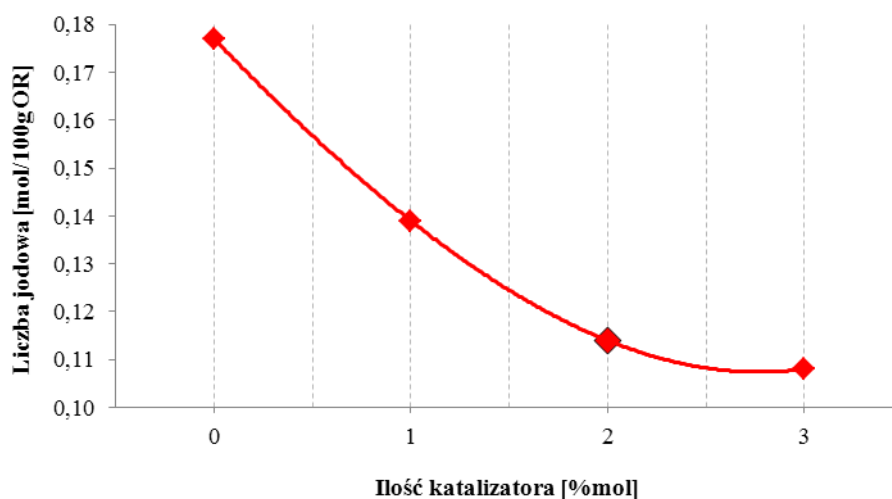
Badania wpływu ilości katalizatora prowadzono w następujących warunkach: temperatura 60°C, stosunek molowy H_2O_2/OR 9,5:1 mol/mol, stosunek molowy KO/OR 1,12:1 mol/mol, szybkość mieszania 700 obr/min, czas reakcji 2,5 h. Syntezy wykonano bez katalizatora oraz w obecności 1,0, 2,0 i 3,0% mol katalizatora (H_2SO_4) w odniesieniu do środka epoksydującego, czyli sumy nadtlenu diwodoru i kwasu octowego. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 11 oraz na rysunkach 22 i 23.

Z wyników przedstawionych na rys. 22 i 23 oraz 10 i 11 widać, że podobnie jak w przypadku nadkwasu mrówkowego proces przebiega najkorzystniej w obecności 2% mol kwasu siarkowego(VI) w stosunku do środka epoksydującego. Wynika to z wysokiej wartości LE przy jednocześnie jednej z najniższych wartości liczb jodowych. Zwiększanie ilości katalizatora w zakresie 0÷2% mol powoduje obniżanie wartości LJ, przy jednoczesnym wzroście wartości LE, co świadczy o korzystnym przebiegu reakcji. Po podwyższeniu stężenia katalizatora do 3% mol wartość LE ulega obniżeniu, co jest spowodowane ubocznie

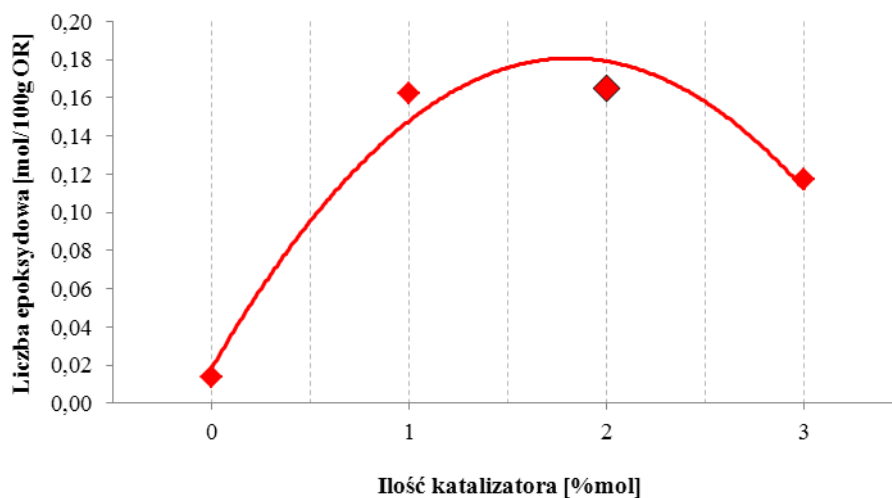
przebiegającymi reakcjami hydrolizy i acetylowania. Nieznacznie obniża się natomiast LJ, potwierdzając niewielki ubytek wiązań nienasyconych.

Tabela 11. Wpływ ilości katalizatora na epoksydowanie OR nadkwasem octowym

Katalizator (H ₂ SO ₄)	PARAMETRY SYNTEZY						WYNIKI OZNACZEŃ		
względem H ₂ O ₂ + KO	Temp.	OR	H ₂ O ₂	KO	Szybkość mieszania	Czas reakcji	LJ	LE	c _{H2O2}
[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
0	60	1,0	9,5	1,12	700	2,5	0,177	0,014	1,016
1	60	1,0	9,5	1,12	700	2,5	0,139	0,162	0,701
2	60	1,0	9,5	1,12	700	2,5	0,114	0,165	0,529
3	60	1,0	9,5	1,12	700	2,5	0,108	0,117	0,367



Rys. 22. Wpływ ilości katalizatora (H₂SO₄) na wartości liczby jodowej EOR



Rys. 23. Wpływ ilości katalizatora (H₂SO₄) na wartości liczby epoksydowej EOR

12.4.2. Wpływ temperatury na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym

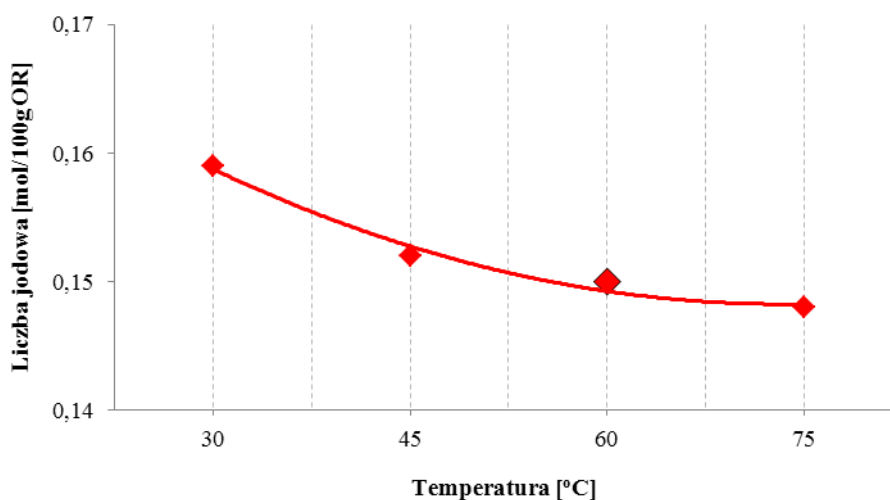
Badania wpływu temperatury przeprowadzono w następujących warunkach: ilość katalizatora w stosunku do sumy $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KO}$ 2,0% mol, stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ 4,7:1 mol/mol, stosunek molowy KO/OR 1,55:1 mol/mol, szybkość mieszania 700 obr/min, czas reakcji 4,0 h.

Syntezy prowadzono w temperaturach: 30, 45, 60, 75°C. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 12 oraz na rysunkach 24 i 25.

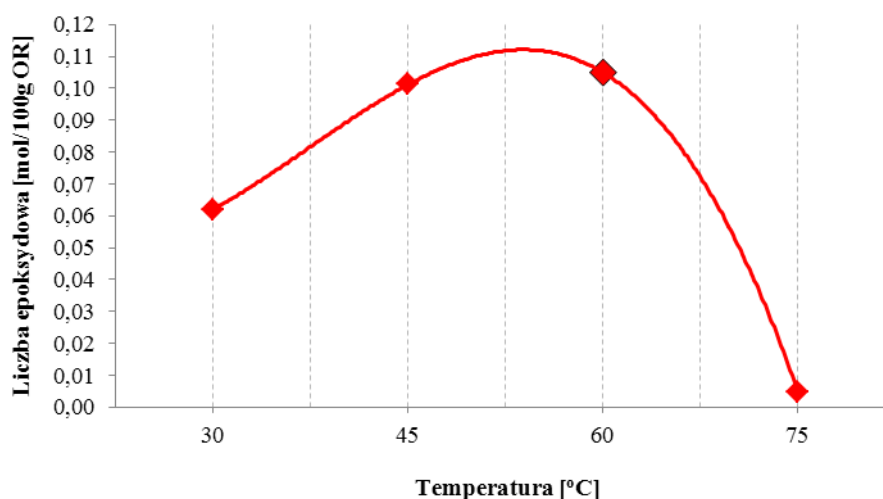
Na podstawie wyników oznaczeń LJ i LE stwierdzono, że temperatura 60°C jest najkorzystniejsza w tych warunkach epoksydowania. Podwyższanie temperatury w zakresie od pokojowej do 60°C obniża liczbę jodową. W temperaturze 60°C uzyskuje się jedną z najniższych LJ w tej serii doświadczeń. Podwyższanie temperatury do 75°C obniża jeszcze nieco liczbę jodową do najniższej wartości 0,15 mol/100g OR, ale nie są to zmiany znaczące w porównaniu z wartością w temperaturze 60°C. LE zachowuje najwyższą, praktycznie stałą wartość w zakresie 45÷60°C. Powyżej 60°C gwałtownie maleją jednak wartości LE. W tym zakresie temperatur utworzone grupy epoksydowe ulegają hydrolizie z utworzeniem glikoli oraz acetylowaniu, powstającym ubocznie kwasem octowym. Najkorzystniejsza temperatura epoksydowania nadkwasem octowym wynosi więc 60°C.

Tabela 12. Wpływ temperatury na epoksydowanie OR nadkwasem octowym

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
Temp.	Seria	H_2SO_4	OR	H_2O_2	KO	Szybkość mieszania	Czas reakcji	LJ	LE	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$
[°C]		[%mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
30	I	2	1,0	4,7	1,55	700	4	0,159	0,062	1,056
45	I	2	1,0	4,7	1,55	700	4	0,152	0,101	0,142
60	I	2	1,0	4,7	1,55	700	4	0,150	0,105	0,000
75	I	2	1,0	4,7	1,55	700	4	0,148	0,005	0,000



Rys. 24. Wpływ temperatury na wartości liczby jodowej EOR



Rys. 25. Wpływ temperatury na wartości liczby epoksydowej EOR

12.4.3. Wpływ stosunku molowego nadtlenu dwuwodoru do oleju rzepakowego na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym

Badania wpływu stosunku molowego nadtlenu dwuwodoru do oleju rzepakowego przeprowadzono w następujących warunkach: ilość katalizatora w stosunku do sumy $H_2O_2 + KO$ 2,0% mol, temperatura 60°C, stosunek molowy KO/OR 1,55:1 mol/mol, szybkość mieszania 700 obr/min, czas reakcji 4,0 h.

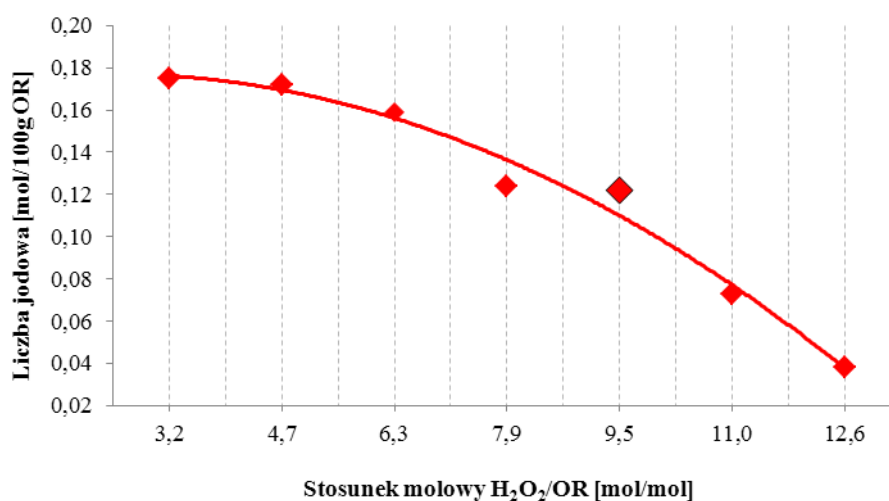
Doświadczenia wykonywano przy stosunkach molowych $H_2O_2/OR = 3,2:1; 4,7:1; 6,3:1; 7,9:1; 9,5:1; 11,0:1; 12,6:1$ mol/mol. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 13 oraz na rysunkach 26 i 27.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że najkorzystniejsze stosunki molowe H_2O_2/OR występują przy znacznym nadmiarze H_2O_2 , tj. przy 9,5:1 mol/mol. Podczas zwiększania stosunku molowego liczba jodowa maleje i przy stosunku $H_2O_2/OR = 9,5:1$

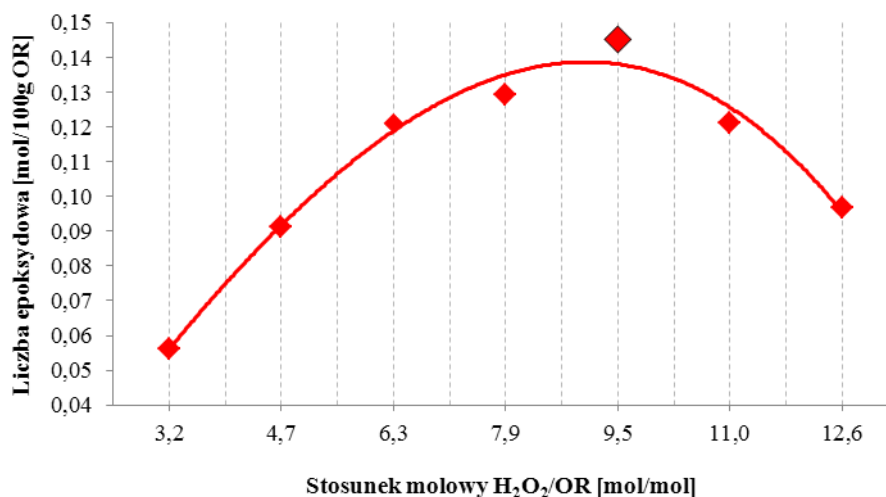
uzyskuje jedną z najniższych wartości. Wartość liczby epoksydowej wzrasta podczas zwiększania stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ do 9,5:1. Przy tym stosunku uzyskuje się najwyższą liczbę epoksydową. Maleje ona przy dalszym zwiększaniu stosunku molowego. Badania te wskazują, że podczas zwiększania stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju maleje liczba wiązań nienasyconych w produkcie w sposób prawie liniowy. Po przekroczeniu stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 9,5:1$ nadal zmniejsza się liczba wiązań nienasyconych, ale intensywniej zmniejsza się również liczba ugrupowań epoksydowych. Wynika to z zachodzących ubocznie następczych reakcji hydrolizy i acylowania. W każdym z doświadczeń tej serii występuje pełne przereagowanie nadtlenu diwodoru.

Tabela 13. Wpływ stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju rzepakowego na epoksydowanie OR nadkwasem octowym

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$	Seria	H_2SO_4	Temp.	OR	KO	Szybkość mieszania	Czas reakcji	LJ	LE	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$
[mol/mol]		[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
3,2	I	2,0	60	1,0	1,55	700	4,0	0,175	0,056	0,000
4,7	I	2,0	60	1,0	1,55	700	4,0	0,172	0,091	0,000
6,3	I	2,0	60	1,0	1,55	700	4,0	0,159	0,121	0,000
7,9	I	2,0	60	1,0	1,55	700	4,0	0,124	0,129	0,000
9,5	I	2,0	60	1,0	1,55	700	4,0	0,122	0,145	0,000
11,0	I	2,0	60	1,0	1,55	700	4,0	0,073	0,121	0,000
12,6	I	2,0	60	1,0	1,55	700	4,0	0,038	0,097	0,000



Rys. 26. Wpływ stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju rzepakowego na wartości liczby jodowej EOR



Rys. 27. Wpływ stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju rzepakowego na wartości liczby epoksydowej EOR

12.4.4. Wpływ stosunku molowego kwasu octowego do oleju rzepakowego na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym

Badania wpływu stosunku molowego kwasu octowego do oleju rzepakowego przeprowadzono w dwóch seriach. Badania w każdej serii różniły się stosunkiem molowym H_2O_2/OR i wykonano je w następujących warunkach:

	<u>seria I</u>	<u>seria II</u>
ilość katalizatora w stosunku do sumy $H_2O_2 + KO$	2,0% mol	2,0% mol
temperatura	60°C	60°C
stosunek molowy H_2O_2/OR	9,5:1 mol/mol	7,9:1 mol/mol
szybkość mieszania	700 obr/min	700 obr/min
czas reakcji	4,0 h	4,0 h

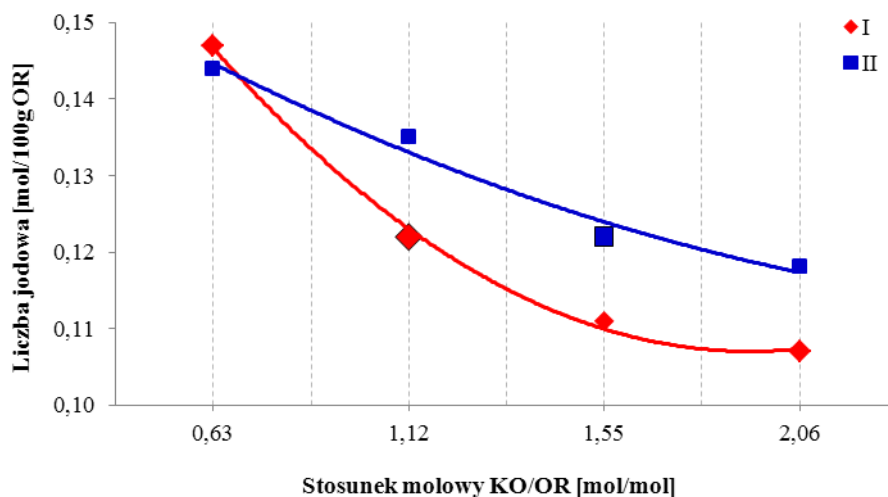
W każdej serii ustalono stosunki molowe KO/OR na następujących poziomach: 0,63:1; 1,12:1; 1,55:1; 2,06:1 mol/mol. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 14 oraz na rysunkach 28 i 29.

Najkorzystniejszy stosunek molowy kwasu octowego do oleju rzepakowego stwierdzono w serii I, realizowanej przy większym nadmiarze nadtlenu diwodoru do OR ($H_2O_2/OR = 9,5:1$ mol/mol) w porównaniu z serią II. Stosunek ten wynosił $KO/OR = 1,12:1$ mol/mol. W serii II, wykonanej przy niższym stosunku $H_2O_2/OR = 7,9:1$ mol/mol, korzystny stosunek molowy KO/OR wynosił 1,55:1 mol/mol. Wprawdzie przy wyższych wartościach stosunku molowego KO/OR uzyskuje się dalsze obniżenie LJ, ale jednocześnie obniżają się LE. Uzyskuje się więc większe przereagowanie wiązań nienasyconych oleju ale jednocześnie powstające grupy

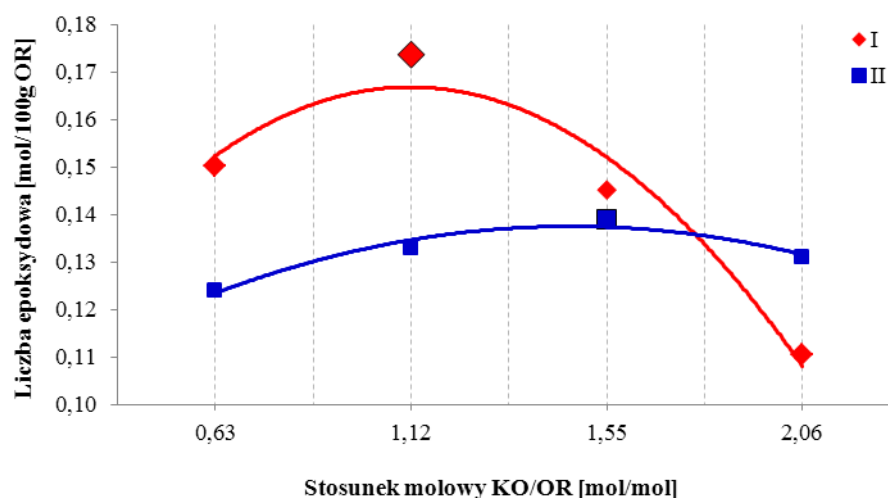
epoksydowe oleju ulegają następczym reakcjom uwodnienia i acylowania. Liczby epoksydowe w serii II przybierają znacznie niższe wartości w porównaniu z serią I. Prawidłowość ta znajduje również potwierdzenie w wartościach liczb jodowych. W większości wypadków liczby jodowe w serii II są wyższe niż w serii I. Niższy stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 7,9:1$ mol/mol jest zatem korzystniejszy, przy ustalonych pozostałych warunkach procesu.

Tabela 14. Wpływ stosunku molowego kwasu octowego do oleju rzepakowego na epoksydowanie OR nadkwasem octowym

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
KO/OR	Seria	H_2SO_4	Temp.	OR	H_2O_2	Szybkość mieszania	Czas reakcji	LJ	LE	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$
[mol/mol]		[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
0,63	I	2,0	60	1,0	9,5	700	4,0	0,147	0,150	0,000
	II	2,0	60	1,0	7,9	700	4,0	0,144	0,124	0,000
1,12	I	2,0	60	1,0	9,5	700	4,0	0,122	0,174	0,000
	II	2,0	60	1,0	7,9	700	4,0	0,135	0,133	0,000
1,55	I	2,0	60	1,0	9,5	700	4,0	0,111	0,145	0,000
	II	2,0	60	1,0	7,9	700	4,0	0,122	0,139	0,000
2,06	I	2,0	60	1,0	9,5	700	4,0	0,107	0,110	0,119
	II	2,0	60	1,0	7,9	700	4,0	0,118	0,131	0,124



Rys. 28. Wpływ stosunku molowego kwasu octowego do oleju rzepakowego na wartości liczby jodowej EOR; ◆ – seria I – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 9,5:1$ mol/mol, ■ – seria II – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 7,9:1$ mol/mol



Rys. 29. Wpływ stosunku molowego kwasu octowego do oleju rzepakowego na wartości liczby epoksydowej EOR; $\blacklozenge$ – seria I – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 9,5:1$ mol/mol, $\blacksquare$ – seria II – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 7,9:1$ mol/mol

12.4.5. Wpływ szybkości mieszania na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym

Badania wpływu szybkości mieszania przeprowadzono w dwóch seriach różniących się wartościami stosunków molowych $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ i KO/OR . Wykonano je w następujących warunkach:

	<u>seria I</u>	<u>seria II</u>
ilość katalizatora w stosunku do sumy $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KO}$	2,0% mol	2,0% mol
temperatura	60°C	60°C
stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$	9,5:1 mol/mol	7,9:1 mol/mol
stosunek molowy KO/OR	1,12:1 mol/mol	1,55:1 mol/mol
czas reakcji	4,0 h	4,0 h

Szybkość mieszania zmieniano, ustalając w kolejnych doświadczeniach obroty mieszadła: 100, 300, 500, 700, 900, 1100, 1500 obr/min.

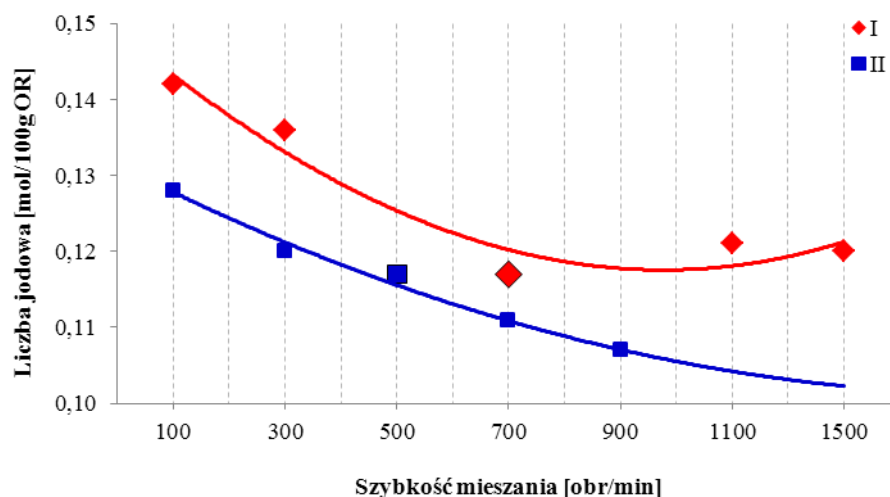
Najwyższe liczby epoksydowe uzyskano w serii I (rys. 31, tabela 15). Pomimo stosunkowo niewielkich różnic wartości liczb epoksydowych przy różnych szybkościach mieszania w tej serii badań za korzystne uznano 700 obr/min. Występuje bowiem wówczas niska wartość liczby jodowej (0,117 mol/100g OR) (rys. 30, tabela 15). Wartość ta nie ulega zmianie przy dalszej intensyfikacji mieszania. Zmiany wartości liczb epoksydowych spowodowane zmianami intensywności mieszania są znacznie większe w serii II. Maksimum występuje tu przy intensywności mieszania 500 obr/min. Liczba jodowa nie osiąga wówczas minimum

wartości ale jest jedną z najniższych. Realizacja doświadczeń w warunkach serii II (niższa niż w serii I LJ i LE) wskazuje jako optymalną intensywność mieszania 500 obr/min. Zbyt intensywne mieszanie (powyżej 700 obr/min) nie jest więc wskazane w otrzymywaniu epoksydowanego oleju rzepakowego o wysokich zawartościach grup epoksydowych. Przy silnym zemulgowaniu intensyfikują się reakcje uwodnienia i estryfikacji grup oksiranowych. W stosowanym układzie parametrów procesu niezależnie od intensywności mieszania występuje pełne przereagowanie nadtlenu diwodoru.

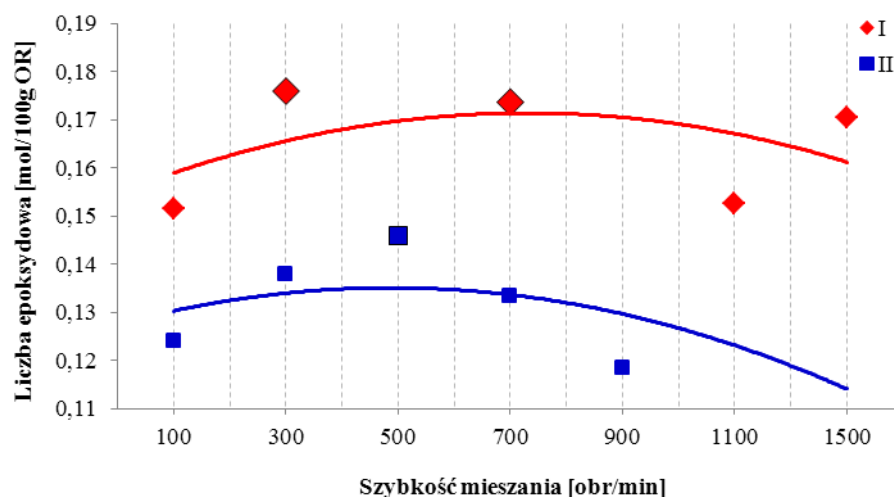
Tabela 15. Wpływ szybkości mieszania na epoksydowanie OR nadkwasem octowym

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
Szybkość mieszania	Seria	H ₂ SO ₄	Temp.	OR	H ₂ O ₂	KO	Czas reakcji	LJ	LE	C _{H2O2}
[obr/min]		[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[mol]	[h]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
100	I	2,0	60	1,0	9,5	1,12	4,0	0,142	0,152	0,000
	II	2,0	60	1,0	7,9	1,55	4,0	0,128	0,124	0,000
300	I	2,0	60	1,0	9,5	1,12	4,0	0,136	0,176	0,000
	II	2,0	60	1,0	7,9	1,55	4,0	0,120	0,138	0,000
500	I	nie wykonywano syntezy w tych warunkach								
	II	2,0	60	1,0	7,9	1,55	4,0	0,117	0,146	0,000
700	I	2,0	60	1,0	9,5	1,12	4,0	0,117	0,174	0,000
	II	2,0	60	1,0	7,9	1,55	4,0	0,111	0,133	0,000
900	I	nie wykonywano syntezy w tych warunkach								
	II	2,0	60	1,0	7,9	1,55	4,0	0,107	0,119	0,000
1100	I	2,0	60	1,0	9,5	1,12	4,0	0,121	0,153	0,000
	II	nie wykonywano syntezy w tych warunkach								
1500	I	2,0	60	1,0	9,5	1,12	4,0	0,120	0,171	0,000
	II	nie wykonywano syntezy w tych warunkach								

Z porównania wyników epoksydowania w warunkach serii I i II wynika, że wyższe wartości LE uzyskuje się w serii I, a więc przy wyższym stosunku molowym H₂O₂/OR i niższym KO/OR. Wartości LJ pozostają zbliżone w serii I i II. Korzystne jest zatem stosowanie mieszania w zakresie 500÷700 obr/min.



Rys. 30. Wpływ szybkości mieszania na wartości liczby jodowej EOR; $\blacklozenge$ – seria I – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 9,5:1$ mol/mol, $\text{KO}/\text{OR} = 1,12:1$ mol/mol, $\blacksquare$ – seria II – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 7,9:1$ mol/mol, $\text{KO}/\text{OR} = 1,55:1$ mol/mol,



Rys. 31. Wpływ szybkości mieszania na wartości liczby epoksydowej EOR; $\blacklozenge$ – seria I – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 9,5:1$ mol/mol, $\text{KO}/\text{OR} = 1,12:1$ mol/mol, $\blacksquare$ – seria II – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 7,9:1$ mol/mol, $\text{KO}/\text{OR} = 1,55:1$ mol/mol,

12.4.6. Wpływ czasu reakcji na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym

Badania wpływu czasu reakcji przeprowadzono w trzech seriach, w których obok czasu zmieniano stosunki molowe $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ i KO/OR oraz szybkość mieszania. Zastosowano następujące parametry procesowe:

	<u>seria I</u>	<u>seria II</u>	<u>seria III</u>
ilość katalizatora w stosunku do sumy $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KO}$	2,0% mol	2,0% mol	2,0% mol

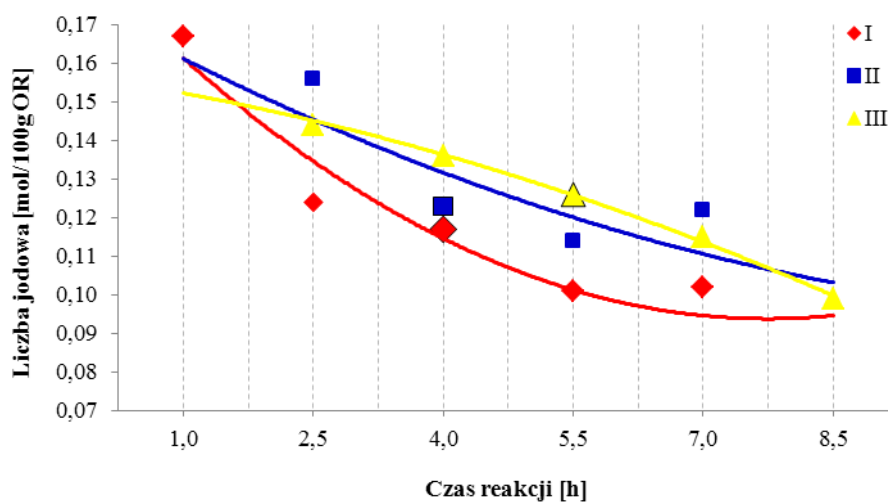
temperatura	60°C	60°C	60°C
stosunek molowy H ₂ O ₂ /OR	9,5:1 mol/mol	7,9:1 mol/mol	9,5:1 mol/mol
stosunek molowy KO/OR	1,12:1 mol/mol	1,55:1 mol/mol	1,12:1 mol/mol
szybkość mieszania	700 obr/min	500 obr/min	300 obr/min

Oznaczenia LJ, LE i stężenia nadtlenu diwodoru wykonano po czasie reakcji 1,0; 2,5; 4,0; 5,5; 7,0; 8,5 h. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 16 oraz na rysunkach 32 i 33.

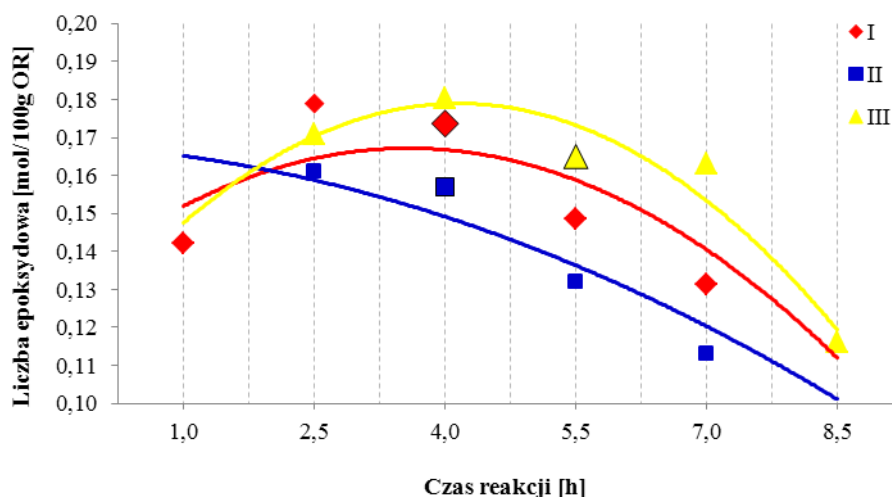
Parametry serii III różnią się od parametrów serii I tylko niższą szybkością mieszania. Powoduje to, że maksymalne liczby epoksydowe uzyskuje się po dłuższym czasie. O wolniejszym przebiegu epoksydowania świadczą również wyższe liczby jodowe w procesie z mniej intensywnym mieszaniem. Tendencja zmian LJ i LE w funkcji czasu dla parametrów serii I i III jest taka sama, dokonuje się jednak na innych poziomach wartości. Czas 4 h jest najkrótszym aby można było uzyskać najwyższe wartości liczb epoksydowych i jedne z najniższych liczb jodowych. Wykonane badania wskazują, że szybkość mieszania 700 obr/min jest korzystniejsza niż 300 obr/min, przy identycznych pozostałych parametrach. Ten przebieg zmian LJ i LE zostaje zachowany w serii II. Dla parametrów serii II czasy reakcji zmieniano identycznie jak w dwóch poprzednich seriach, ale wyższy był stosunek molowy kwasu octowego do oleju i nieco niższy nadtlenu diwodoru do oleju oraz pośrednia pomiędzy seriami I i III intensywność mieszania. Parametry technologiczne realizacji doświadczeń serii II są mniej korzystne jeśli chodzi o wartości LJ i LE zarówno w porównaniu z warunkami wykonania serii I jak i III.

Tabela 16. Wpływ czasu reakcji na epoksydowanie OR nadkwasem octowym

PARAMETRY SYNTEZY								WYNIKI OZNACZEŃ		
Czas reakcji	Seria	H ₂ SO ₄	Temp.	OR	H ₂ O ₂	KM	Szybkość mieszania	LJ	LE	C _{H2O2}
[h]		[%mol]	[°C]	[mol]	[mol]	[mol]	[obr/min]	[mol/100g OR]	[mol/100g OR]	[%wag.]
1,0	I	2,0	60	1,0	9,5	1,12	700	0,167	0,142	0,000
	II									
	III									
2,5	I	2,0	60	1,0	9,5	1,12	700	0,124	0,179	0,000
	II	2,0	60	1,0	7,9	1,55	500	0,156	0,161	0,000
	III	2,0	60	1,0	9,5	1,12	300	0,144	0,171	0,000
4,0	I	2,0	60	1,0	9,5	1,12	700	0,117	0,174	0,000
	II	2,0	60	1,0	7,9	1,55	500	0,123	0,157	0,000
	III	2,0	60	1,0	9,5	1,12	300	0,136	0,180	0,000
5,5	I	2,0	60	1,0	9,5	1,12	700	0,101	0,148	0,000
	II	2,0	60	1,0	7,9	1,55	500	0,114	0,132	0,000
	III	2,0	60	1,0	9,5	1,12	300	0,126	0,165	0,000
7,0	I	2,0	60	1,0	9,5	1,12	700	0,102	0,131	0,000
	II	2,0	60	1,0	7,9	1,55	500	0,122	0,113	0,000
	III	2,0	60	1,0	9,5	1,12	300	0,115	0,163	0,000
8,5	I									
	II									
	III	2,0	60	1,0	9,5	1,12	300	0,099	0,116	0,000



Rys. 32. Wpływ czasu reakcji na wartości liczby jodowej EOR; ♦ – seria I – stosunek molowy H₂O₂/OR = 9,5:1 mol/mol, KO/OR = 1,12:1 mol/mol, ■ – seria II – stosunek molowy H₂O₂/OR = 7,9:1 mol/mol, KO/OR = 1,55:1 mol/mol, ▲ – seria III – stosunek molowy H₂O₂/OR = 9,5:1 mol/mol, KO/OR = 1,12:1 mol/mol



Rys. 33. Wpływ czasu reakcji na wartości liczby epoksydowej EOR; $\blacklozenge$ – seria I – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 9,5:1$ mol/mol, $\text{KO}/\text{OR} = 1,12:1$ mol/mol, $\blacksquare$ – seria II – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 7,9:1$ mol/mol, $\text{KO}/\text{OR} = 1,55:1$ mol/mol, $\blacktriangle$ – seria III – stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 9,5:1$ mol/mol, $\text{KO}/\text{OR} = 1,12:1$ mol/mol

12.4.7. Wnioski z badania wpływu parametrów technologicznych na przebieg epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym

Z analizy przeprowadzonych badań wynika, że najkorzystniejsze parametry epoksydowania oleju rzepakowego za pomocą nadkwasu octowego są następujące: ilość katalizatora – 2% mol w stosunku do środka epoksydującego ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KO}$), temperatura 60°C , stosunek molowy nadtlenku diwodoru do oleju – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 9,5:1$, stosunek molowy kwasu octowego do oleju – $\text{KO}/\text{OR} = 1,12:1$, szybkość mieszania – $500\div 700$ obr/min, czas reakcji – 4h. W warunkach tych następuje pełne przereagowanie nadtlenku diwodoru. Liczba epoksydowa uzyskuje stosunkowo wysoką wartość 0,174 mol/100g OR, a liczba jodowa osiąga jedną z najniższych wartości 0,117 mol/100g OR.

12.5. Wnioski z badań wstępnych

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że proces epoksydowania oleju rzepakowego przebiega najszybciej pod wpływem nadkwasu mrówkowego, co wynika z wyższej reaktywności kwasu mrówkowego, spowodowanej wyższą kwasowością, pK_a kwasu mrówkowego wynosi 3,75, podczas gdy octowego 4,75. Parametry procesowe pozwalające uzyskać najwyższe liczby epoksydowe i najniższe liczby jodowe w tym przypadku są następujące: ilość katalizatora – 2% mol w stosunku do środka epoksydującego ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KM}$), temperatura 60°C , stosunki molowe reagentów – $\text{OR}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KM} = 1:11,0:1,55$ mol/mol,

szybkość mieszania – 500 obr/min, czas reakcji – 4 h. W warunkach tych następuje pełne przereagowanie nadtlenu diwodoru. Liczba epoksydowa uzyskuje stosunkowo wysoką wartość 0,261 mol/100g OR, a liczba jodowa osiąga jedną z najniższych wartości 0,082 mol/100g OR.

Praca z nadkwasem mrówkowym „in situ” stwarza duże niebezpieczeństwo przegrzania i wybuchu, dlatego zrezygnowano z badań nad optymalizacją parametrów technologicznych procesu epoksydowania oleju rzepakowego tym nadkwasem. Podczas dozowania nadtlenu diwodoru występują okresy indukcji, podczas których pozornie nic się nie dzieje w środowisku reakcji po czym gwałtownie wzrasta temperatura, powodując intensywne wrzenie, grożące wyrzuceniem zawartości reaktora. Nie zapobiega temu nawet chłodzenie w łaźni o temperaturze -40°C.

Proces prowadzony nadkwasem octowym „in situ” daje niższe wartości liczby epoksydowej – 0,174 mol/100g OR i nieco wyższe liczby jodowej – 0,117 mol/100g OR. W procesie uzyskuje się również pełne przereagowanie nadtlenu diwodoru. Osiąga się to po zastosowaniu następujących parametrów procesowych: ilość katalizatora – 2% mol w stosunku do środka epoksydującego ($H_2O_2 + KO$), temperatura 60°C, stosunki molowe reagentów – $OR/H_2O_2/KO = 1:9,5:1,12$ mol/mol, szybkość mieszania – 500 obr/min, czas reakcji – 4 h.

Nadkwas octowy zapewnia większe bezpieczeństwo pracy w porównaniu z nadkwasem mrówkowym – otrzymywanymi „in situ”. To zadecydowało o zastosowaniu go do badań nad optymalizacją parametrów technologicznych epoksydowania oleju rzepakowego.

Badania wstępne umożliwiły określenie najistotniejszych parametrów, wpływających na badany proces, dały orientację o zakresie ich zmian. Wykazały, że zmiany ilości katalizatora w zakresie 1,5÷2,5% mol w stosunku do sumy nadtlenu diwodoru i kwasu octowego oraz szybkości mieszania wyrażone obrotami mieszadła w zakresie 500÷700 obr/min nie mają znaczącego wpływu na przebieg procesu. Pozostałe parametry jak temperatura, stosunki molowe reagentów i czas reakcji bardziej znacząco wpływają na przebieg badanego procesu.

13. Optymalizacja parametrów technologicznych procesu epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym otrzymywanym „in situ”

Przeprowadzono optymalizację procesu epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym „in situ”. Z badań wstępnych wynika, że na przebieg procesu w największym stopniu wpływają następujące parametry:

- temperatura,
- stosunek molowy nadtlenu diwodoru do oleju rzepakowego,
- stosunek molowy kwasu octowego do oleju rzepakowego,
- czas reakcji.

Badania wstępne wykazały możliwość zmian warunków technologicznych, prowadzących do uzyskania jak najniższych liczb jodowych i wysokich liczb epoksydowych. W sposób pośredni przekłada się to na otrzymanie wysokich konwersji oleju rzepakowego i nadtlenu diwodoru, wydajności epoksydowanego oleju i selektywności przemian do związków epoksydowych. Istotne jest również określenie zakresu parametrów, w których proces przebiega mniej efektywnie. W celu określenia najkorzystniejszych parametrów przebiegu procesu, a następnie wpływu zmian parametrów na przebieg tegoż procesu zastosowano statystyczne metody planowania doświadczeń (106). Metody te pozwalają uzyskać pełny obraz badanego procesu, przy wykonaniu najmniejszej, niezbędnej ilości doświadczeń.

Stosowanie metod statystycznych planowania doświadczeń jest celowe ze względu na dużą liczbę czynników niezależnych, które jednocześnie wpływają na proces. Tradycyjnie stosowane metody badań – przydatne w badaniach wstępnych, nie dają pełnej informacji, gdyż polegają na badaniu jednego z parametrów przy dowolnie ustalonej wartości pozostałych. Stosowanie takiej metody do liczby czynników większej niż dwa, nie daje poglądu o przebiegu badanych zależności w wielowymiarowej przestrzeni czynnikowej. Poszukiwanie bezwzględnego maksimum wymaga większej liczby doświadczeń, a więc również stwarza większe trudności. Badania takie polegają na wykonaniu doświadczeń przy wszystkich możliwych skojarzeniach danej liczby czynników niezależnych. Tak więc z praktycznego i ekonomicznego punktu widzenia stosowanie tradycyjnych metod jest ograniczone.

Zastosowanie metod planowania eksperymentu, połączone z analizą statystyczną i logiczną zależności przyczynowo-skutkowych, charakteryzujących badany proces, jest efektywną drogą poznania procesów uzależnionych od dużej ilości parametrów.

13.1. Dobór parametrów procesu epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym

Wyniki badań wstępnych pozwoliły zawęzić i wyznaczyć zakresy zmian parametrów w badaniach optymalizacyjnych, przy jednoczesnym uwzględnieniu możliwości realizacji doświadczeń.

Z badań wstępnych wynika, że proces najdogodniej jest prowadzić nadkwasem octowym, otrzymywanym „in situ” w reakcji 30-proc. nadtlenku diwodoru i kwasu octowego. Wyższe stężenia nadtlenku diwodoru powodują polimeryzację powstających w procesie epoksydów, niejednokrotnie przebiegającą gwałtownie. Nadkwas octowy „in situ” stwarza znacznie większe bezpieczeństwo pracy w porównaniu z nadkwasem mrówkowym, przy jednocześnie zadowalających wynikach.

Na podstawie badań wstępnych ustalono, że w badaniach optymalizacyjnych można zastosować stałą ilość katalizatora 2,0% mol w stosunku do środka epoksydującego ($H_2O_2 + KO$) oraz stałą szybkość wyrażoną obrotami mieszadła – 500 obr/min. Wartości te zostały wybrane w oparciu o najkorzystniejsze wartości liczb epoksydowych i jodowych, a także stężenia H_2O_2 w produkcie.

Dolne i górne zakresy zmian parametrów poddawanych optymalizacji zostały ustalone po uwzględnieniu uzyskanych wartości liczb jodowych i epoksydowych, podczas przeprowadzonych wcześniej wyrzykowych badań wpływu parametrów, a w niektórych wypadkach także po analizie danych literaturowych.

13.2. Matematyczny opis procesu epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym

Badania doświadczalne epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym przeprowadzono według planu rotacyjno-uniformalnego. W planie tym, dla liczby czynników niezależnych $k = 4$ i przy zastosowaniu planu czynnikowego kompletnego w jądrze planu typu 2^k , liczba doświadczeń w jądrze planu wynosi 16, 7 doświadczeń w centrum planu, 8 doświadczeń w punktach gwiazdnych planu. Całkowita liczba doświadczeń wynosi więc 31.

Plan rotacyjno-uniformalny pomimo niższej efektywności, jest uznawany za bardziej informatywny w porównaniu do szeroko stosowanego planu ortogonalnego, ze względu na stałą wariancję niedokładności pomiarów, która zmienia się dla planu ortogonalnego. W przypadku planu ortogonalnego, w celu obliczenia wariancji niedokładności pomiarów konieczne jest wykonanie dodatkowych doświadczeń, podczas gdy w planie rotacyjnym

wariancja jest szacowana na podstawie doświadczeń w centrum planu. Niższa efektywność, w praktyce jest więc nieistotna.

W tabeli 17 przedstawiono przedziały zmian parametrów wejściowych (czynniki niezależnych), wpływających na proces epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym. Wartości tych zmiennych podano w postaci naturalnej i zakodowanej dla wszystkich poziomów, wynikających z planu doświadczeń. Wartość ramienia gwiazdowego wynosi $\alpha = \pm 2$.

Tabela 17. Czynniki niezależne (parametry) i przedziały ich zmian na poszczególnych poziomach

Poziom	Czynnik zakodowany	Temperatura	Stosunek molowy H_2O_2/OR	Stosunek molowy KO/OR	Czas reakcji
		[°C]	[mol/mol]	[mol/mol]	[h]
	x_i	X_1	X_2	X_3	X_4
Gwiazdowy niższy	-2	35,0	4,7	0,630	2,0
Niższy	-1	42,5	6,3	0,945	3,0
Podstawowy	0	50,0	7,9	1,260	4,0
Wyższy	1	57,5	9,5	1,575	5,0
Gwiazdowy wyższy	2	65,0	11,1	1,890	6,0

x_i - czynniki niezależne w postaci zakodowanej

$X_1 \div X_4$ - czynniki niezależne w postaci naturalnej

Jako funkcje odpowiedzi charakteryzujące proces epoksydowania przyjęto:

Y_1 – liczba jodowa epoksydowanego oleju rzepakowego [mol/100g OR]

Y_2 – liczba epoksydowa epoksydowanego oleju rzepakowego [mol/100g OR]

Y_3 – konwersja OR [%mol]

Y_4 – wydajność EOR [%mol]

Y_5 – selektywność EOR [%mol]

Przedstawiono je w postaci wielomianu drugiego stopnia.

Do planowania doświadczeń i obliczeń statystycznych zastosowano program komputerowy Cadex® Esdet 2.2 (107), a do graficznej prezentacji powierzchni odpowiedzi (powyższych funkcji) program Surfer® (108). Program Cadex umożliwiał bezpośrednie przejście od wartości kodowanych do rzeczywistych. Doświadczenia zrealizowano w oparciu o macierz planowania przedstawioną w tabeli 18. W macierzy planowania pominięto wartości kodowane czynników badanych, bowiem można je łatwo ustalić zestawiając z tabelą 17 i zastosowano bezpośrednio wartości rzeczywiste. W kolumnach ($Y_1 \div Y_5$) podano doświadczalne wartości funkcji odpowiedzi, uzyskane w poszczególnych układach planu.

Tabela 18. Macierz planowania doświadczeń i wyniki uzyskane eksperymentalnie

Lp.	X ₁ [°C]	X ₂ H ₂ O ₂ /OR [mol/mol]	X ₃ KO/OR [mol/mol]	X ₄ [h]	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅
1	42,5	6,3	0,945	3,0	0,1606	0,1002	48,85	31,92	65,34
2	57,5	6,3	0,945	3,0	0,1611	0,1301	48,69	41,42	85,06
3	42,5	9,5	0,945	3,0	0,1647	0,1237	47,56	39,38	82,80
4	57,5	9,5	0,945	3,0	0,1509	0,1621	51,96	51,64	99,38
5	42,5	6,3	1,575	3,0	0,1845	0,1119	41,23	35,63	86,42
6	57,5	6,3	1,575	3,0	0,1738	0,1401	44,64	44,61	99,92
7	42,5	9,5	1,575	3,0	0,1781	0,1355	43,27	43,14	99,71
8	57,5	9,5	1,575	3,0	0,1429	0,1711	54,50	54,50	99,99
9	42,5	6,3	0,945	5,0	0,1946	0,1092	38,04	34,79	91,46
10	57,5	6,3	0,945	5,0	0,1785	0,1351	43,15	43,03	99,72
11	42,5	9,5	0,945	5,0	0,1832	0,1305	41,67	41,57	99,77
12	57,5	9,5	0,945	5,0	0,1570	0,1569	50,01	49,97	99,91
13	42,5	6,3	1,575	5,0	0,1760	0,1341	43,96	42,69	97,12
14	57,5	6,3	1,575	5,0	0,1624	0,1513	48,27	48,17	99,79
15	42,5	9,5	1,575	5,0	0,1553	0,1495	50,55	47,61	94,17
16	57,5	9,5	1,575	5,0	0,1241	0,1832	60,48	58,35	96,48
17	35	7,9	1,260	4,0	0,1825	0,1099	41,87	34,99	83,58
18	65	7,9	1,260	4,0	0,1525	0,1566	51,42	49,89	97,02
19	50	4,7	1,260	4,0	0,1851	0,1165	41,06	37,10	90,35
20	50	11,1	1,260	4,0	0,1458	0,1675	53,55	53,34	99,60
21	50	7,9	0,630	4,0	0,1865	0,1167	40,61	37,17	91,53
22	50	7,9	1,890	4,0	0,1567	0,1481	50,11	47,15	94,10
23	50	7,9	1,260	2,0	0,1677	0,1281	46,60	40,80	87,55
24	50	7,9	1,260	6,0	0,1569	0,1569	50,03	49,97	99,89
25	50	7,9	1,260	4,0	0,1637	0,1461	47,86	46,53	97,21
26	50	7,9	1,260	4,0	0,1679	0,1458	46,54	46,44	99,79
27	50	7,9	1,260	4,0	0,1695	0,1434	46,02	45,66	99,21
28	50	7,9	1,260	4,0	0,1672	0,1435	46,76	45,71	97,75
29	50	7,9	1,260	4,0	0,1677	0,1462	46,59	46,57	99,95
30	50	7,9	1,260	4,0	0,1639	0,1428	47,79	45,49	95,20
31	50	7,9	1,260	4,0	0,1640	0,1410	47,78	44,89	93,95

13.3. Analiza statystyczna wyników

Wpływ badanych czynników niezależnych ($x_1 \div x_4$) na wartość funkcji odpowiedzi ($Y_1 \div Y_5$) w procesie epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym przedstawiono w postaci równania regresji, w formie wielomianu drugiego stopnia:

$$y^* = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 \quad [11]$$

gdzie:

y^* – zmienna zależna jest jedną z funkcji odpowiedzi ($Y_1 \div Y_5$);

b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – współczynniki równania regresji ($i, j = 1, \dots, k$);

x_i, x_j – parametry procesu – czynniki niezależne w postaci rzeczywistej ($i, j = 1, \dots, k$);

k – liczba czynników w planie doświadczenia (temperatura, stosunek molowy H_2O_2/OR , stosunek molowy KO/OR , czas reakcji, $k = 4$).

Współczynniki równań regresji obliczono metodą najmniejszych kwadratów. Po obliczeniu współczynników równań regresji przeprowadzono analizę statystyczną otrzymanych wyników ($Y_1 \div Y_5$).

Obliczono wariancję niedokładności pomiarów, stanowiącą miarę powtarzalności wyników pomiarów:

$$S_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i^0 - y_i^{*0})^2}{f_p} \quad [12]$$

gdzie:

y_i^0 – otrzymana doświadczalnie wartość funkcji odpowiedzi dla doświadczeń w centrum planu ($i = 1, \dots, n_0$);

y_i^{*0} – obliczona za pomocą równania regresji średnia wartość funkcji odpowiedzi dla doświadczeń w centrum planu ($i = 1, \dots, n_0$);

f_p – liczba stopni swobody wariancji powtarzalności wyników: $f_p = n_0 - 1$;

n_0 – liczba doświadczeń w centrum planu ($n_0 = 7$).

Przeprowadzono statystyczną weryfikację istotności współczynników równań regresji ($Y_1 \div Y_5$) za pomocą testu t-Studenta. W tym celu obliczono odchylenia standardowe [$S(b_j)$] dla współczynników: liniowych – b_i , współdziałania – b_{ij} , kwadratowych – b_{ii} i wyrazu wolnego – b_0 poszczególnych równań regresji. Porównano wartość krytyczną statystyki t-Studenta z wartościami statystyk, obliczonymi dla kolejnych współczynników równania regresji:

$$t(b_j) = \frac{|b_j|}{S(b_j)} \quad [13]$$

Wartość krytyczna statystyk t-Studenta dla $f_p = 6$ i założonego poziomu istotności $\alpha = 0,05$ wynosi $t(\alpha) = 2,447$.

Po zbadaniu istotności współczynników równań regresji stwierdzono, że część współczynników nie spełnia warunku $t(b_j) > t(\alpha)$, czyli nie wpływają w istotny sposób na

funkcje regresji i oczekiwane wartości funkcji odpowiedzi. Dla uzyskania pełnych informacji, wyznaczone funkcje odpowiedzi pozostawiono bez uproszczeń.

W kolejnym etapie wyznaczono wariancję adekwatności pomiarów, w celu sprawdzenia adekwatności aproksymowanych funkcji odpowiedzi:

$$S_A^2 = \frac{n_0 \cdot (y_i^0 - y_i^{*0})^2 + \sum_{j=1}^{n-n_0} (y_j - y_j^*)^2}{f_A} \quad [14]$$

gdzie:

n_0 – liczba doświadczeń w centrum planu ($n_0 = 7$);

y_i^0 – otrzymana doświadczalnie średnia wartość funkcji odpowiedzi w doświadczeniach w centrum planu ($i = 1, \dots, n_0$);

y_i^{*0} – obliczona za pomocą równania regresji średnia wartość funkcji odpowiedzi dla doświadczeń w centrum planu ($i = 1, \dots, n_0$);

y_j – otrzymana doświadczalnie wartość funkcji odpowiedzi w j -tym doświadczeniu ($j = 1, \dots, n - n_0$);

y_j^* – obliczona przy pomocy równania regresji wartość funkcji odpowiedzi w j -tym doświadczeniu ($j = 1, \dots, n - n_0$);

f_A – liczba stopni swobody wariancji adekwatności: $f_A = n - N_b - 1$;

n – całkowita liczba doświadczeń w planie doświadczenia ($n = 31$);

N_b – liczba współczynników w równaniu regresji.

Następnie obliczono wartość ilorazu F testu Fishera – Snedecora:

$$F = \frac{S_A^2}{S_p^2} \quad [15]$$

i porównano ją z wartością krytyczną $F(\alpha) = 3,97$, odczytaną z tablic (109) dla $\alpha = 0,05$, liczby powtórzeń $f_p = 6$ i dla liczby stopni swobody wariancji adekwatności $f_A = 15$. Ponieważ dla każdej z funkcji $F < F(\alpha)$ funkcje te uznano za adekwatne.

Współczynniki otrzymanych równań regresji ($Y_1 \div Y_5$) w postaci rzeczywistej oraz obliczone wartości wariancji niedokładności pomiarów (S_p^2), wariancji adekwatności pomiarów (S_A^2), wartość testu Fishera – Snedecora (F) i jego wartość krytyczną [$F(\alpha)$] przedstawiono w tabeli 19. W tabeli podano również wartości współczynnika korelacji wielorakiej [$R^2(\alpha)$], obrazującego dopasowanie otrzymanych równań regresji do wartości doświadczalnych

funkcji odpowiedzi. Obliczenia wykonano na poziomie istotności $\alpha = 0,05$, przy wykorzystaniu programu komputerowego Cadex® (107).

Optymalizację otrzymanych równań regresji ze względu na dużą liczbę zmiennych niezależnych ($k = 4$), wykonano metodami numerycznymi, przy wykorzystaniu tego samego programu komputerowego Cadex®, według metody Boxa, metody Hooke'a – Jeeves'a i metody Gaussa – Siedela. W każdej z metod uzyskano identyczne optymalne wartości zmiennych niezależnych dla każdej z funkcji regresji $Y_1 \div Y_5$.

W tabeli 20 podano maksymalne wartości funkcji odpowiedzi $Y_2 \div Y_5$ oraz odpowiadające im wartości zmiennych niezależnych (w postaci rzeczywistej). Dla funkcji odpowiedzi Y_1 zamieszczono wartości parametrów pozwalające uzyskać najniższą liczbę jodową, ponieważ jest ona wielkością charakteryzującą liczbę wiązań nienasyconych (nie ulegających epoksydowaniu). W warunkach optymalnych wielkość ta powinna być jak najniższa.

Tabela 19. Współczynniki równań regresji i wyniki analizy statystycznej w postaci rzeczywistej

	Liczba jodowa	Liczba epoksydowa	Konwersja	Wydajność	Selektywność
	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
b_0	- 0,22063214000000	- 0,194592150000	172,792009000000	- 60,9924017000	- 391,5121910000
b_1	0,00321812996000	0,005907531420	- 1,113216520000	1,9132354500	6,6660254600
b_2	0,03045305520000	0,004708542600	- 9,812775530000	1,1245535700	23,4612630000
b_3	0,16995642000000	0,064345356200	- 53,626257800000	20,0799674000	146,8411870000
b_4	0,07006752230000	0,014107328900	- 22,432936400000	4,4516279200	53,1436719000
b_{11}	0,00000373015873	- 0,000043042328	- 0,000621428571	- 0,0139640212	- 0,0305407407
b_{12}	- 0,00033854166700	0,000171875000	0,110572917000	0,0550000000	- 0,1293750000
b_{13}	- 0,00092592592600	- 0,000132275132	0,296031746000	- 0,0486772487	- 0,6862433860
b_{14}	- 0,00022500000000	- 0,000241666667	0,073416666700	- 0,0770000000	- 0,3058333330
b_{22}	- 0,00016217912900	- 0,000164504278	0,050798688600	- 0,0353422619	- 0,2145182290
b_{23}	- 0,00706845238000	0,000124007936	2,260664680000	0,1364087300	- 4,1145833300
b_{24}	- 0,00191406250000	- 0,000742187500	0,601953125000	- 0,2445312500	- 1,6757812500
b_{33}	0,01093294460000	- 0,026919939100	- 3,589875100000	- 8,6215791400	- 10,9767364000
b_{34}	- 0,02757936510000	0,008531746030	8,692460320000	2,7658730200	- 11,2619048000
b_{44}	- 0,00116517857000	- 0,000171130952	0,382544643000	- 0,0492261905	- 0,8629166670
$R^2(\alpha)$	0,9778	0,9932	0,9728	0,9933	0,9644
S_p^2	0,000004905	0,00000381	0,5589	0,4032	5,361
S_A^2	0,00001726	0,000008717	2,156	0,8704	5,957
F	3,5193	2,2881	3,8569	2,1586	1,1112
F(α)	3,9717	3,9717	3,9717	3,9717	3,9717
F < F(α)	f. adekwatna	f. adekwatna	f. adekwatna	f. adekwatna	f. adekwatna
$f_p = 6, f_A = 15$					

Tabela 20. Optymalne parametry funkcji odpowiedzi ($Y_1 \div Y_5$)

Parametr		Jednostka	LJ [mol/100g oleju]	LE [mol/100g oleju]	K [%mol]	W [%mol]	S [%mol]
			Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
x_1	Temperatura	[°C]	65	65	65	65	51,5
x_2	Stosunek H_2O_2/OR	[mol/mol]	11,1	11,1	11,1	11,1	9,7
x_3	Stosunek KO/OR	[mol/mol]	1,89	1,89	1,89	1,89	0,63
x_4	Czas reakcji	[h]	6	6	6	6	6
Maksymalna wartość funkcji			0,0268*	0,2069	91,0	66,2	107,5

* dla funkcji Y_1 jest to wartość minimalna

Porównanie optymalnych parametrów epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym pozwala stwierdzić, że nie jest możliwe uzyskanie maksymalnej selektywności przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego przy jednoczesnym uzyskaniu minimum liczby jodowej i maksimum pozostałych funkcji (LE, K, W). Analizę wyników badań przeprowadzono więc w dwóch etapach:

- analiza każdej z otrzymanych funkcji regresji w jej warunkach optymalnych, na podstawie dwuwymiarowych przekrojów powierzchni odpowiedzi, podczas zmian dwóch parametrów. Przebiegi te wykreślono w programie Surfer 7 (108),
- określenie najkorzystniejszych warunków parametrów epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasem octowym w wyniku analizy porównawczej przebiegu wszystkich funkcji regresji.

13.4. Wpływ parametrów procesu na liczbę jodową epoksydowanego oleju rzepakowego (Y_1)

Wyniki badań optymalizacyjnych pozwoliły stwierdzić istotny wpływ wszystkich zmiennych niezależnych (parametrów) na wartości liczby jodowej epoksydowanego oleju rzepakowego. Przebieg izolinii liczby jodowej $Y_1(LJ)$ w układzie dwóch zmiennych niezależnych (parametrów), przy dwóch pozostałych ustalonych na poziomach odpowiadających maksimum funkcji przedstawiono na rysunkach 34÷37. W każdym przypadku minimum funkcji liczby jodowej (Y_1) o wartości 0,027 mol/100g OR, leży na krańcach przedziałów zmian badanych parametrów, po stronie najwyższych wartości zmiennych niezależnych.

Rys. 34 przedstawia wpływ temperatury procesu i stosunku molowego H_2O_2/OR na wartości liczby jodowej epoksydowanego oleju przy pozostałych parametrach określających minimum funkcji. Z przebiegu izolinii wynika, że znacznie niższe wartości liczby jodowej występują w zakresie wyższych temperatur ($65^\circ C$) i stosunków molowych nadtlenu dwuwodoru do oleju rzepakowego (11,1:1). Podwyższanie temperatury od 35 do $65^\circ C$ przy stosunku molowym $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol i ustalonych pozostałych parametrach (stosunek molowy $KO/OR = 1,89$ mol/mol, czas reakcji 6 h) powoduje obniżenie wartości liczby jodowej od 0,125 do 0,027 mol/100g OR. Podwyższenie stosunku molowego H_2O_2/OR od 4,7 do 11,1 mol/mol w $65^\circ C$ obniża liczbę jodową od 0,148 również do 0,027 mol/100g OR. Większe zagęszczenie izolinii w górnych zakresach zmian temperatury i stosunku molowego H_2O_2/OR w porównaniu z przebiegiem w dolnych zakresach zmian tych parametrów wskazuje na wzrastający ich wpływ w miarę podwyższania temperatury i stosunku molowego H_2O_2/OR . W tym obszarze te same zmiany temperatury i stosunku molowego H_2O_2/OR powodują większe zmiany liczby jodowej niż w zakresie dolnym.

Na rys. 35 przedstawiono wpływ temperatury procesu i stosunku molowego KO/OR również w odniesieniu do liczby jodowej. Również w tym układzie parametrów podwyższenie temperatury od 35 do $65^\circ C$ przy stosunku molowym $KO/OR = 1,89$ mol/mol i ustalonych pozostałych parametrach powoduje obniżenie wartości liczby jodowej od 0,125 do 0,027 mol/100g OR. Podwyższanie stosunku molowego kwasu octowego do oleju w zakresie $KO/OR = 0,63 \div 1,89$ mol/mol i w temperaturze dowolnie wybranej z badanego zakresu obniża wartości liczby jodowej. W temperaturze $65^\circ C$ w wymienionym zakresie zmian stosunku molowego KO/OR liczba jodowa maleje od 0,161 do 0,027 mol/100g OR. W tym wypadku nie ma obserwowanego poprzednio zagęszczenia izolinii liczby jodowej. Podczas zmian stosunku molowego o określoną wartość i zmian temperatury o inną stałą wartość, w badanych zakresach następują zmiany liczb jodowych o te same stałe wartości.

Przebieg zmian liczby jodowej w wyniku współdziałania temperatury i czasu reakcji, jest bardzo podobny do omówionego przebiegu zmian w układzie temperatura – stosunek molowy KO/OR (rys. 35). Również tutaj występuje znaczący wpływ obydwu parametrów. Najniższe wartości liczby jodowej również występują w rejonie górnych zakresów zmian temperatury ($65^\circ C$) i czasu reakcji (6 h). Podwyższanie temperatury w zakresie $35 \div 65^\circ C$, przy najkorzystniejszym czasie reakcji – 6 h i ustalonych pozostałych parametrach: $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol, $KO/OR = 1,89$ mol/mol powoduje identyczne obniżenie wartości liczby jodowej jak w przypadku układu parametrów temperatura – stosunek molowy KO/OR .

Wydłużenie czasu od 2 do 6 h w temperaturze 65°C również sprawia, że następuje obniżenie wartości liczby jodowej od 0,136 do 0,027 mol/100g OR.

Współdziałanie stosunku molowego nadtlenu dwuwodoru do oleju (H_2O_2/OR) i kwasu octowego do oleju (KO/OR) w odniesieniu do wartości liczby jodowej przedstawiono na rys. 36. Najniższe wartości liczby jodowej występują przy najwyższych stosunkach molowych H_2O_2/OR i KO/OR . Podwyższanie stosunku molowego nadtlenu dwuwodoru do oleju w zakresie $H_2O_2/OR = 4,7 \div 11,1$ mol/mol przy stałym stosunku molowym $KO/OR = 1,89$ mol/mol powoduje obniżanie się wartości liczby jodowej od 0,148 do 0,027 mol/100g OR. Zmienianie stosunku molowego kwasu octowego do oleju w zakresie $KO/OR = 0,63 \div 1,89$ mol/mol, przy stałym stosunku molowym $H_2O_2/OR = 11,1$ obniża z kolei liczbę jodową od 0,161 do 0,027 mol/100g OR. Przy niskim stosunku molowym $H_2O_2/OR = 4,7$ mol/mol podwyższanie stosunku molowego KO/OR od 0,63 do 1,89 mol/mol w mniejszym stopniu obniża liczbę jodową (od 0,225 do 0,148 mol/100g OR) niż przy wysokim stosunku molowym ($H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol). Przy wysokim stosunku molowym H_2O_2/OR następuje obniżenie od 0,161 do 0,027 mol/100g OR.

Przebieg izolinii liczby jodowej podczas zmian stosunku molowego H_2O_2/OR i czasu reakcji następuje podobnie jak podczas współdziałania czasu reakcji i temperatury oraz podobnie do przebiegu izolinii w układzie stosunek molowy KO/OR – temperatura (rys. 35). Tak jak w wymienionych współdziałaniach podwyższanie stosunku molowego nadtlenu dwuwodoru do oleju H_2O_2/OR w zakresie $4,7 \div 11,1$ przy czasie reakcji 2 h i przy ustalonych pozostałych parametrach (temperatura 65°C, stosunek molowy $KO/OR = 1,89$ mol/mol) powoduje obniżanie liczby jodowej od 0,210 mol/100g OR do 0,135 mol/100g OR. Przy czasie reakcji 6 h i podczas podwyższania stosunku molowego H_2O_2/OR od 4,7 do 11,1 mol/mol liczba jodowa maleje w sposób bardziej znaczący bo od 0,148 do 0,027 mol/100g OR. Wydłużanie czasu reakcji w badanym zakresie (od 2 do 6 h), przy stałym stosunku molowym $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol obniża liczbę jodową od 0,136 do 0,027 mol/100g OR.

Na rys. 37 daje się zauważyć znacznie inny i znaczący wpływ współdziałania stosunku molowego KO/OR i czasu reakcji. Również w tym przypadku podwyższanie stosunku molowego kwasu octowego do oleju (KO/OR), przy ustalonych pozostałych parametrach (temperatura 65°C, stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol), po najkorzystniejszym czasie reakcji 6 h powoduje obniżenie wartości liczby jodowej od 0,161 do 0,027 mol/100g OR. Wydłużanie czasu reakcji od 2 do 6 h, przy stosunku molowym $KO/OR = 1,89$ mol/mol powoduje natomiast obniżenie wartości liczby jodowej od 0,136 do najniższej wartości 0,027 mol/100g OR.

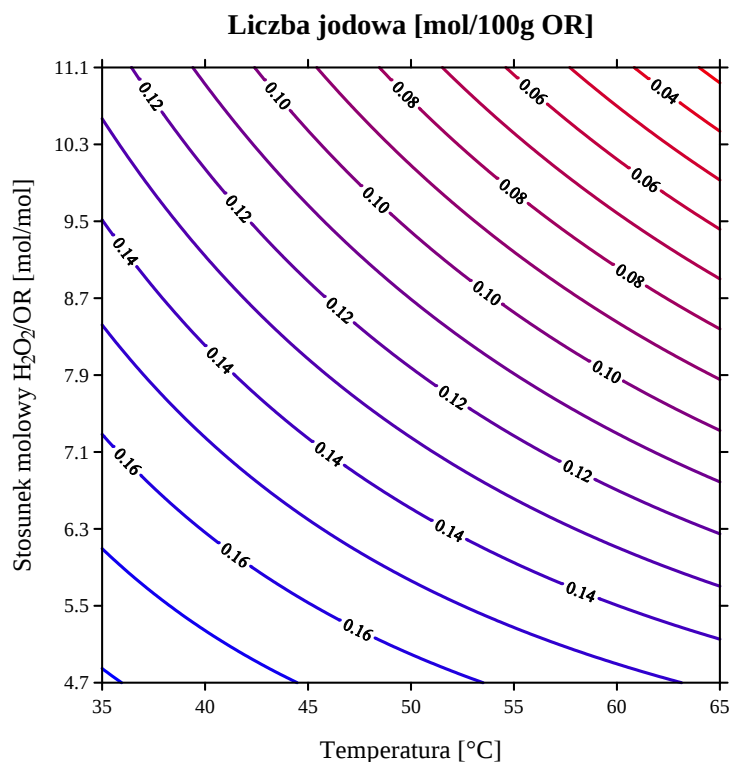
W celu oceny wpływu pojedynczych parametrów (czynniki niezależnych) na wartość liczby jodowej w tabeli 21 przedstawiono wartości liczby jodowej Y_1 , obliczone na podstawie aproksymowanej funkcji odpowiedzi. Obliczenia wykonywano dla jednej zmiennej niezależnej, przy pozostałych parametrach ustalonych na poziomach odpowiadających minimum funkcji (temperatura 65°C, stosunek $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol, stosunek $KO/OR = 1,89$ mol/mol, czas reakcji 6 h).

Tabela 21. Wartości liczby jodowej (Y_1) na charakterystycznych poziomach zmian parametrów reakcji

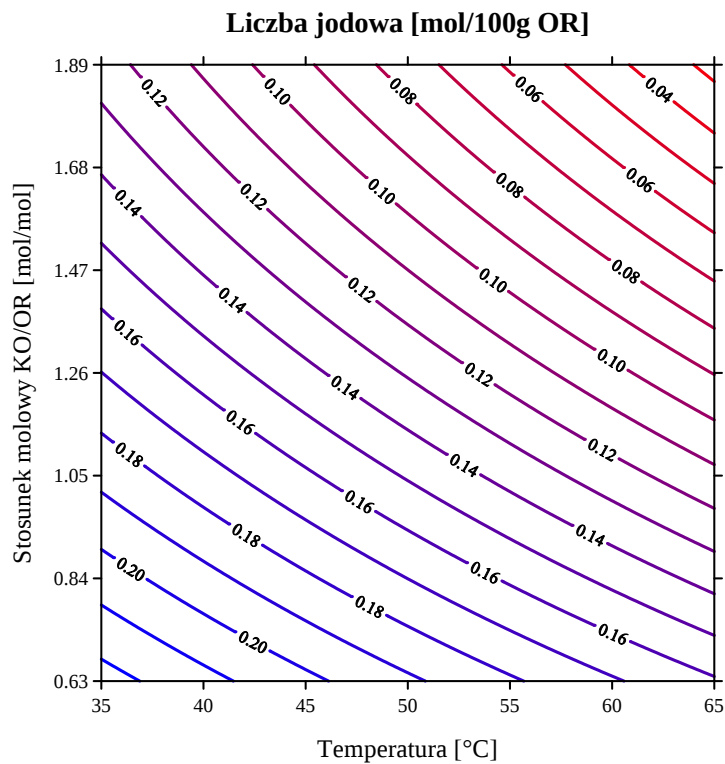
Poziom parametru reakcji		Wartość liczby jodowej przy zmianie parametru reakcji [mol/100g OR]			
	Czynnik zakodowany x_i	Temperatura	Stosunek molowy H_2O_2/OR [mol/mol]	Stosunek molowy KO/OR [mol/mol]	Czas reakcji
		[°C] X_1	X_2	X_3	[h] X_4
Gwiazdowy niższy	-2	0,125	0,148	0,161	0,136
Niższy	-1	0,099	0,119	0,124	0,112
Podstawowy	0	0,075	0,089	0,090	0,086
Wyższy	1	0,051	0,058	0,057	0,057
Gwiazdowy wyższy	2	0,027	0,027	0,027	0,027

Najniższa wartość liczby jodowej wynosi więc 0,027 mol/100g RO i jest osiągana w temperaturze 65°C, przy stosunkach molowych $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol, $KO/OR = 1,89$ mol/mol, po czasie reakcji 6 h.

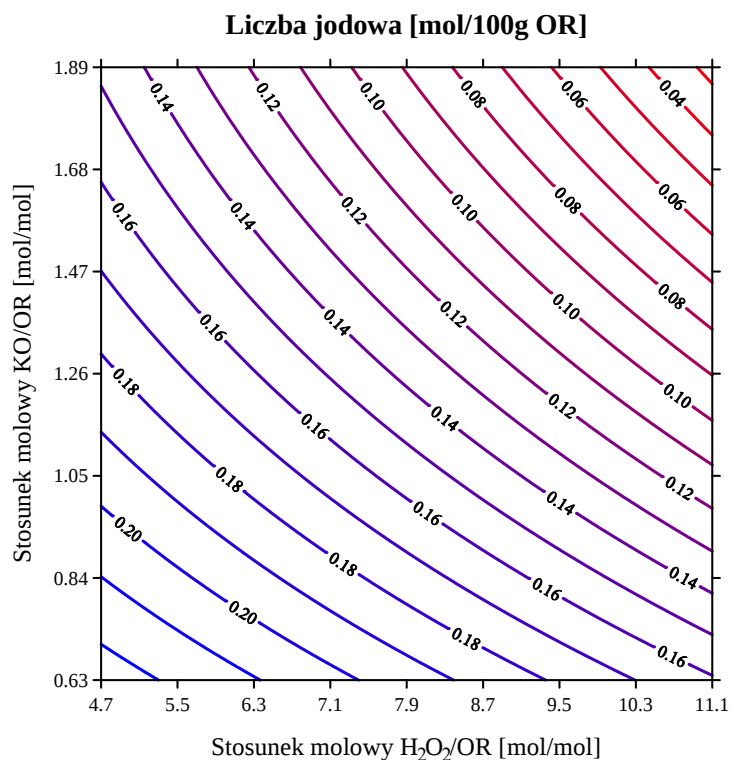
Przebieg zmian liczby jodowej w funkcji parametrów: temperatury, stosunku molowego H_2O_2/OR , stosunku molowego KO/OR , czasu reakcji, przedstawionych w postaci zakodowanej pokazano na rys. 38. Wykres ten w inny sposób potwierdza istotny wpływ wszystkich badanych parametrów. Wynika z niego, że wszystkie parametry w sposób porównywalny, w badanych zakresach zmian, podczas ich podwyższania obniżają liczbę jodową. Temperatura procesu i czas reakcji wpływają w nieco mniejszym stopniu niż stosunki molowe reagentów: H_2O_2/OR i KO/OR .



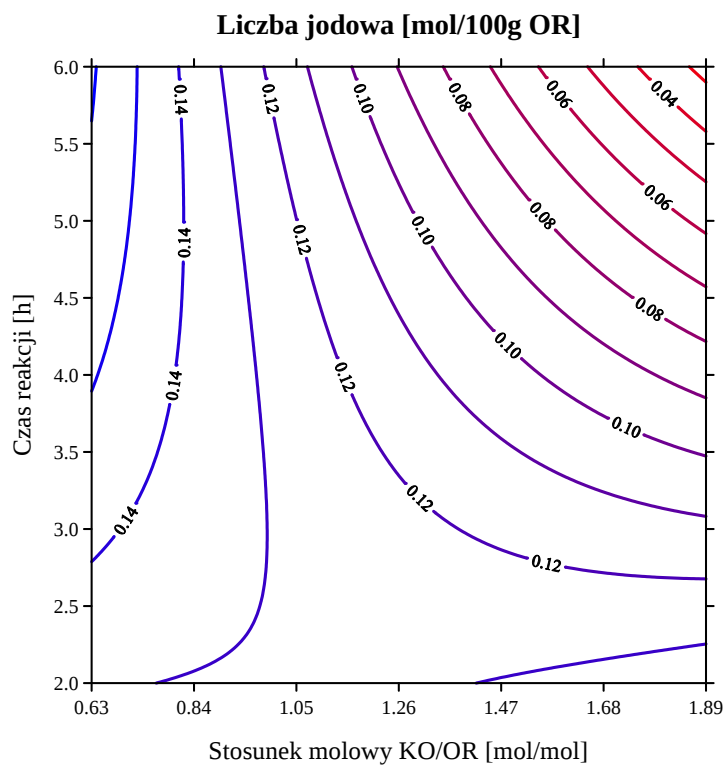
Rys. 34. Wpływ temperatury i stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ na wartości liczby jodowej;
 stosunek molowy $\text{KO}/\text{OR} = 1,89 \text{ mol/mol}$, czas reakcji 6 h



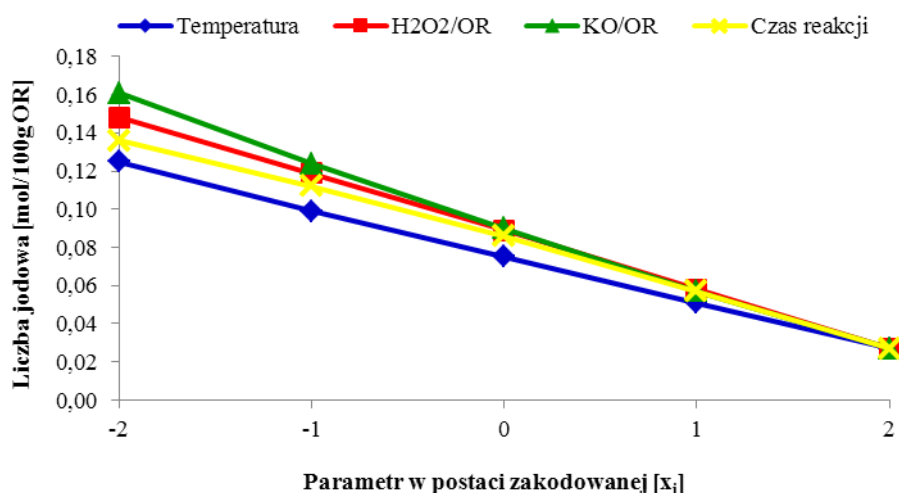
Rys. 35. Wpływ temperatury i stosunku molowego KO/OR na wartości liczby jodowej;
 stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{RO} = 11,1 \text{ mol/mol}$, czas reakcji 6 h



Rys. 36. Wpływ stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ i stosunku molowego KO/OR na wartości liczby jodowej; temperatura 65°C , czas reakcji 6 h



Rys. 37. Wpływ stosunku molowego KO/OR i czasu reakcji na wartości liczby jodowej; temperatura 65°C , stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 11.1$ mol/mol



Rys. 38. Wpływ pojedynczych parametrów (czynniki niezależnych) w postaci zakodowanej na wartości liczby jodowej

13.5. Wpływ parametrów procesu na liczbę epoksydową epoksydowanego oleju rzepakowego (Y_2)

Z badań optymalizacyjnych wpływu parametrów reakcji wynika, że podobnie jak w przypadku liczby jodowej, badane parametry wpływają na wartości liczby epoksydowej. Przebieg izolinii funkcji liczby epoksydowej Y_2 (LE) podczas zmian dwóch parametrów niezależnych, przy dwóch parametrach ustalonych na poziomach odpowiadającym maksimum funkcji przedstawiono na rys. 39÷42. W dowolnym układzie współdziałania zmiennych niezależnych maksimum funkcji liczby epoksydowej wynosi 0,207 mol/100g OR i leży w górnych przedziałach zmian badanych parametrów.

Rys. 39 przedstawia wpływ zmian temperatury i stosunku molowego H₂O₂/OR na wartości liczby epoksydowej. Podwyższanie temperatury w zakresie 35÷65°C przy stałym i najkorzystniejszym stosunku molowym H₂O₂/OR = 11,1 mol/mol a także ustalonych na poziomie optymalnym pozostałych parametrach powoduje wzrost liczby epoksydowej od 0,152 do 0,207 mol/100g OR. Podwyższanie stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju w zakresie H₂O₂/OR = 4,7÷11,1 w temperaturze 65°C i przy pozostałych parametrach jak w opisie rys. 39 powoduje wzrost liczby epoksydowej w podobnym zakresie wartości (0,149÷0,207 mol/100g OR).

Na kolejnym – rys. 40 przedstawiono jednoczesny wpływ temperatury procesu epoksydowania i stosunku molowego KO/OR na wartości liczby epoksydowej. Również w tym przypadku podwyższanie temperatury od 35 do 65°C przy najkorzystniejszym stosunku

molowym $KO/OR = 1,89$ mol/mol powoduje wzrost wartości liczby epoksydowej od 0,152 do 0,207 mol/100g OR. Podwyższanie stosunku molowego kwasu octowego do oleju (KO/OR) w temperaturze zapewniającej najwyższe wartości tej funkcji tj. $65^{\circ}C$ powoduje wzrost liczby epoksydowej w podobnym zakresie ($0,156 \div 0,207$ mol/100g OR). Przebiegi izolinii liczb epoksydowych w dolnych zakresach zmian temperatury i stosunku molowego KO/OR wykazują, że zmiana temperatury lub stosunku molowego KO/OR o określoną wartość spowoduje większy wpływ na zmianę liczby epoksydowej niż w zakresie wyższych wartości tych parametrów.

Współdziałanie temperatury i czasu reakcji – rys. 41, przy stosunkach molowych $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol i $KO/OR = 1,89$ mol/mol wskazuje, że podwyższanie temperatury procesu od 35 do $65^{\circ}C$, przy czasie reakcji 6 h wiąże się ze wzrostem wartości liczby epoksydowej od 0,152 do 0,207 mol/100g OR. Czas reakcji we współdziałaniu z temperaturą w górnym zakresie zmian tych parametrów w porównaniu z zakresem dolnym, ma mniejszy wpływ na wartości liczby epoksydowej. Odległości pomiędzy izoliniami są tu większe niż w obszarze dolnym tj. w temperaturze około $35 \div 45^{\circ}C$ i przy czasie reakcji w zakresie $2 \div 4$ h. Zwiększanie czasu reakcji od 2 do 6 h, w temperaturze $65^{\circ}C$, przy ilościowych stosunkach $H_2O_2/KO/OR$ jak poprzednio, powoduje przyrost liczby epoksydowej od 0,187 do 0,207 mol/100g OR.

Przebieg izolinii liczby epoksydowej podczas współdziałania stosunku molowego KO/OR i stosunku molowego H_2O_2/OR jest bardzo podobny do przebiegu izolinii w układzie stosunek molowy KO/OR i temperatura, przedstawionego na rys. 39. Zarówno podwyższanie stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju (H_2O_2/OR) jak i kwasu octowego do oleju (KO/OR) powoduje porównywalny wzrost wartości liczby epoksydowej. Przy stosunku $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol liczba epoksydowa wzrasta od 0,156 do 0,204 mol/100g RO, w badanym zakresie zmian stosunku KO/OR tj. $0,63 \div 1,89$ mol/mol. Przy stałym stosunku molowym $KO/OR = 1,89$ mol/mol zmiana stosunku molowego H_2O_2/OR od 4,7 do 11,1 mol/mol powoduje podwyższenie liczby epoksydowej od około 0,149 do 0,207 mol/100g OR.

Układ izolinii liczby epoksydowej podczas współdziałania stosunku molowego H_2O_2/OR i czasu reakcji niewiele różni się od przebiegu izolinii podczas zmian czasu reakcji i temperatury – rys. 41. Podwyższanie stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju w zakresie $H_2O_2/OR = 4,7 \div 11,1$ mol/mol, po czasie 6 h i przy ustalonych pozostałych parametrach (temperatura $65^{\circ}C$, stosunek molowy $KO/OR = 1,89$ mol/mol) powoduje wzrost wartości liczby epoksydowej od 0,149 do 0,207 mol/100g OR. Wydłużanie czasu reakcji od 2

do 6 h, przy najkorzystniejszym stosunku molowym $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol powoduje stosunkowo niewielki wzrost liczby epoksydowej od 0,187 do 0,207 mol/100g OR.

Rys. 42 przedstawia z kolei jednoczesny wpływ zmian stosunku molowego KO/OR i czasu reakcji na wartości liczby epoksydowej. W tym wypadku w szerszym obszarze zmian stosunku molowego KO/OR, sięgającym $1,26 \div 1,89$ mol/mol i zmian czasu reakcji w zakresie $2 \div 6$ h uzyskuje się wysokie wartości liczb epoksydowych, tj. powyżej 0,195 mol/100g OR. Jakkolwiek przebieg izolinii liczb epoksydowych jest tu odmienny to tendencje zmian wywołane podwyższaniem lub obniżaniem stosunku molowego KO/OR i czasu reakcji są zachowane i są podobne jak w przypadku współdziałania poprzednio wymienionych parametrów. Z wykresu tego widać ponadto, że w zakresie zmian stosunku molowego KO/OR = $1,19 \div 1,49$ mol/mol zmiana czasu reakcji od 2 do 6 h nie zmienia wartości liczby epoksydowej. Wynosi ona 0,195 mol/100g OR. Do pewnego stopnia występuje tu podobny przebieg izolinii liczb epoksydowych do przebiegu izolinii liczb jodowych w tym samym układzie współrzędnych, ale nie jest jego odbiciem.

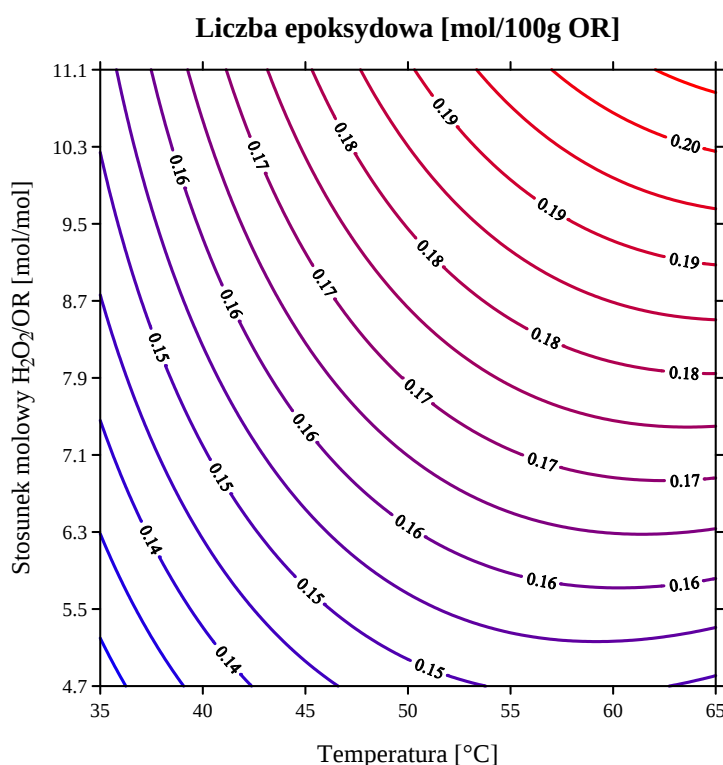
Wartości liczby epoksydowej (Y_2) dla wybranych, charakterystycznych wartości parametrów (zmiennych niezależnych) przedstawiono w tabeli 22. Wartości liczby epoksydowej zostały obliczone z funkcji odpowiedzi. Obliczenia wykonano dla jednej zmiennej niezależnej ustalonej na określonym poziomie, przy pozostałych parametrach ustalonych na poziomach odpowiadających maksimum funkcji, tj. temperatura $65^\circ C$, stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol, stosunek molowy KO/OR = 1,89 mol/mol, czas reakcji 6 h.

Tabela 22. Wartości liczby epoksydowej (Y_2) na charakterystycznych poziomach zmian parametrów reakcji

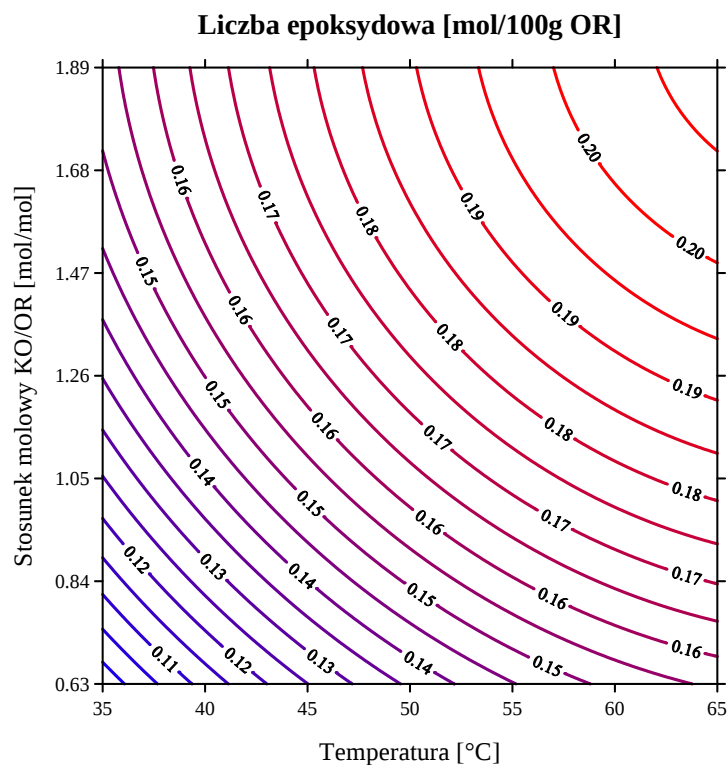
Poziom parametru reakcji		Wartość liczby epoksydowej przy zmianie parametru reakcji [mol/100g OR]			
Czynnik zakodowany		Temperatura	Stosunek molowy H_2O_2/OR	Stosunek molowy KO/OR	Czas reakcji
		[$^\circ C$]	[mol/mol]	[mol/mol]	[h]
x_i		X_1	X_2	X_3	X_4
Gwiazdowy niższy	-2	0,152	0,149	0,156	0,187
Niższy	-1	0,173	0,165	0,177	0,193
Podstawowy	0	0,189	0,179	0,192	0,198
Wyższy	1	0,200	0,194	0,202	0,202
Gwiazdowy wyższy	2	0,207	0,207	0,207	0,207

Zmiany liczb epoksydowych w funkcji parametrów: temperatury, stosunków molowych H_2O_2/OR , KO/OR i czasu reakcji, zapisanych w postaci zakodowanej przedstawiono graficznie na rys. 43. Wykres potwierdza istotny wpływ wszystkich badanych parametrów na przebieg zmian liczby epoksydowej. Jednocześnie widać, że najmniejszy wpływ na wartości liczby epoksydowej ma czas reakcji. Pozostałe parametry wpływają w porównywalnym stopniu, przy czym wpływ stosunku molowego nadtlenu dwuwodoru do oleju (H_2O_2/OR) jest nieco większy od wpływu stosunku molowego kwasu octowego do oleju (KO/OR) i temperatury.

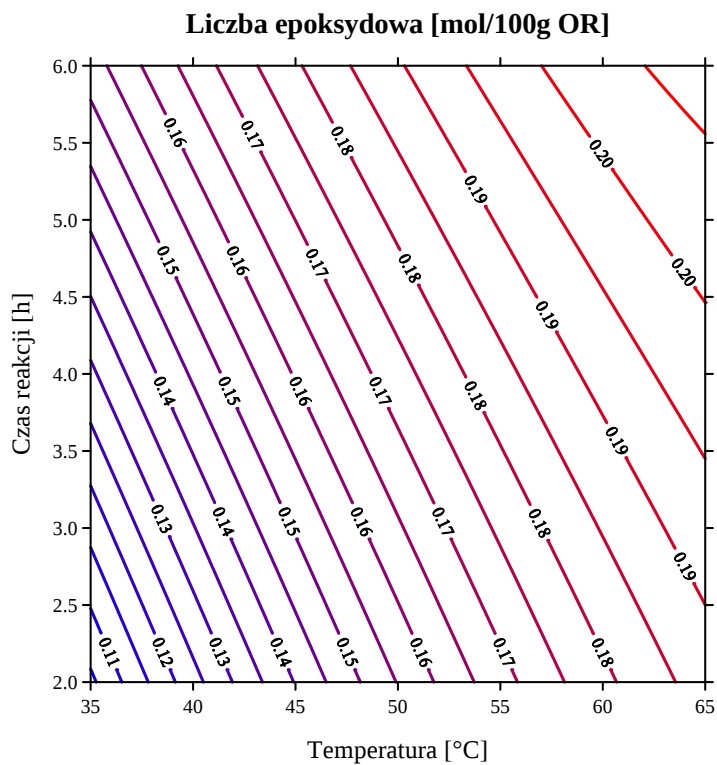
Liczby epoksydowe osiągają najwyższe wartości w tych zakresach zmian parametrów i zakresach ich współdziałania, w których jednocześnie występują najniższe wartości liczb jodowych. Liczby epoksydowe nie są jednak prostym odbiciem liczb jodowych. Są one niższe niż można by spodziewać się teoretycznie w oparciu o znajomość liczb jodowych. Niższe wartości świadczą o przemianach utworzonych grup epoksydowych w trakcie procesu. Przemianach polegających na tworzeniu się glikoli, związków hydroksyacetylowych, diacetylowych i karbonylowych.



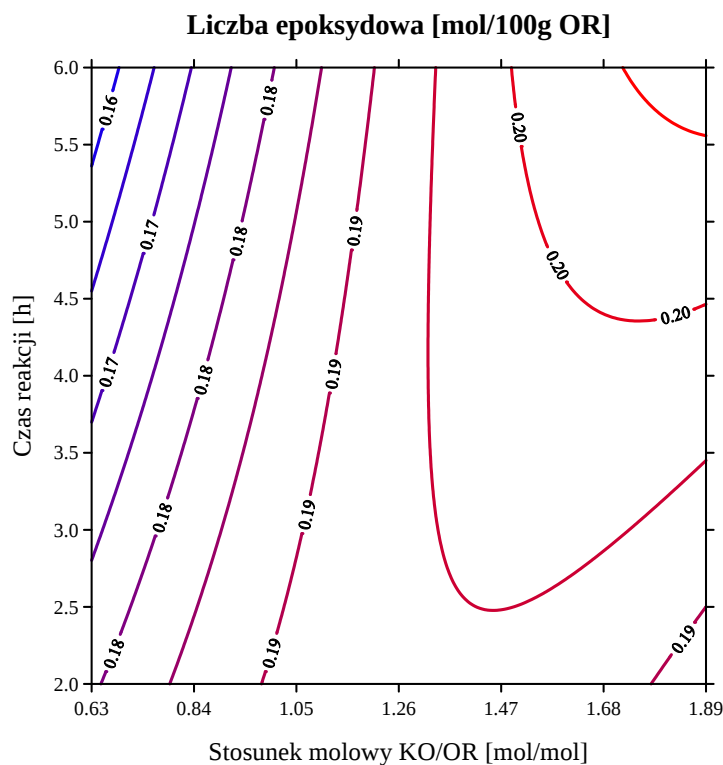
Rys. 39. Wpływ temperatury i stosunku molowego H_2O_2/OR na wartości liczby epoksydowej; stosunek molowy $KO/OR = 1,89$ mol/mol, czas reakcji 6 h



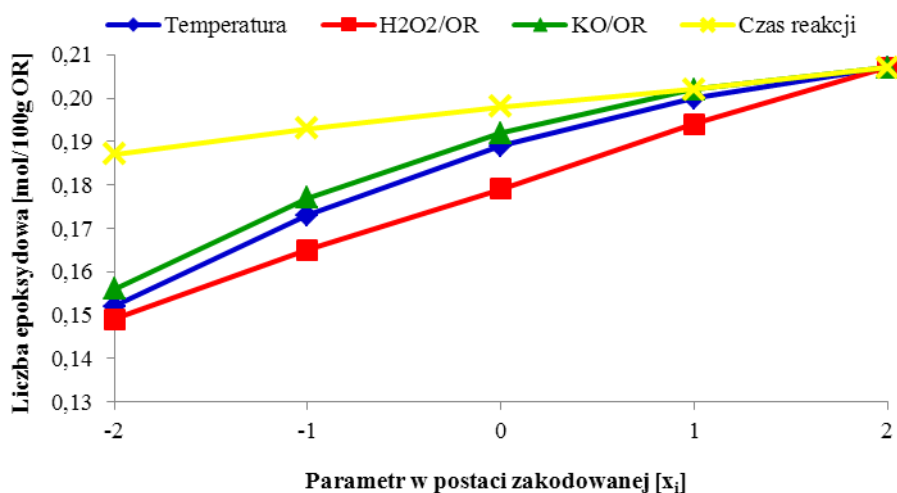
Rys. 40. Wpływ temperatury i stosunku molowego KO/OR na wartości liczby epoksydowej;
 stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol, czas reakcji 6 h



Rys. 41. Wpływ temperatury i czasu reakcji na wartości liczby epoksydowej;
 stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol, stosunek molowy KO/OR = 1,89 mol/mol



Rys. 42. Wpływ stosunku molowego KO/OR i czasu reakcji na wartości liczby epoksydowej;
temperatura 65°C, stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol



Rys. 43. Wpływ pojedynczych parametrów (czynniki niezależne) w postaci zakodowanej
na wartość liczby epoksydowej

13.6. Wpływ parametrów procesu na konwersję oleju rzepakowego (Y_3)

Konwersję oleju rzepakowego obliczano w oparciu o liczby jodowe. Analiza wyników badań wykazała istotny wpływ na konwersję oleju wszystkich czynników niezależnych,

uwzględnionych w planie doświadczeń. Przebieg zmian konwersji OR (Y_3) przedstawiono na rys. 44÷49. Współdziałanie dwóch dowolnie zestawionych parametrów wskazuje istnienie maksimum konwersji OR o wartości 91,0% mol. Leży ono na krańcach przedziału zmian parametrów, w miejscach występowania maksimum liczb epoksydowych i najniższych liczb jodowych. Przebieg izolinii konwersji podczas współdziałania dwóch dowolnie wybranych parametrów jest podobny do uzyskanego podczas badania przebiegu zmian liczb jodowych i epoksydowych.

Wpływ temperatury we współdziałaniu z kolejnymi parametrami, przy pozostałych parametrach ustalonych na stałym poziomie: stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol, stosunek molowy $KO/OR = 1,89$ mol/mol i czas reakcji 6 h, odpowiadającym maksimum funkcji, przedstawiono na rys. 44÷46. Podwyższanie temperatury reakcji od 35 do 65°C, przy stosunku molowym $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol i podanych wartościach pozostałych parametrów, powoduje wzrost konwersji oleju od 59,4% mol do 91,0% mol. W najkorzystniejszej temperaturze 65°C i przy stosunku molowym $H_2O_2/OR = 4,7$ mol/mol, odpowiadającym dolnej granicy, konwersja OR wynosi 52,2% mol (rys. 44). Podwyższenie stosunku molowego nadtlenku diwodoru do oleju rzepakowego ($H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol) przy pozostałych parametrach (temperatura 65°C, stosunek molowy $KO/OR = 1,89$ mol/mol, czas reakcji 6 h) ustalonych na poziomie górnych zakresów ich zmian (rys. 44, 47, 48) powoduje wzrost konwersji od 52,2 do 91,0% mol.

Podobne zmiany konwersji następują podczas podwyższania stosunku molowego kwasu octowego do oleju rzepakowego (KO/OR) od 0,63 do 1,89 mol/mol (rys. 45). W wyniku współdziałania temperatury i czasu reakcji (rys. 46), stosunku molowego KO/OR ze stosunkiem molowym H_2O_2/OR (rys. 47), a także czasu reakcji i stosunku molowego H_2O_2/OR (rys. 48) konwersja oleju rzepakowego wzrasta maksymalnie do 91,0% mol.

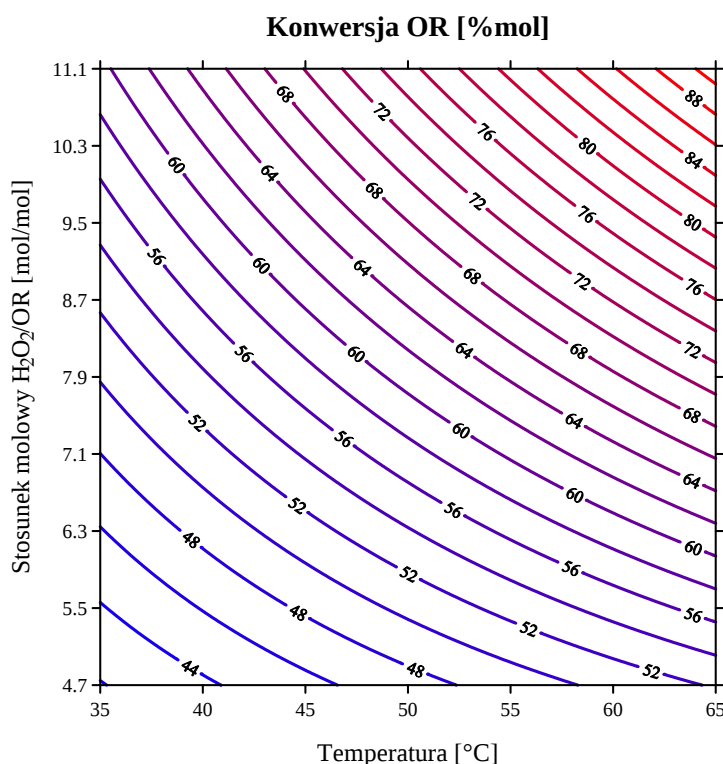
Wydłużanie czasu reakcji od 2 do 6 godzin (rys. 46, 48, 49) w górnych zakresach zmian kolejno: temperatury, stosunku molowego H_2O_2/OR , stosunku molowego KO/OR , powoduje wzrost konwersji od 57,0 do 91,0% mol.

Wpływ kolejnych parametrów na konwersję oleju rzepakowego w charakterystycznych punktach, wyznaczonych poziomami zmienności parametrów w planie doświadczeń przedstawiono w tabeli 23. Wpływ ten obliczono w oparciu o funkcję regresji Y_3 . Dla każdej z pięciu wartości jednego parametru pozostałe parametry ustalano na poziomach odpowiadających maksimum funkcji.

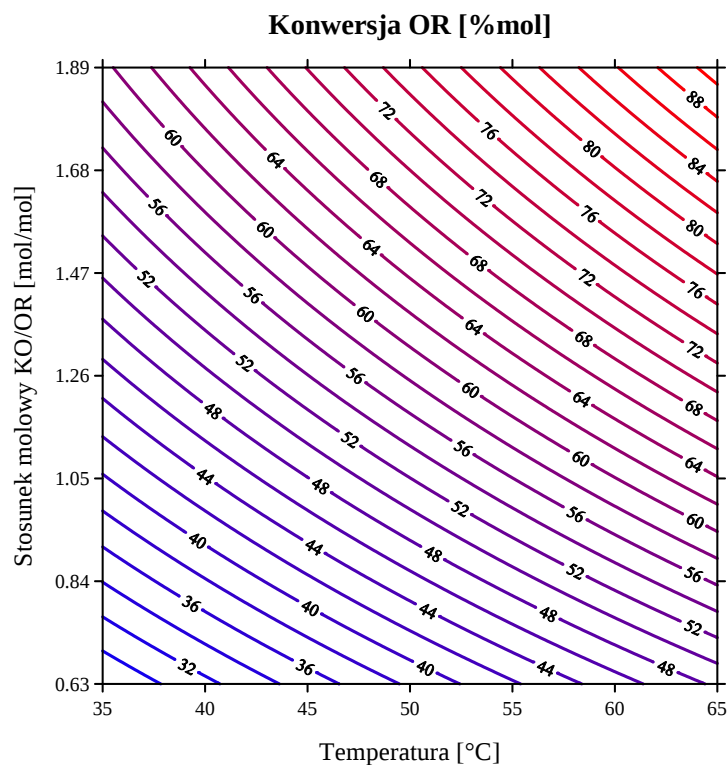
Tabela 23. Konwersja OR (Y_3) na charakterystycznych poziomach zmian parametrów reakcji

Poziom parametru reakcji		Konwersja OR przy zmianie parametru reakcji [%mol]			
Czynnik zakodowany	x_i	Temperatura	Stosunek molowy H_2O_2/OR	Stosunek molowy KO/OR	Czas reakcji
		[°C]	[mol/mol]	[mol/mol]	[h]
		X_1	X_2	X_3	X_4
Gwiazdowy niższy	-2	59,4	52,2	48,4	57,0
Niższy	-1	67,4	61,5	60,1	64,3
Podstawowy	0	75,4	71,1	71,1	72,4
Wyższy	1	83,2	80,9	81,4	81,3
Gwiazdowy wyższy	2	91,0	91,0	91,0	91,0

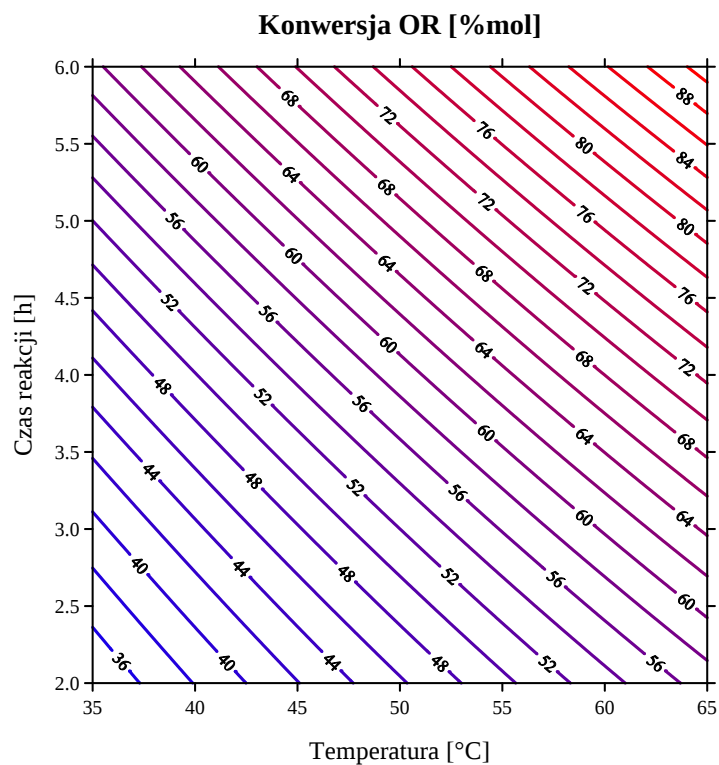
Zmiany konwersji OR w funkcji parametrów zapisanych w formie zakodowanej przedstawiono graficznie na rys. 50. Rysunek ten potwierdza istotny wpływ na przebieg funkcji konwersji OR wszystkich badanych parametrów. Z wyników przedstawionych na rys. 50 i w tabeli 23 widać, że najmniejszy wpływ na konwersję oleju rzepakowego ma temperatura procesu. W następnej kolejności, a więc nieco większy wpływ ma czas reakcji i stosunek molowy nadtlenu dwutlenku do OR. Największy wpływ ma stosunek molowy kwasu octowego do oleju.



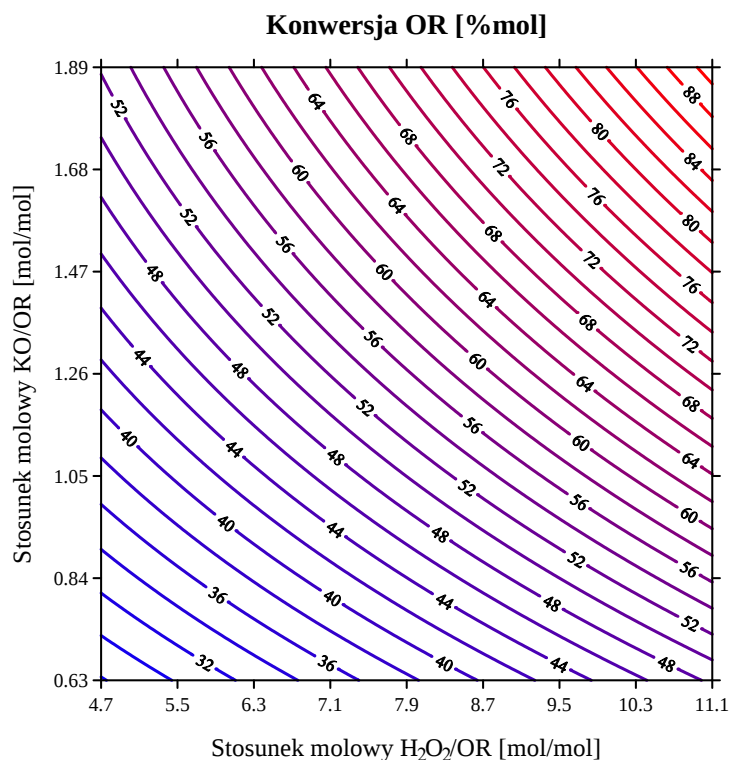
Rys. 44. Wpływ temperatury i stosunku molowego H_2O_2/OR na konwersję oleju rzepakowego; stosunek molowy $KO/OR = 1,89$ mol/mol, czas reakcji 6 h



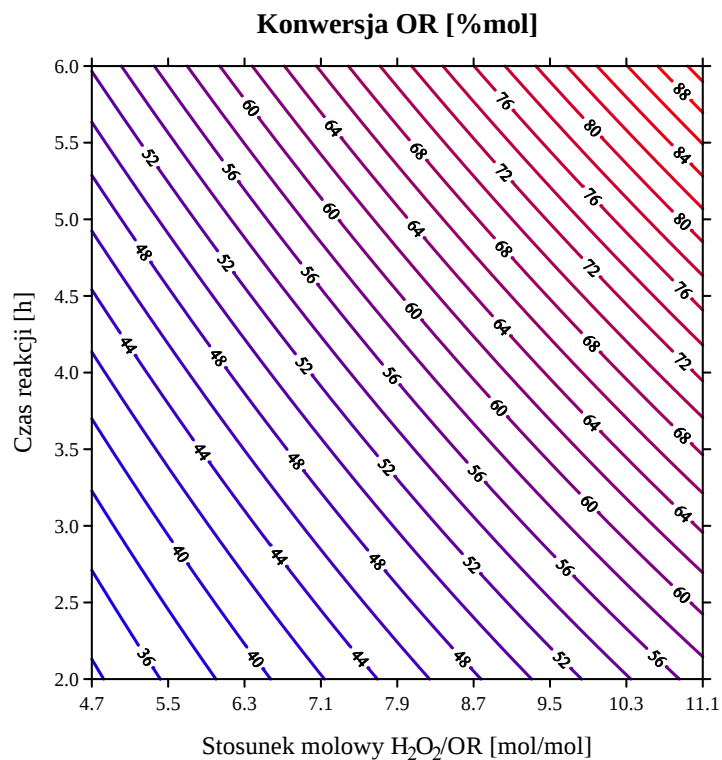
Rys. 45. Wpływ temperatury i stosunku molowego KO/OR na konwersję oleju rzepakowego;
 stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol, czas reakcji 6 h



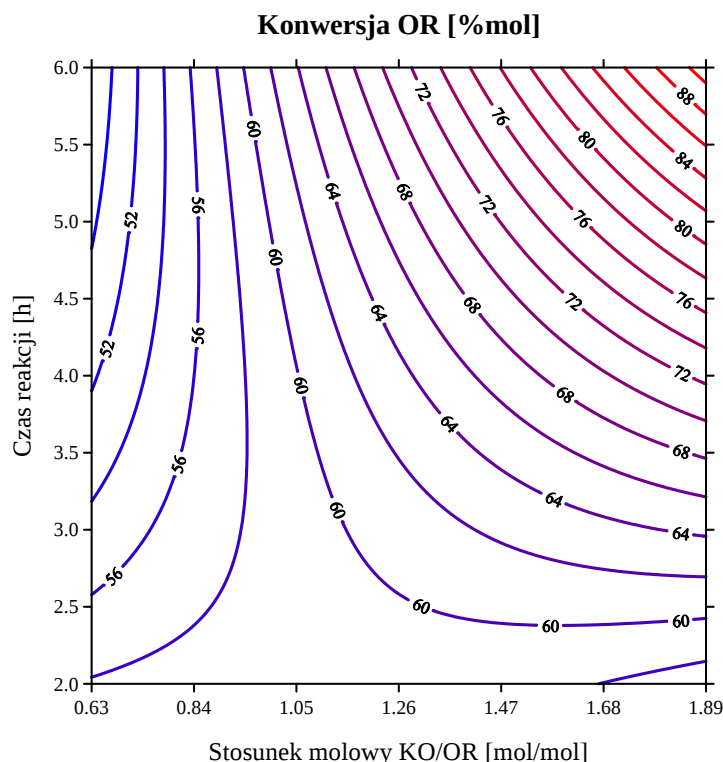
Rys. 46. Wpływ temperatury i czasu reakcji na konwersję oleju rzepakowego;
 stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol, stosunek molowy KO/OR = 1,89 mol/mol



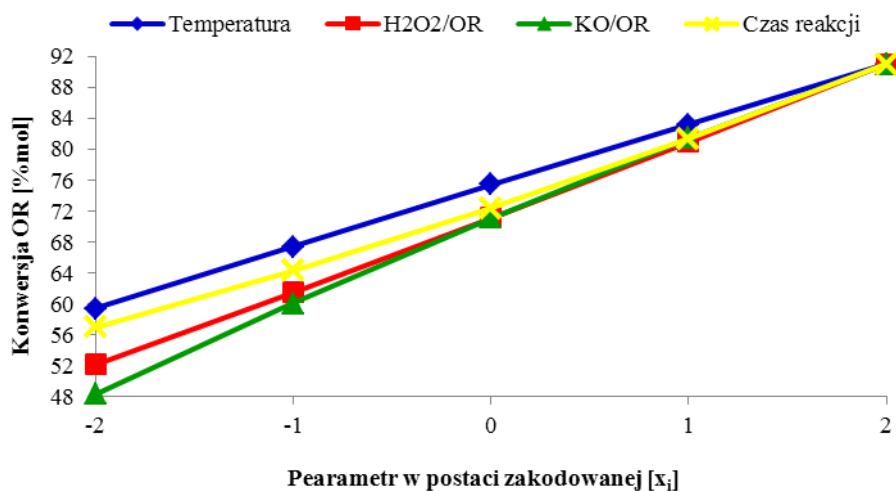
Rys. 47. Wpływ stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ i stosunku molowego KO/OR na konwersję oleju rzepakowego; temperatura 65°C , czas reakcji 6 h



Rys. 48. Wpływ stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ i czasu reakcji na konwersję oleju rzepakowego; temperatura 65°C , stosunek molowy $\text{KO}/\text{OR} = 1.89 \text{ mol/mol}$



Rys. 49. Wpływ stosunku molowego KO/OR i czasu reakcji na konwersję oleju rzepakowego;
temperatura 65°C, stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol



Rys. 50. Wpływ pojedynczych parametrów (czynniki niezależne) w postaci zakodowanej
na konwersję oleju rzepakowego

13.7. Wpływ parametrów procesu na wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego – EOR (Y_4)

Wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego obliczano w oparciu o liczby epoksydowe (LE). Na rys. 51÷56 przedstawiono przebieg zmian wydajności EOR – funkcja Y_4 , dla wybranych parametrów. Wyniki badań wykazują, że wydajność EOR zależy od

wszystkich parametrów uwzględnionych w planie doświadczeń. Podobnie jak w przypadku funkcji odpowiedzi Y_1 , Y_2 , Y_3 maksima funkcji wydajności – Y_4 leżą w obszarze górnych przedziałów zmian badanych parametrów. Najwyższa wydajność wynosi 66,2% mol.

Przebiegi zmian wydajności epoksydowanego oleju rzepakowego podczas jednoczesnych zmian temperatury i kolejno stosunku molowego H_2O_2/OR , stosunku molowego KO/OR , czasu reakcji pokazano na rys. 51÷53. Podczas jednoczesnego podwyższania temperatury procesu od 35 do 65°C i jednego z wymienionych parametrów w granicach zmian podanych w tabeli 17, przy pozostałych dwóch parametrach stałych, ustalonych zamiennie w górnych zakresach ich zmian (stosunek molowy H_2O_2/OR , stosunek molowy KO/OR , czas reakcji) wydajność EOR wzrasta i dochodzi do 66,2% mol.

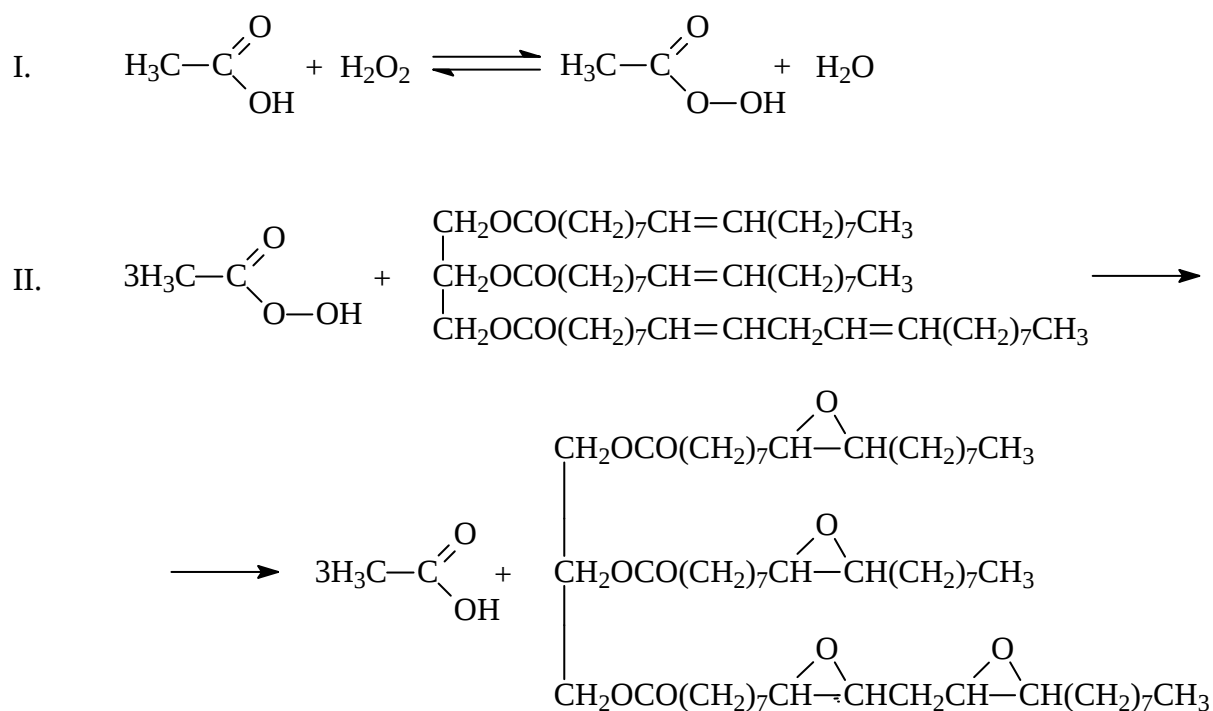
Wpływ zmian stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju rzepakowego (H_2O_2/OR), przy dwóch parametrach ustalonych na poziomie zapewniającym maksimum funkcji i podczas jednoczesnych zmian temperatury pokazano na rys. 51. Przebieg izolinii wydajności podczas współdziałania stosunku molowego H_2O_2/OR i stosunku molowego KO/OR przedstawiono na rys. 54 a współdziałania zmian stosunku molowego H_2O_2/OR i czasu reakcji na rys. 55. Podwyższanie stosunku molowego H_2O_2/OR od 4,7 do 11,1 mol/mol pozwala uzyskać maksymalną wydajność EOR 66,2% mol. We współdziałaniu z temperaturą – rys. 51 wzrost wydajności EOR następuje od 41,6% mol w temperaturze 35°C a od 32,0% mol we współdziałaniu ze stosunkiem molowym KO/OR – rys. 54 przy stosunku $KO/OR = 0,63$ mol/mol, ponadto od 35,4% mol we współdziałaniu z czasem reakcji – rys. 55 po czasie reakcji 2 h. Wartość maksymalna wydajności EOR występuje gdy wymieniony parametr osiąga górną granicę zmienności. Wzrost wydajności EOR wywołany podwyższaniem stosunku molowego H_2O_2/OR jest znacząco większy niż spowodowany wzrostem pozostałych parametrów, w określonych na wstępie zakresach ich zmian.

Zwiększanie stosunku molowego kwasu octowego do oleju rzepakowego w zakresie $KO/OR = 0,63÷1,89$ mol/mol (rys. 52, 54, 56) powoduje podobne wzrosty wydajności EOR jak w przypadku temperatury, podwyższanej w zakresie od 35 do 65°C. W temperaturze 35°C i przy stosunku molowym $KO/OR = 1,89$ mol/mol (rys. 52) wydajność EOR wynosi 49,4% mol i wzrasta do maksimum 66,2% mol w temperaturze 65°C, przy zachowaniu wymienionego stosunku molowego KO/OR . Najniższe wydajności EOR – około 30,4% mol występują przy najniższym stosunku molowym kwasu octowego do oleju $KO/OR = 0,63$ mol/mol i najniższej temperaturze, tj. 35°C. Równie niska wydajność EOR występuje w dolnych zakresach zmian stosunku molowego KO/OR i H_2O_2/OR (rys. 54). W obydwu wypadkach obniżenie wydajności jest wynikiem przebiegu reakcji ubocznych uwodnienia i

acetylowania grupy oksiranowej w utworzonych epoksyglycerolach. Znajduje to w inny sposób potwierdzenie w przebiegu zmian liczb jodowych i epoksydowych.

Czas reakcji ma zdecydowanie najmniejszy wpływ na wydajność EOR. Wydłużając czas reakcji od 2 do 6 h (rys. 53, 55, 56) we współdziałaniu z dowolnie wybraną stałą temperaturą (rys. 53) obserwuje się wzrost wydajności. W temperaturze 35°C w badanym zakresie czasowym wzrost jest najwyższy i sięga 15% mol. Wzrost ten staje się coraz mniejszy w miarę podwyższania temperatury. W 65°C wynosi już tylko 6% mol. Wpływ czasu reakcji jest zatem bardziej znaczący w niższych temperaturach, bowiem zmiany wydajności są wówczas większe. Podobne zjawisko występuje podczas jednoczesnych zmian czasu reakcji i stosunku molowego H_2O_2/OR (rys. 55). Współdziałanie czasu reakcji i stosunku molowego KO/OR (rys. 56) wykazuje natomiast obniżanie się wydajności EOR podczas przechodzenia do niższych stosunków molowych kwasu octowego do oleju, tj. do zakresu $KO/OR = 0,63 \div 1,35$ mol/mol i podczas jednoczesnego wydłużania czasu reakcji. Po przekroczeniu stosunku $KO/OR = 1,35$ mol/mol w obszarze wyższych jego wartości wydajność powoli wzrasta, również wraz z wydłużaniem czasu reakcji w rozpatrywanym zakresie zmian.

Obniżona wydajność, przy niskich stosunkach molowych KO/OR i H_2O_2/OR jest spowodowana wolniejszym przebiegiem reakcji tworzenia nadkwasu – reakcja I:



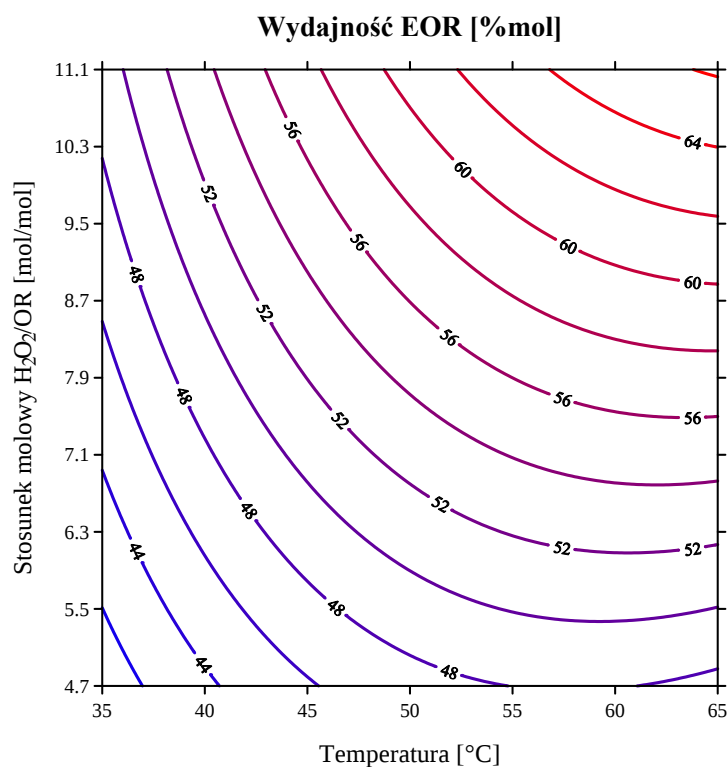
Ilość nadkwasu ma decydujące znaczenie dla uzyskania wysokich wydajności epoksydowanego oleju. Reakcja II zachodzi ze znacznie większą szybkością. Podobny efekt powoduje skracanie czasu reakcji i obniżanie temperatury.

W tabeli 24 przedstawiono wydajności obliczone w punktach charakterystycznych, wynikających z planu doświadczeń na podstawie funkcji odpowiedzi Y_4 . W obliczeniach tych dla określonej wartości danego, pojedynczego parametru, pozostałe przyjęto na poziomie odpowiadającym maksimum funkcji.

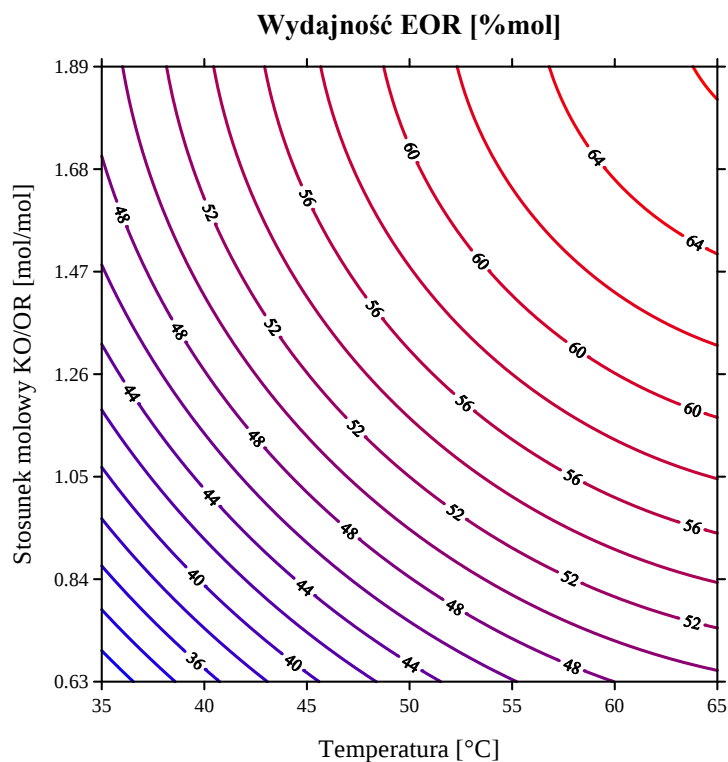
Tabela 24. Wydajności EOR (Y_4) na charakterystycznych poziomach zmian parametrów reakcji

Poziom parametru reakcji		Wydajność EOR przy zmianie parametru reakcji [%mol]			
Czynnik zakodowany	x_i	Temperatura	Stosunek molowy H_2O_2/OR	Stosunek molowy KO/OR	Czas reakcji
		[°C]	[mol/mol]	[mol/mol]	[h]
		X_1	X_2	X_3	X_4
Gwiazdowy niższy	-2	49,0	47,4	49,4	59,9
Niższy	-1	55,6	52,4	56,2	61,6
Podstawowy	0	60,7	57,2	61,2	63,3
Wyższy	1	64,2	61,8	64,6	64,8
Gwiazdowy wyższy	2	66,2	66,2	66,2	66,2

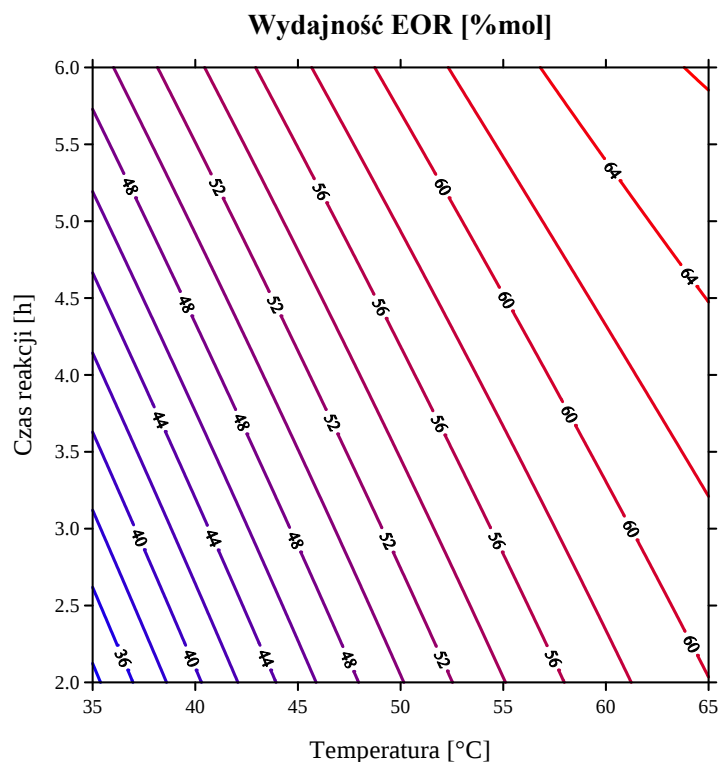
Przebieg zmian obliczonych wydajności przedstawiono również graficznie na rys. 57. Rysunek ten przede wszystkim wykazuje, że zdecydowanie największy wpływ na wydajność EOR ma stosunek molowy nadtlenu diwodoru do oleju, a najmniejszy czas reakcji. W identyczny sposób na przebieg zmian wydajności wpływa temperatura i stosunek molowy kwasu octowego do oleju.



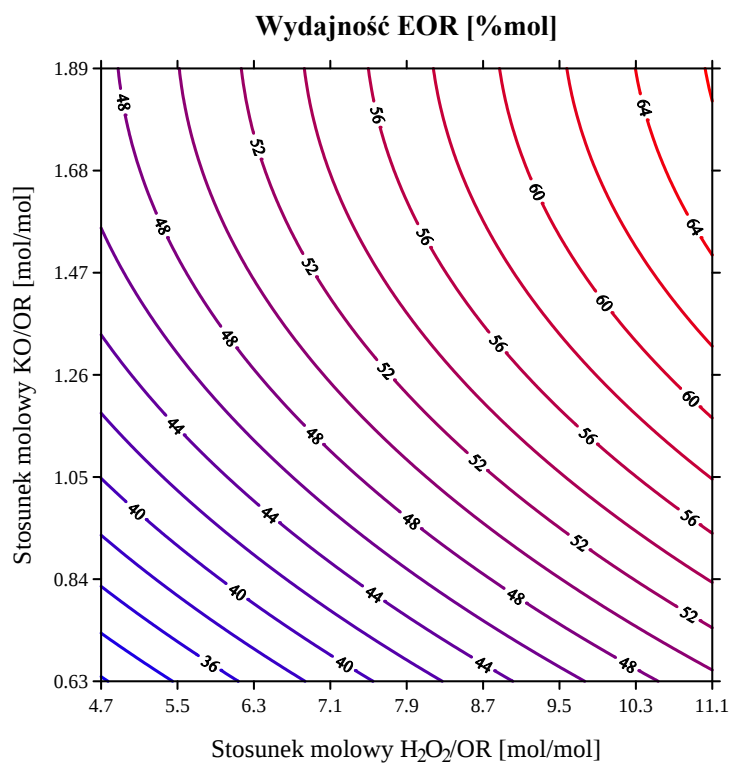
Rys. 51. Wpływ temperatury i stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ na wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego; stosunek molowy $\text{KO}/\text{OR} = 1,89 \text{ mol/mol}$, czas reakcji 6 h



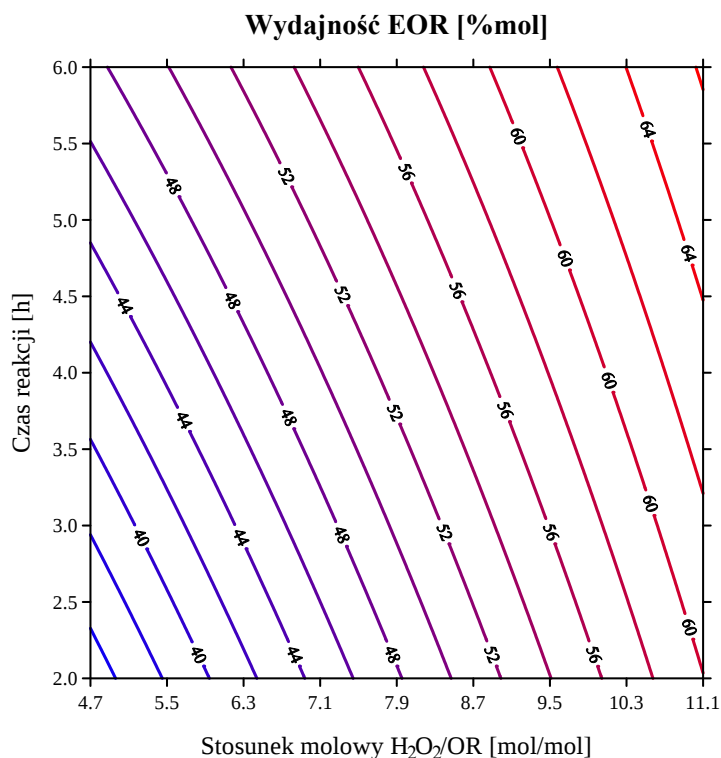
Rys. 52. Wpływ temperatury i stosunku molowego KO/OR na wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego; stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 11,1 \text{ mol/mol}$, czas reakcji 6 h



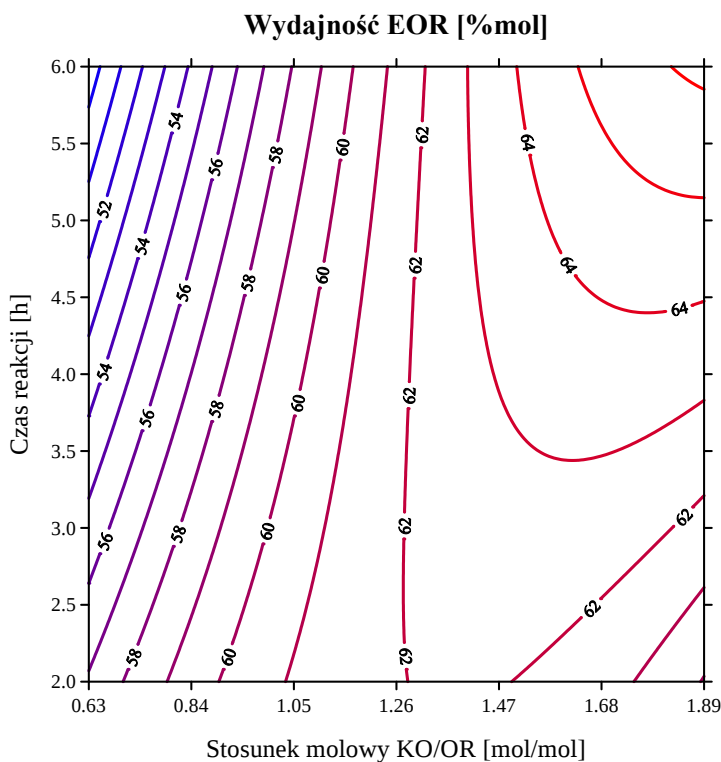
Rys. 53. Wpływ temperatury i czasu reakcji na wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego; stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 11,1 \text{ mol/mol}$, stosunek molowy $\text{KO}/\text{OR} = 1,89 \text{ mol/mol}$



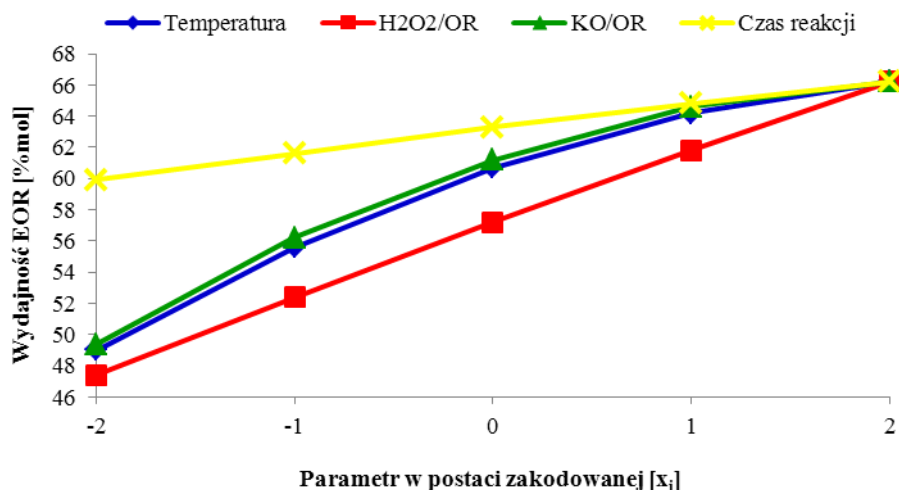
Rys. 54. Wpływ stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ i stosunku molowego KO/OR na wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego; temperatura 65°C , czas reakcji 6 h



Rys. 55. Wpływ stosunku molowego H_2O_2/OR i czasu reakcji na wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego; temperatura $65^\circ C$, stosunek molowy $KO/OR = 1,89$ mol/mol



Rys. 56. Wpływ stosunku molowego KO/OR i czasu reakcji na wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego; temperatura $65^\circ C$, stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol



Rys. 57. Wpływ pojedynczych parametrów (czynniki niezależne) w postaci zakodowanej na wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego

13.8. Wpływ parametrów procesu na selektywność przemiany do EOR (Y_5)

Przebieg zmian selektywności przemiany do EOR – funkcja Y_5 pokazano na rys. 58÷63. Wyniki badań wykazują wpływ i współdziałanie wszystkich parametrów, uwzględnionych w planie doświadczeń, na selektywność przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego. Optymalne wartości niektórych parametrów (zapewniające najwyższe wartości funkcji selektywności) nie pokrywają się z wielkościami wyznaczonymi dla wszystkich poprzednio badanych funkcji odpowiedzi.

Na rys. 58 przedstawiono przebiegi selektywności przemiany do EOR podczas zmian temperatury procesu i stosunku molowego H_2O_2/OR . Selektywność przemiany do EOR wzrasta od 83,2 do 99% mol podczas podwyższania temperatury od 35 do 50°C i stosunku molowego H_2O_2/OR od 4,7 do 10,3 mol/mol. Powyżej temperatury 50°C i przy stosunku molowym H_2O_2/OR dowolnie wybranym z zakresu 4,7÷11,1 mol/mol selektywność przemiany do EOR wynosi 99% mol. Tą samą wartość uzyskuje się w badanym przedziale temperaturowym 35÷65°C o ile stosunek molowy H_2O_2/OR wynosi co najmniej 10,3 mol/mol.

Z układu izolinii selektywności przemiany do EOR podczas współdziałania stosunku molowego KO/OR i temperatury (rys. 59) widać znaczny przedział wartości parametrów, w którym selektywność wynosi 99% mol. Znaczące obniżenie selektywności następuje w górnym zakresie zmian temperatur i stosunków molowych KO/OR . Podwyższenie stosunku molowego KO/OR od 1,05 do 1,89 mol/mol w temperaturze 35°C obniża selektywność od 97,9 do 83,7% mol a w temperaturze 65°C do 60,4% mol. Wpływ podwyższenia temperatury

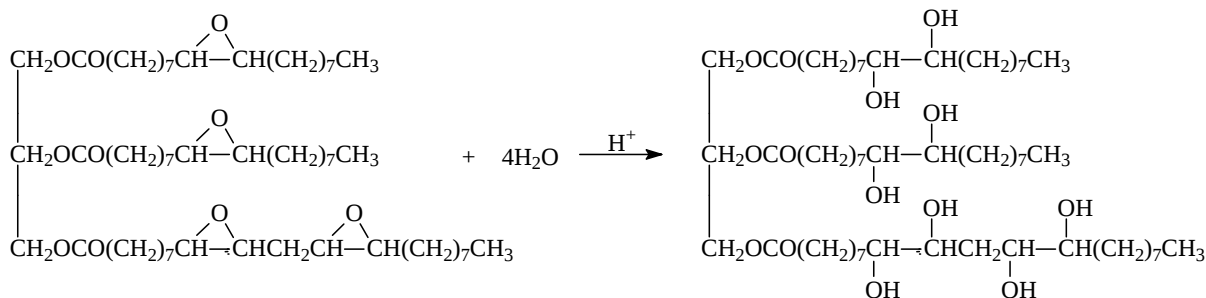
i stosunku molowego KO/OR na obniżenie selektywności jest największy w górnych zakresach zmian tych parametrów.

Rys. 60 pokazuje przebiegi selektywności wywołane jednoczesnymi zmianami temperatury procesu i czasu reakcji. Najwyższą selektywność 100% mol w temperaturze $37\div 65^{\circ}\text{C}$ otrzymuje się po czasie reakcji 6 h. Wydłużając czas reakcji od 2 do 6 h w temperaturze około 35°C selektywność wzrasta od 50,4% mol do prawie 99% mol. W temperaturze 62°C wartość tę osiąga już po czasie 4,2 h.

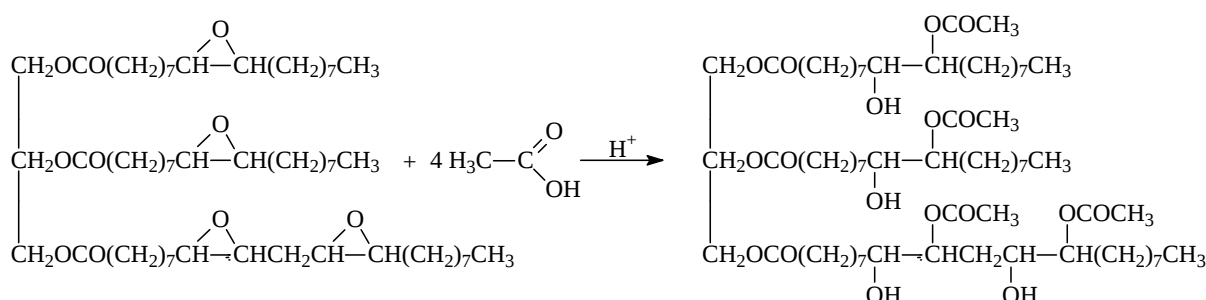
Wpływ stosunków molowych nadtlenu dwuwodoru do oleju $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ i kwasu octowego do oleju KO/OR na selektywność przemiany do EOR przedstawiono na rysunku 61. Ze współdziałania tych parametrów wynika, że selektywność przemiany do EOR utrzymuje się na poziomie 99% mol w dolnych zakresach ich zmian. Powyżej przedziału stosunków molowych $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KO/OR} = 4,7/1,68/1$ i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KO/OR} = 11,1/1,05/1$ mol/mol selektywność obniża się od 99 do 70,0% mol. Bezpieczny zakres parametrów, pozwalający uzyskać selektywność przemiany EOR 99% mol obejmuje więc cały badany zakres zmian stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 4,7\div 11,1$ mol/mol o ile stosunek molowy KO/OR nie przekracza 1,05 mol/mol. Tę samą, sięgającą 99% mol selektywność utrzyma się, ograniczając stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ do zakresu np.: $4,7\div 6,3:1$ mol/mol, o ile stosunek molowy KO/OR nie będzie przekraczał $1,47:1$ mol/mol.

Analizując współdziałanie czasu reakcji i stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ – rys. 62 widać, że selektywność przemiany do EOR osiąga maksymalną wartość w całym zakresie zmian stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ o ile czas reakcji nie jest krótszy niż 5,8 h. Zwiększenie stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ pozwala uzyskać wysoką selektywność przemiany po czasie krótszym. Przy stosunku molowym $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 11,1$ mol/mol najwyższą selektywność – 99% mol uzyskuje się już po czasie około 4 h.

Ze współdziałania parametrów: czas reakcji – stosunek molowy KO/OR (rys. 63) wynika, że najwyższa selektywność – 99% mol występuje w przedziale zmian stosunku molowego KO/OR = $1,43\div 1,83$ mol/mol i czasu reakcji $2\div 3,5$ h, a także w przedziale stosunku KO/OR = $0,63\div 1,13$ mol/mol po czasie reakcji $4,5\div 6$ h. Obniżanie się selektywności przemiany do epoksydowanego oleju podczas zwiększania stosunku molowego KO/OR i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ jest spowodowane przebiegiem reakcji ubocznych częściowego uwodnienia pierścieni oksiranowych w środowisku kwaśnym, np. zgodnie z reakcją:



oraz częściowego otwierania tych pierścieni pod wpływem powstającego kwasu octowego, z utworzeniem hydroksyoctanów, np.:



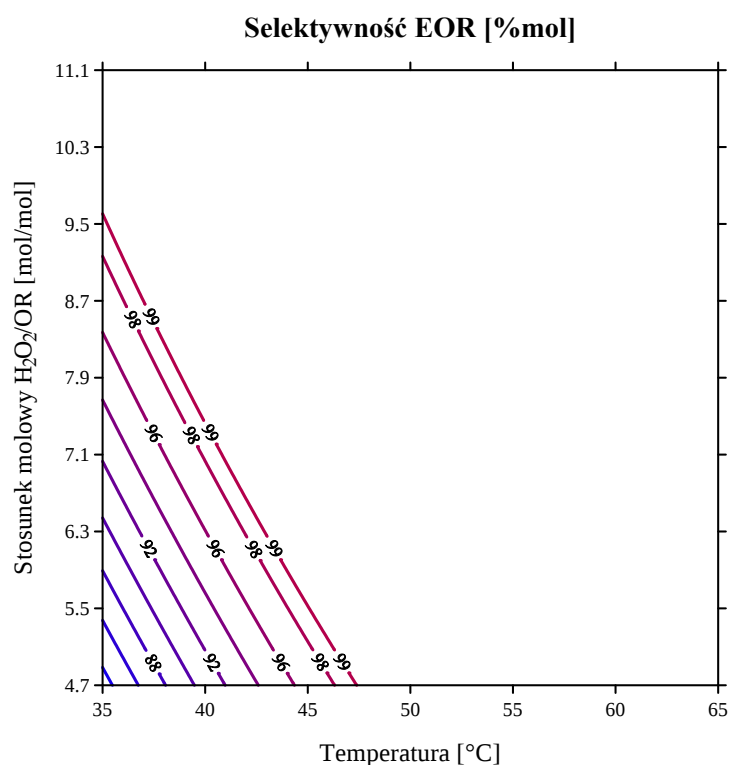
Utworzone hydroksyoctany estrów glicerolu i kwasów tłuszczowych mogą reagować dalej z utworzeniem dioctanów. Mogą również następować przegrupowania grup $-\text{OH}$ do karbonylowych.

W celu wykazania wpływu parametrów na selektywność przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego w tabeli 25 przedstawiono wartości selektywności, otrzymane z funkcji regresji Y_5 w charakterystycznych punktach planu doświadczeń, określających maksimum funkcji.

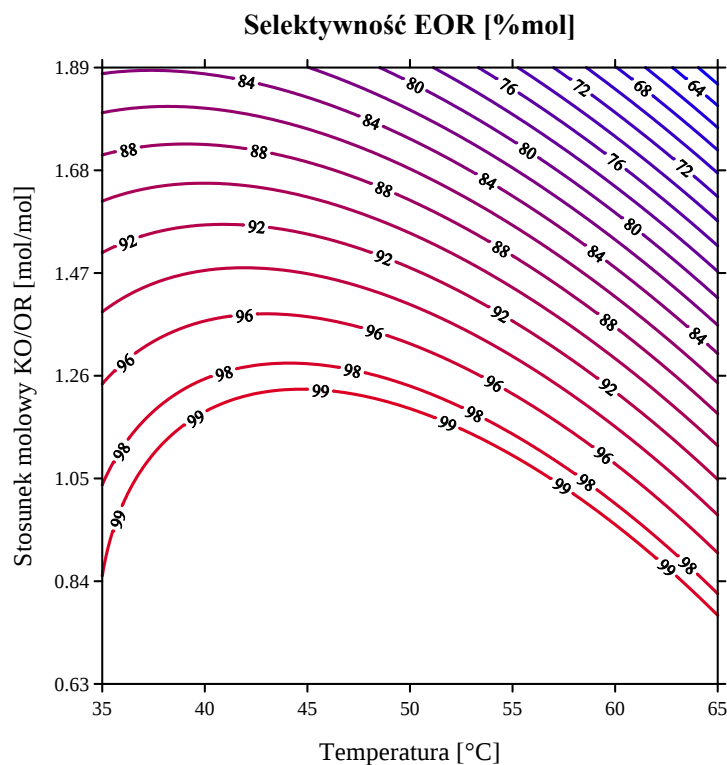
Tabela 25. Selektywności przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego (Y_5) w charakterystycznych punktach planu doświadczeń, określających maksimum funkcji

Poziom parametru reakcji		Selektywność przemiany do EOR przy zmianie parametru reakcji [%mol]			
	Czynnik zakodowany	Temperatura	Stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$	Stosunek molowy KO/OR	Czas reakcji
		[°C]	[mol/mol]	[mol/mol]	[h]
		X_1	X_2	X_3	X_4
Gwiazdowy niższy	-2	99,2	102,2	107,5	78,9
Niższy	-1	105,0	105,0	103,3	88,6
Podstawowy	0	107,4	106,8	96,9	96,6
Wyższy	1	106,4	107,5	88,4	102,9
Gwiazdowy wyższy	2	101,9	107,0	77,7	107,5

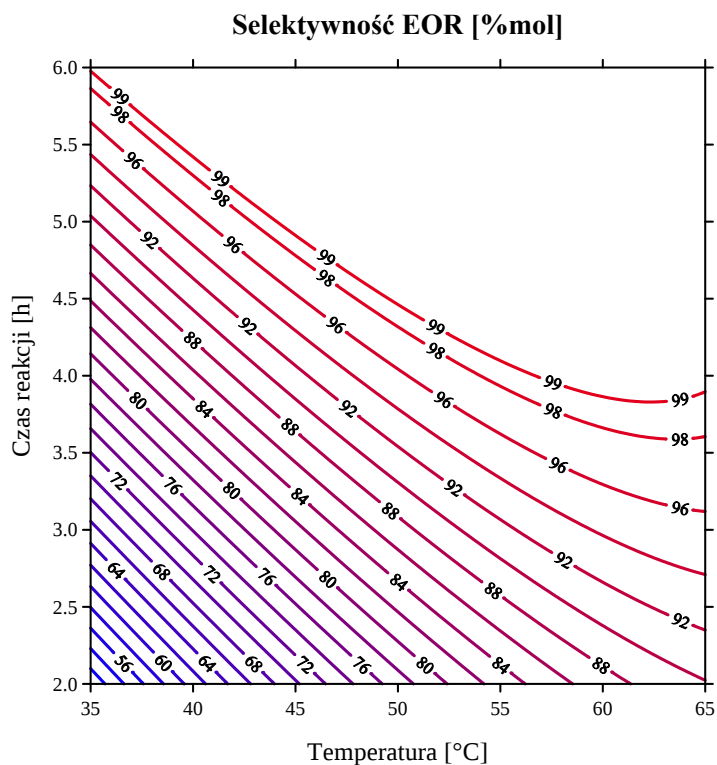
Dane z tabeli 25 przedstawiono ponadto graficznie na rys. 64. Wynika z nich, że wszystkie badane parametry w różny sposób wpływają na zmianę selektywności. Temperatura i stosunek molowy nadtlenu diwodoru do oleju wpływają w mniejszym stopniu niż stosunek molowy kwasu octowego do oleju a także mniejszy jest wpływ czasu reakcji.



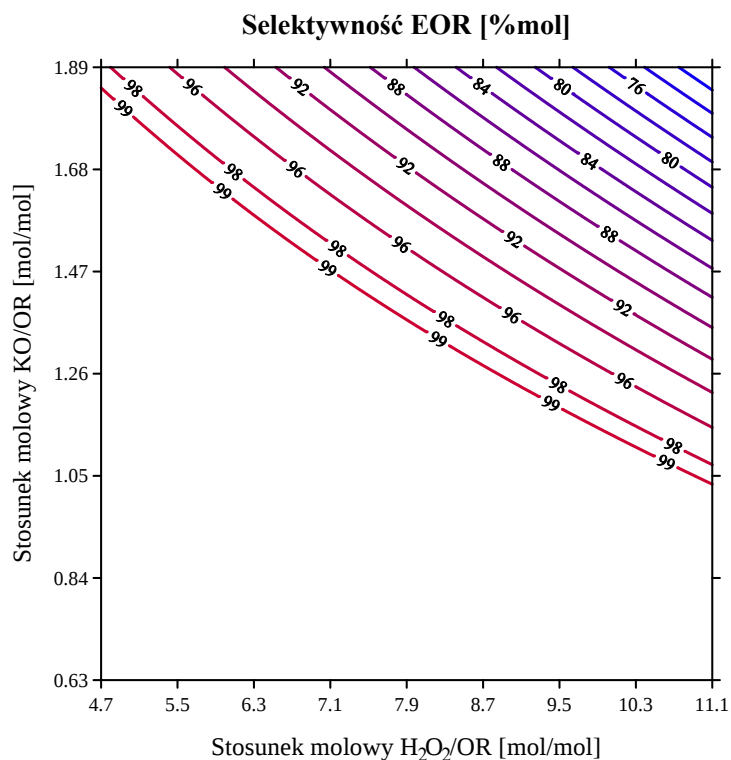
Rys. 58. Wpływ temperatury i stosunku molowego H_2O_2/OR na selektywność przemiany do EOR; stosunek molowy $KO/OR = 0,63$ mol/mol, czas reakcji 6 h



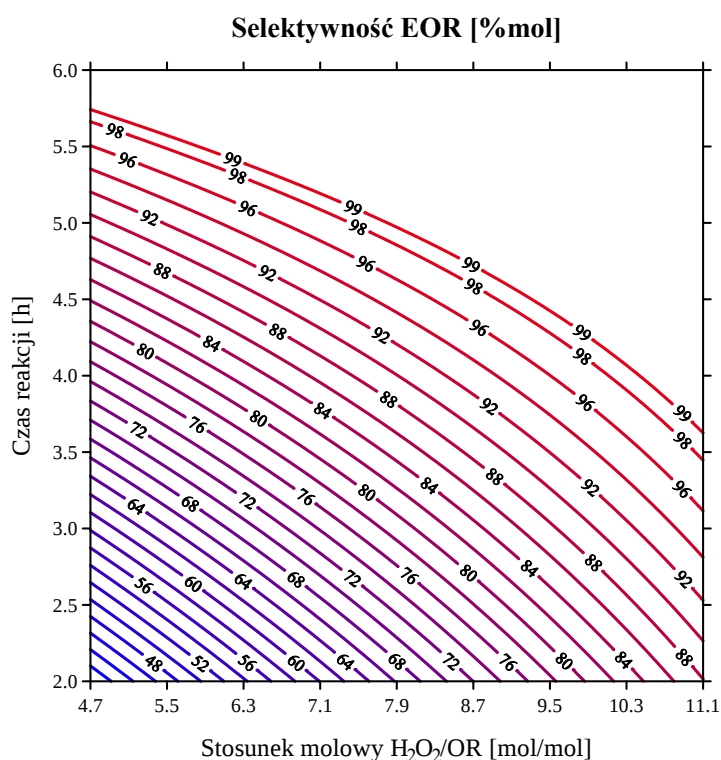
Rys. 59. Wpływ temperatury i stosunku molowego KO/OR na selektywność przemiany do EOR; stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 9,7 \text{ mol/mol}$, czas reakcji 6 h



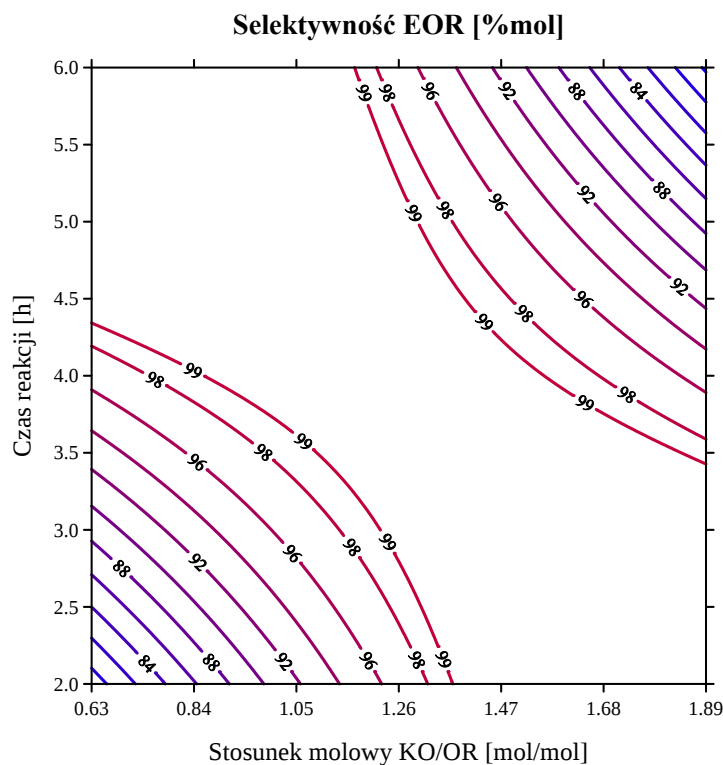
Rys. 60. Wpływ temperatury i czasu reakcji na selektywność przemiany do EOR; stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 9,7 \text{ mol/mol}$, stosunek molowy KO/OR = 0,63 mol/mol



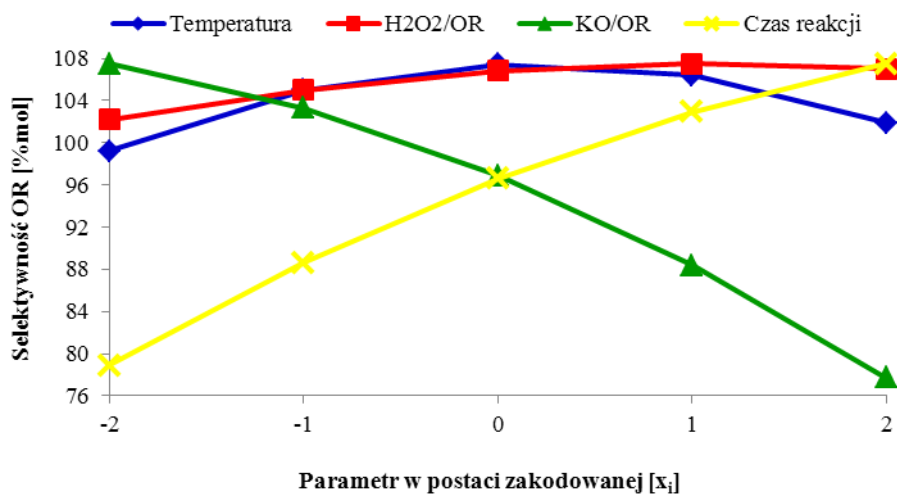
Rys. 61. Wpływ stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ i stosunku molowego KO/OR na selektywność przemiany do EOR; temperatura $51,5^\circ\text{C}$, czas reakcji 6 h



Rys. 62. Wpływ stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ i czasu reakcji na selektywność przemiany do EOR; temperatura $51,5^\circ\text{C}$, stosunek molowy $\text{KO}/\text{OR} = 0,63 \text{ mol/mol}$



Rys. 63. Wpływ stosunku molowego KO/OR i czasu reakcji na selektywność przemiany do EOR; temperatura 51,5°C, stosunek molowy H₂O₂/OR = 9,7 mol/mol



Rys. 64. Wpływ pojedynczych parametrów (czynniki niezależne) w postaci zakodowanej na selektywność przemiany do EOR

13.9. Ocena procesu epoksydowania oleju rzepakowego według wybranych kryteriów

Porównanie przedstawionych optymalnych parametrów poszczególnych funkcji odpowiedzi ($Y_1 \div Y_5$) pozwala stwierdzić, że nie jest możliwe uzyskanie maksymalnej selektywności przemiany do EOR (Y_5), przy jednoczesnym uzyskaniu maksimum pozostałych funkcji przy tym samym ustalonym zbiorze parametrów technologicznych. Wartości parametrów reakcji (czynniki niezależnych), przy których uzyskuje się maksymalne selektywności przemiany do EOR i maksymalne wartości pozostałych funkcji zdecydowanie różnią się między sobą.

Różny wpływ parametrów reakcji na funkcje opisujące proces epoksydowania oleju rzepakowego oraz ich niejednakowy udział w badanych funkcjach regresji pozwalają jednak określić ogólne parametry w których proces przebiega najkorzystniej. Można uzyskać najkorzystniejszy z punktu widzenia technologicznego, całościowy zbiór parametrów prowadzenia procesu epoksydowania oleju rzepakowego, przy którym uzyskuje się wysoką selektywność przemiany do EOR przy jednocześnie akceptowalnych wartościach konwersji OR, wydajności EOR i LE oraz LJ.

Przeprowadzono eksperymenty w optymalnym dla LJ, LE, K i W zbiorze parametrów (jeden zbiór parametrów), jak również w optymalnym zbiorze parametrów dla S. W tabeli 26 przedstawiono wyznaczone przez program (w oparciu o równania regresji) optymalne wartości parametrów poszczególnych funkcji, rozszerzone o zakres błędów oraz wyniki uzyskane doświadczalnie dla danego zbioru parametrów.

Tabela 26. Optymalne parametry technologiczne kolejnych funkcji odpowiedzi ($Y_1 \div Y_5$) i uzyskane dla nich wartości funkcji

Parametr		Jednostka	LJ [mol/100g oleju]	LE [mol/100g oleju]	K [%mol]	W [%mol]	S [%mol]
			Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
x_1	Temperatura	[°C]	65	65	65	65	51,5
x_2	Stosunek H_2O_2/OR	[mol/mol]	11,1	11,1	11,1	11,1	9,7
x_3	Stosunek KO/OR	[mol/mol]	1,89	1,89	1,89	1,89	0,63
x_4	Czas reakcji	[h]	6	6	6	6	6
Przewidziane optymalne wartości funkcji odpowiedzi			0,027±0,013*	0,207±0,012	91,0±4,5	66,2±3,8	107,5±8,1
Otrzymane doświadczalnie wartości funkcji odpowiedzi			0,051	0,186	83,7	59,3	99,2

* dla funkcji Y_1 jest to wartość minimalna

Otrzymane doświadczalnie wartości funkcji LJ, LE, K i W mają nieco mniej korzystne wartości niż uzyskane na podstawie modelu matematycznego. Jednakże biorąc pod uwagę granice błędów dla poszczególnych funkcji różnice te nie są tak duże i otrzymane wyniki są możliwe do zaakceptowania. Dla selektywności przemiany do EOR metodą doświadczalną uzyskano wysoką i możliwą do przyjęcia wartość funkcji. Wartość uzyskana z równania regresji jest również do przyjęcia, bowiem mieści się w granicach błędu.

Ponadto warto podkreślić, że wartości funkcji odpowiedzi K i W, obliczone na podstawie modelu matematycznego są takie same w granicach błędu jak wartości funkcji obliczone z modelu LJ i LE według równań 7 i 8. Na przykład wartości funkcji obliczone z równań 7 i 8 wynoszą: $K = 91,4\% \text{ mol}$ i $W = 65,9\% \text{ mol}$, podczas gdy wartości obliczone na podstawie modelu wynoszą: $K = 91,0 \pm 4,5\% \text{ mol}$ i $W = 66,2 \pm 3,8\% \text{ mol}$.

Wartość funkcji S obliczona według równania 9 wynosi: $S = 111,1\% \text{ mol}$, co również mieści się w granicach błędu wyznaczonego przez model matematyczny: $S = 107,5 \pm 8,1\% \text{ mol}$. Osiągnięcie takiego wyniku w rzeczywistych pomiarach, zgodnie z definicją selektywności, oczywiście nie powinno mieć miejsca. Aby to wyjaśnić należy uwzględnić fakt, że wartości te są obliczone na podstawie modeli otrzymanych w przybliżeniu z rzeczywistych, doświadczalnych wyników z równania regresji w formie wielomianu drugiego stopnia. Wielomian pomimo wielu korzyści i szerokiego zastosowania posiada także wady. Do wad tych zaliczyć można zawyżanie wartości funkcji, co wynika z własności wielomianu, szczególnie na granicach badanych przedziałów, gdzie zgodnie z macierzą planu rotacyjno-uniformalnego wykonuje się mniej eksperymentów. Pomimo tego faktu taka forma wielomianu nie dyskryminuje jego zastosowania praktycznego, decyzja ta należy do badacza. W powyższym przypadku analiza wykazuje dobre przystosowanie modelu do wyników doświadczalnych, jak również wysoką zbieżność modelu z doświadczalnie obserwowanymi wartościami selektywności jako funkcją zmiennych parametrów procesu. Model dobrze odzwierciedla tendencje zmian funkcji podczas zmian parametrów technologicznych.

Dla parametrów technologicznych określających maksymalne wartości funkcji LJ, LE, K i W wartość funkcji selektywności przemiany do EOR wynosi tylko $S = 50,3\% \text{ mol}$. Wartość maksymalna selektywności funkcji ($S = 99\% \text{ mol}$) obserwowana jest przy następujących parametrach: temperatura $51,5^\circ\text{C}$, stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR} = 9,7 \text{ mol/mol}$, stosunek molowy $\text{KO/OR} = 0,630 \text{ mol/mol}$ i czas reakcji 6 h. Jednak przy tych parametrach wartości funkcji LJ, LE K i W osiągają znacząco mniej korzystne wartości w porównaniu z optymalnymi: $\text{LJ} = 0,197 \text{ mol/100g OR}$, $\text{LE} = 0,131 \text{ mol/100g OR}$, $K = 36,6\% \text{ mol}$, $W = 41,4\% \text{ mol}$.

Dla parametrów pozwalających otrzymać selektywność na poziomie ok. $S = 80\%$ mol, z równań regresji obliczono wartości pozostałych funkcji: LJ, LE, K i W, zmieniając kolejno jeden parametr: temperaturę, stosunek molowy H_2O_2/OR , stosunek molowy KO/OR i czas reakcji. Zaobserwowano, że najmniejsze odchylenia wartości funkcji LJ, LE K i W od ich optymalnych wartości uzyskuje się po zastosowaniu następujących parametrów: temperatura $65^\circ C$, stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol, stosunek molowy $KO/OR = 1,20$ mol/mol i czas reakcji 6 h. Wartości ustalonych funkcji wynoszą odpowiednio: $LJ = 0,096$ mol/100g OR, $LE = 0,189$ mol/100g OR, $K = 69,1\%$ mol, $W = 60,4\%$ mol. Selektywność ok. 80% mol można też osiągnąć przy stosunku molowym $H_2O_2/OR = 6,0$ mol/mol i pozostałych parametrach ustalonych na optymalnych poziomach dla danej funkcji, a także w temperaturze $35^\circ C$ i przy pozostałych parametrach również utrzymanych na poziomie optimum. Jednak dla tych dwóch zbiorów wartości parametrów różnice między wartościami funkcji LJ, LE, K i W a ich wartościami optymalnymi są większe.

Dla wszystkich przeprowadzonych eksperymentów obliczona konwersja nadtlenu diwodoru jest wysoka i wynosi $98\div 99\%$ mol.

14. Epoksydowanie oleju rzepakowego w obecności rozpuszczalnika

W ostatnim etapie badań epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasami „in situ” porównano epoksydowanie oleju rzepakowego w obecności i bez rozpuszczalnika. Przedstawione w literaturze (19) (35) epoksydowanie innych olejów roślinnych często prowadzono w obecności rozpuszczalnika, najczęściej w środowisku toluenu lub benzenu. Do badań porównawczych, w tej pracy użyto toluenu.

W tej pracy proces przeprowadzono stosując dwa różne zestawy parametrów technologicznych (1 i 2). Parametry te w toku wcześniejszych badań okazały się jednymi z najlepszych. Stosowano olej rzepakowy o liczbie jodowej $LJ = 0,314 \text{ mol}/100\text{g}$ OR i następujące parametry:

1 – temperatura 60°C ; stosunki molowe reagentów $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KO}/\text{OR} = 4,7:1,55:1 \text{ mol/mol}$; szybkość mieszania 700 obr/min; czas reakcji $t = 6 \text{ h}$

2 – temperatura 60°C ; stosunki molowe reagentów $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KO}/\text{OR} = 9,5:0,63:1 \text{ mol/mol}$; szybkość mieszania 700 obr/min; czas reakcji $t = 6 \text{ h}$

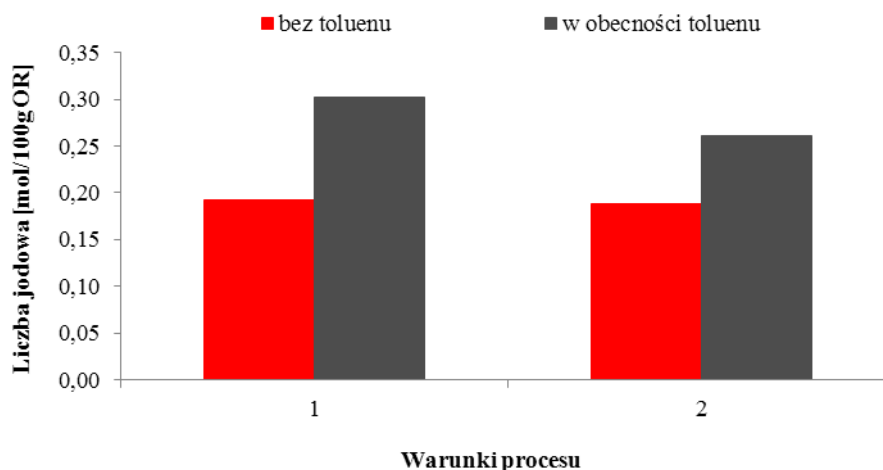
W obydwu próbach stężenie kwasu siarkowego w stosunku do sumy H_2O_2 i kwasu karboksylowego wynosiło 2% mol. W przypadku doświadczeń w obecności rozpuszczalnika użyto jego czterokrotny nadmiar masowy w stosunku do oleju.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 27.

Tabela 27. Wartości liczb jodowych i epoksydowych otrzymane po epoksydowaniu w obecności i bez rozpuszczalnika

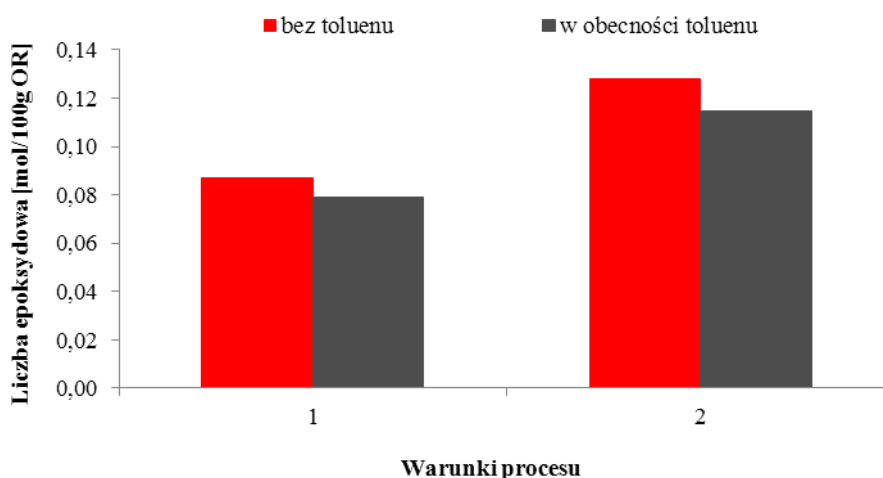
PROCES	LICZBA JODOWA		LICZBA EPOKSYDOWA	
Warunki procesu	1	2	1	2
Bez toluenu	0,192	0,188	0,087	0,128
W obecności toluenu jako rozpuszczalnika	0,302	0,261	0,079	0,114

Parametry 1 pozwalały uzyskać zadowalające wartości LJ i LE ale nieco korzystniejsze wartości tych liczb wystąpiły w obecności parametrów 2.



Rys. 65. Zmiany liczby jodowej w badanych procesach

Wyniki oznaczeń liczb jodowych przedstawiono ponadto graficznie na rys. 65. Podczas prowadzenia procesu bez toluenu wartość liczby jodowej w stosunku do wyjściowej obniża się średnio prawie o połowę zarówno w warunkach 1 jak i 2. Ponadto wartość liczby jodowej oleju epoksydowanego w obecności toluenu w warunkach procesu 1 (niższy stosunek molowy H_2O_2/OR , wyższy KO/OR) niewiele różni się od uzyskanej w warunkach procesu 2. Obecność toluenu przy wyższym stosunku molowym H_2O_2/OR i niższym KO/OR (warunki 2) pozwala uzyskać tylko nieco niższą liczbę jodową. W porównaniu z liczbą jodową oleju wyjściowego obniżenie liczb jodowych olejów epoksydowanych według warunków 1 i 2 i w obecności toluenu też nie jest duże. Liczba jodowa jest wyznacznikiem obecności wiązań podwójnych, dlatego w końcowym produkcie powinna być jak najniższa. Najkorzystniej osiąga się to bez wprowadzania toluenu.



Rys. 66. Zmiany liczby epoksydowej w badanych procesach

Na rys. 66 przedstawiono natomiast uzyskane wartości liczby epoksydowej, która jest wyznacznikiem powstawania wiązań epoksydowych. Wartość liczby epoksydowej oleju w obecności toluenu w warunkach prowadzenia procesu 1 jest nieco niższa (0,079 mol/100g OR) niż w procesie prowadzonym w tych samych warunkach ale bez rozpuszczalnika (0,087 mol/100g OR). Warunki 2 prowadzenia procesu wskazują na większe ilości grup epoksydowych w porównaniu z warunkami 1. Proces bez dodawania toluenu daje najwyższą wartość liczby epoksydowej. Liczba ta jest nieco wyższa niż w procesie z rozpuszczalnikiem – toluenem (warunki 1 i 2) i znacznie wyższa niż w warunkach 1. Nie tyle obecność toluenu co warunki prowadzenia epoksydowania (wysoki stosunek H_2O_2/OR , niski KO/OR) są więc istotne dla uzyskania wysokich liczb epoksydowych.

Porównując wyniki badań w obecności i bez rozpuszczalnika stwierdzono, że w procesie bez rozpuszczalnika otrzymuje się podobne, a nawet nieco niższe wartości LJ (korzystniejsze) niż w procesie z rozpuszczalnikiem. Korzystniejszy przebieg epoksydowania bez rozpuszczalnika znajduje również potwierdzenie w wartościach liczb epoksydowych. Dotyczy to zwłaszcza warunków procesu 2, a więc procesu prowadzonego przy większym nadmiarze nadtlenu diwodoru w stosunku do ilości wiązań nienasyconych w OR i niższym kwasu octowego w stosunku do tychże wiązań w porównaniu z parametrami procesu 1.

15. Podsumowanie i wnioski

Analiza wyników epoksydowania oleju rzepakowego nadkwasami otrzymywanymi „in situ” pozwala na następujące stwierdzenia:

1. Epoksydowanie oleju rzepakowego przebiega zadowalająco za pomocą nadkwasu octowego lub mrówkowego, otrzymywanymi „in situ” w reakcji odpowiednio kwasu octowego lub mrówkowego z 30-proc. nadtlenkiem diwodoru w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora.
2. Z badań wstępnych wynika, że nie jest korzystne stosowanie stężonych roztworów nadtlenku diwodoru, tj. o stężeniu przekraczającym 30-proc. W obecności nadtlenku diwodoru o stężeniu 60-proc. polimeryzacja oleju i utworzonego epoksydowanego oleju zachodzi do tego stopnia, że uniemożliwia wydzielenie właściwego produktu.
3. Ze względu na bezpieczeństwo przebiegu epoksydowania, brak okresów indukcji, podobne wyniki końcowe, przy nieco dłuższych czasach reakcji, w warunkach „in situ” proces należy prowadzić nadkwasem octowym. Istotnymi parametrami procesu są: temperatura, stosunek molowy H_2O_2/OR , stosunek molowy KO/OR , intensywność mieszania oraz czas reakcji. W celu ustalenia optymalnych parametrów epoksydowania zbadano wpływ parametrów w następujących zakresach zmian:
 - temperatura $35 \div 65$ [°C],
 - stosunek molowy H_2O_2/OR $4,7 \div 11,1$ [mol/mol],
 - stosunek molowy KO/OR $0,63 \div 1,89$ [mol/mol],
 - czas reakcji $2 \div 6$ [h],
 - stała ilość kwasu siarkowego – 2% mol w stosunku do czynnika epoksydującego ($H_2O_2 + KO$),
 - szybkość mieszania 500 obr/min.
4. Wyniki oznaczeń stężenia nadtlenku diwodoru dla dowolnego zestawu wyżej wymienionych parametrów wskazują na wysoką konwersję nadtlenku diwodoru tj. $98 \div 99\%$ mol
5. Optymalizację parametrów technologicznych wykonano w oparciu o plan rotacyjno-uniformalny, przy czterech wyżej wymienionych czynnikach niezależnych (parametrach). Jako kryteria oceny przebiegu procesu przyjęto: liczbę jodową, liczbę epoksydową, konwersję OR, wydajność EOR oraz selektywność OR.
6. Analiza wyników badań optymalizacyjnych pozwoliła wysunąć następujące wnioski:

a) Zmiany parametrów procesu wykazują istotny wpływ na wartości liczby jodowej. Najniższe wartości liczby jodowej otrzymuje się w zakresie wyższych temperatur i przy wyższych stosunkach molowych nadtlenu diwodoru do oleju rzepakowego. Podwyższanie temperatury przy pozostałych parametrach ustalonych na poziomie optymalnym prowadzi do niższych, a więc korzystniejszych wartości liczb jodowych. Istotne obniżanie się liczby jodowej obserwuje się również przy zwiększaniu stosunku molowego nadtlenu diwodoru do oleju rzepakowego. Wskazuje na to zagęszczanie się izolinii liczb jodowych w górnych zakresach zmian temperatury i stosunku molowego H_2O_2/OR w porównaniu z przebiegiem w dolnych zakresach zmian tych parametrów. Znaczący jest również wpływ stosunku molowego KO/OR i czasu reakcji. W tym przypadku podwyższanie stosunku molowego kwasu octowego do oleju i wydłużanie czasu reakcji, przy ustalonych pozostałych parametrach również powoduje obniżanie się liczby jodowej. Najniższą wartość liczby jodowej uzyskuje się w następujących warunkach:

- temperatura 65 [°C],
- stosunek molowy H_2O_2/OR 11,1 [mol/mol],
- stosunek molowy KO/OR 1,89 [mol/mol],
- czas reakcji 6 [h].

b) Badane parametry wpływają również na wartości liczb epoksydowych otrzymywanego oleju. Podwyższanie temperatury przy ustalonych i najkorzystniejszych pozostałych parametrach powoduje wzrost liczby epoksydowej. Podobny wpływ obserwuje się przy podwyższaniu stosunku molowego kwasu octowego do oleju. Przebieg izolinii liczb epoksydowych wykazuje na największe ich zmiany podczas zmian stosunku molowego H_2O_2/OR . Najmniejszy ale istotny wśród badanych parametrów jest wpływ czasu reakcji. Maksymalną wartość liczby epoksydowej otrzymuje się przy takich samych parametrach, przy których liczby jodowe uzyskują minimum wartości. Nie są one jednak prostym odwzorowaniem liczb jodowych. Utworzone pierścienie oksiranowe częściowo bowiem przereagowują do glikoli, związków hydroksyacetylowych, diacetylowych i karbonylowych.

c) Przebieg konwersji OR wykazuje podobne tendencje zmian. Podwyższanie temperatury reakcji i stosunku molowego H_2O_2/OR , przy stałych, najkorzystniejszych wartościach pozostałych parametrów, powoduje wzrost konwersji. Podobne zmiany konwersji następują podczas zwiększania stosunku molowego kwasu octowego do

oleju rzepakowego (KO/OR) i czasu reakcji. Maksymalną konwersję OR otrzymuje się przy tych samych wartościach parametrów co najniższe LJ i najwyższe LE.

- d) Przebieg zmian wydajności EOR wskazuje, że podwyższanie stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ w zakresie $4,7\div 11,1$ mol/mol w największym stopniu zwiększa jej wartości. Wpływ zwiększania stosunku molowego kwasu octowego do oleju rzepakowego (KO/OR) i temperatury jest bardzo podobny i mniejszy niż wpływ stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$. Niższa wydajność, przy niskich stosunkach molowych KO/OR i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ jest przede wszystkim spowodowana wolniejszym przebiegiem reakcji tworzenia nadkwasu w porównaniu z reakcją nadkwasu z wiązaniem nienasyconym oleju. Ilość nadkwasu ma decydujące znaczenie dla uzyskania wysokich wydajności epoksydowanego oleju. Znacznie mniejszy wpływ na wydajność EOR mają zmiany czasu reakcji. Maksymalną wydajność EOR osiąga się przy tych samych parametrach jak w przypadku najwyższej LE, konwersji OR i najniższej LJ.
- e) Przebieg izolinii selektywności przemiany do epoksydowanego oleju, podczas współdziałania stosunku molowego KO/OR i temperatury wskazuje szeroki zakres zmian temperatury i nieco mniejszy stosunku molowego, w którym selektywność wynosi 99% mol. Znaczące obniżenie selektywności następuje po zwiększeniu stosunku molowego KO/OR powyżej równomolowego w zakresie temperatur $36\div 50^\circ\text{C}$. Podwyższenie stosunku molowego KO/OR od 1,05 do górnej granicy 1,89 mol/mol w temperaturze 35°C obniża selektywność od 99 do 84% mol, a w temperaturze 65°C do 62% mol. Podwyższenie temperatury i stosunku molowego KO/OR znacząco obniża selektywność, zwłaszcza w górnych zakresach zmian tych parametrów (65°C , 1,89 mol/mol). Odwrotna sytuacja występuje podczas współdziałania czasu reakcji i stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$. Sелеktywność przemiany do EOR osiąga maksymalną wartość w badanym zakresie zmian stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$, tj. $4,7\div 11,1$ mol/mol po czasie reakcji 5,8 h. Zwiększenie stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ do 11,1 mol/mol pozwala uzyskać maksymalną selektywność – 99% mol po najkrótszym czasie około 4 h. Współdziałanie czasu reakcji i temperatury wskazuje, że podwyższanie temperatury umożliwia skrócenie czasu reakcji bez obniżenia selektywności EOR. Korzyści dla selektywności z prowadzenia procesu w dolnym zakresie zmian stosunku molowego KO/OR i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OR}$ widać zwłaszcza podczas współdziałania tych parametrów. Znaczące obniżanie się selektywności przemiany do epoksydowanego oleju podczas zwiększania stosunku molowego KO/OR jest spowodowane przebiegiem reakcji ubocznych: uwodnienia pierścienia

oksyranowego, oraz jego otwierania pod wpływem kwasu octowego. Maksymalną selektywność przemiany do epoksydowanego oleju rzepakowego otrzymuje się przy następujących parametrach procesowych:

- temperatura 51,5 [°C],
- stosunek molowy H_2O_2/OR 9,7 [mol/mol],
- stosunek molowy KO/OR 0,63 [mol/mol],
- czas reakcji 6 [h].

Konwersja OR wynosi wówczas 36,6% mol, wydajność EOR 41,4% mol, $LJ = 0,197$ mol/100g OR, $LE = 0,131$ mol/100g OR.

- f) Dla tych samych wartości parametrów technologicznych: temperatura 65°C, stosunek molowy $H_2O_2/OR = 11,1$ mol/mol, stosunek molowy $KO/OR = 1,89$ mol/mol i czas reakcji 6 h, funkcje odpowiedzi: LJ, LE, K i W osiągają najwyższe wartości. Selektywność epoksydowania po zastosowaniu tych parametrów wynosi 72,7% mol i nie jest najwyższa. Parametry pozwalające osiągnąć maksymalną selektywność różnią się od tych przy których pozostałe funkcje, tj. LJ, LE, K i W osiągają maksymalne wartości.
7. Uznając nadrzędność funkcji selektywności przemiany do EOR nad pozostałymi funkcjami i szukając zbieżności z maksymalnymi wartościami funkcji: LJ, LE, K, W można zaproponować zbiór parametrów technologicznych pozwalających uzyskać wysoką selektywność przy jednocześnie nieco niższych wartościach konwersji i wydajności. Tego typu zbiory parametrów i odpowiadających im funkcji przedstawiono w tabeli 28. Stosując parametry technologiczne: temperatura 65°C, stosunek molowy $H_2O_2/OR = 9,7$ mol/mol, stosunek molowy $KO/OR = 1,15$ mol/mol, czas reakcji 6 h, ilość katalizatora (H_2SO_4) 2% mol w stosunku do sumy ($H_2O_2 + KO$), szybkość mieszania 500 obr/min otrzymuje się epoksydowany olej rzepakowy z selektywnością 90,0% mol, wydajność EOR wynosi wówczas 56,0% mol, konwersja OR 60,8% mol. Liczba epoksydowa wynosi wówczas 0,176 mol/100g OR, a jodowa 0,122 mol/100g OR.

Tabela 28. Parametry pozwalające uzyskać wysokie selektywności przemiany do EOR przy jednoczesnych nieco niższych wartościach pozostałych funkcji

S [%mol]	95,0	90,0	85,0	80,0
Temperatura [°C]	40	65	65	65
Stosunek H ₂ O ₂ /OR [mol/mol]	5,9	9,7	5,6	11,1
Stosunek KO/OR [mol/mol]	1,89	1,15	1,89	1,2
Czas reakcji [h]	6	6	6	6
Katalizator – H ₂ SO ₄ [%mol] (względem H ₂ O ₂ + KO)	2	2	2	2
Szybkość mieszania [obr/min]	500	500	500	500
LJ [mol/100g OR]	0,163	0,122	0,132	0,096
LE [mol/100g OR]	0,143	0,176	0,158	0,189
K [%mol]	47,3	60,8	57,4	69,1
W [%mol]	45,7	56,0	50,2	60,4
ΔLJ	0,136	0,095	0,105	0,069
ΔLE	0,064	0,031	0,049	0,018
ΔK	43,7	30,2	33,6	21,9
ΔW	20,5	10,2	16,0	5,8

8. Badanie celowości użycia rozpuszczalnika podczas epoksydowania oleju rzepakowego wskazuje na brak korzyści z tytułu tego typu operacji jednostkowej.

Literatura

1. E. Grzywa, J. Molenda. *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Tom 2. WNT, Warszawa, 2000.
2. A. Zieliński. *Chemiczna technologia organiczna*. WNT, Warszawa, 1973.
3. L. Tokarzewski, J. Borek, W. Pietranek. *Procesy jednostkowe w technologii chemicznej*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1994.
4. R. Bogoczek, E. Kociołek-Balawejder. *Technologia chemiczna organiczna, Część I*. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Wrocław, 1990.
5. G. Patrick. *Krótkie wykłady: Chemia organiczna*. PWN, Warszawa, 2002.
6. J. McMurry. *Chemia organiczna*. PWN, Warszawa, 2000.
7. R. T. Morrison, R. N. Boyd. *Chemia organiczna, Tom 1*. PWN, Warszawa, 1998.
8. P. Penczek, P. Czub, Z. Bończa - Tomaszewski, J. Pielichowski. *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. WNT, Warszawa, 2002.
9. P. Mastalerz. *Chemia organiczna*. PWN, Warszawa, 1984.
10. C. Cai, H. Dai, R. Chen, C. Su, X. Xu, S. Zhang, L. Yang. Studies on the kinetics of in situ epoxidation of vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2008, **110**, 341-346.
11. R. Mungroo, N. 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.
12. V. V. Goud, N. C. Pradhan, A. V. Patwardhan. Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H_2O_2 . *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, **83** (7), 635-640.
13. V. V. Goud, A. V. Patwardhan, N. C. Pradhan. Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresource Technol.* 2006, **97**, 1365-1371.
14. Pat. USA 3 953 480, 1976. S. Y. Delavarenne, F. Weiss, J. P. Schirmann.
15. Pat. USA 4 026 908, 1977. M. Pralus, J. P. Schirmann, S. Y. Delavarenne.
16. E. Milchert. Znaczenie i obecny stan technologii syntezy tlenku propylenu. *Przem. Chem.* 1991, **70** (6), 254-256.
17. Z. Brojer, Z. Hertz, P. Penczek. *Żywice epoksydowe*. WNT, Warszawa, 1972.
18. R. Kuboszek, W. Kutkiewicz, J. Hackel. Kwas nadctowy. Badania nad otrzymywaniem. *Przem. Chem.* 1963, **42** (10), 551-556.
19. Pat. USA 0287007 A1, 2009. T. W. Abraham, C. M. Tanger.
20. D. Swern i inni. *Organic peroxides*, Tom 2. Wiley Interscience, New York, 1972.
21. O. L. Mageli, D. Swern i inni. *Organic Peroxides*, Tom 1. Wiley Interscience, New York, 1970.
22. Pat. USA 6 734 315 B1, 2004. J. A. Nowak, T. A. Zillner, L. P. Mullin.
23. Pat. USA 3 236 883, 1966. J. Lösch.

24. A. I. Vogel. *Preparatyka organiczna*. WNT, Warszawa, 2006.
25. A. G. Davies. *Organic peroxides*. Butterworths, London, 1961.
26. Pat. USA 2 804 473, 1957. B. Phillips, F. C. Frostick, P. S. Starcher.
27. E. Milchert. Epoksydowanie związków nienasyconych nadkwasami. *Chemik*. 1999, **12**, 315-317.
28. R. L. Musante, R. J. Grau, M. A. Baltanás. Kinetic of liquid-phase reactions catalyzed by acidic resins: the formation of peracetic acid for vegetable oil epoxidation. *Appl. Catal. A-Gen*. 2000, **197**, 156-173.
29. S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, Z. S. Petrović. Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2001, **78**, 725-731.
30. B. Rangarajan, A. Havey, E. A. Grulke, P. D. Culnan. Kinetic parameters of a two-phase model for in situ epoxidation of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995, **72 (10)**, 1161-1169.
31. L. A. Rios, P. Weckes, H. Schuster, W. F. Hoelderich. Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils. *J. Catal.* 2005, **232**, 19-26.
32. T. Vlček, Z. S. Petrović. Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, **83 (3)**, 247-252.
33. A. Campanella, M. A. Baltanás. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid-liquid-solid heterogeneous reaction system. *Chem. Eng. Process*. 2007, **46**, 210-221.
34. A. Campanella, M. A. Baltanás. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid heterogeneous reaction systems. *Chem. Eng. J.* 2006, **118**, 141-152.
35. Z. S. Petrović, A. Zlatanić, C. C. Lava, S. Sinadinović-Fišer. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids - kinetics and side reactions. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* 2002, **104**, 293-299.
36. Pat. USA 2 813 878, 1957. A. W. Wahlroos.
37. S. Fiszer, U. Szałajko, W. Szeja, P. Niemiec. Epoksydowane oleje roślinne jako środki smarowe. *Przem. Chem.* 2003, **82 (8-9)**, 1016-1019.
38. J. March. *Chemia organiczna - reakcje, mechanizmy, budowa*. WNT, Warszawa, 1975.
39. P. Jiang, M. Chen, Y. Dong, Y. Lu, X. Ye, W. Zhang. Novel two-phase catalysis with organometallic compounds for epoxidation of vegetable oils by hydrogen peroxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2010, **87 (1)**, 83-91.
40. E. Milchert, L. Tarachowicz. Epoksydowanie olefin i ich pochodnych nadtlaniem wodoru. *Chemik*. 1996, **1**, 19-21.
41. Pat. USA 2 786 854, 1957. G. B. Payne, C. W. Smith.
42. H. C. Stevens, A. J. Kaman. Kinetics and mechanism of tungstic acid epoxidations. II. The methyl-substituted allyl alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87 (4)**, 734-737.

43. G. G. Allan, A. N. Neogi. I. Epoxidation. A comparative kinetic study of tungstate, molybdate, and vanade ions as catalysts for the epoxidation of maleic acid at pH 5. *J. Catal.* 1970, **16**, 197-203.
44. Pat. USA 4 303 586, 1981. J. P. Schirmann, S. Y. Delavarenne.
45. Pat. Eur. 0 190 609, 1986. F. Maspero, U. Romano.
46. Pat. USA 4 833 260, 1989. C. Neri, B. Anfossi, A. Esposito, F. Buonomo.
47. Pat. USA 4 410 501, 1983. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari.
48. K. Skalska, S. Ledakowicz, J. Perkowski, H. Fidos, B. Sencio. Ozonowanie olejów roślinnych. *Przem. Chem.* 2006, **85 (8-9)**, 1307-1310.
49. G. López-Téllez, E. Viguera-Santiago, S. Hernández-López. Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages. *Superficies y Vacío*. 2009, **22 (1)**, 5-10.
50. Pat. USA 0016143 A1, 2010. K. A. Shooshtari, D. K. Fisler.
51. B. K. Sharma, A. Adhvaryu, Z. Liu, S. Z. Erhan. Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, **83 (2)**, 129-136.
52. Pat. USA 4 215 058, 1980. E. Jourdan-Laforte.
53. R. E. Harry-O'kuru, S. H. Gordon, A. Biswas. A facile synthesis of aminohydroxy triglycerides from new crop oils. *J. Am Oil Chem. Soc.* 2005, **82 (3)**, 207-212.
54. L. L. Monteavaro, E. O. Da Silva, A. P. O. Costa, D. Samios, A. E. Gerbase, C. L. Petzhold. Polyurethane networks from formiated soy polyols: synthesis and mechanical characterization. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005, **82 (5)**, 365-371.
55. M. Rüschen, Klaas, S. Warwel. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Ind. Crop. Prod.* 1999, **9**, 125-132.
56. S. Warwel, M. Rüschen, Klaas. Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated carboxylic acids. *J. Mol. Catal. B-Enzym.* 1995, **1**, 29-35.
57. J. O. Metzger, U. Bornscheuer. Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification. *Appl. Microbiol. Biot.* 2006, **71**, 13-22.
58. I. Hilker, D. Bothe, J. Prüss, H. J. Warnecke. Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils. *Chem. Eng. Sci.* 2001, **56**, 427-432.
59. C. Orellana-Coca, D. Adlercreutz, M. M. Andersson, B. Mattiasson, R. Hatti-Kaul. Analysis of fatty acid epoxidation by high performance liquid chromatography coupled with evaporative light scattering detection and mass spectrometry. *Chem. Phys. Lipids*. 2005, **135**, 189-199.
60. A. Campanella, M. A. Baltanás. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin. *Catal. Today*. 2005, **107-108**, 208-214.
61. J. Chlebicki, H. Matyschok. Synteza i epoksydowanie estrów etylowych nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz ich wykorzystanie w produkcji związków powierzchniowo czynnych. *Przem. Chem.* 2005, **84 (12)**, 933-938.

62. A. Campanella, C. Fontanini, M. A. Baltanás. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ. *Chem. Eng. J.* 2008, **144**, 466-475.
63. R. A. Holser. Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters. *Ind. Crop. Prod.* 2008, **27**, 130-132.
64. J. La Scala, R. P. Wool. The effect of fatty acid composition on the acrylation kinetics of epoxidized triacylglycerols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2002, **79** (1), 59-63.
65. Pat. USA 0020062 A1, 2006. P. D. Bloom.
66. K. M. Doll, S. Z. Erhan. Synthesis of carbonated fatty methyl esters using supercritical carbon dioxide. *J. Agric. Food. Chem.* 2005, **53**, 9608-9614.
67. J. Szarawara, J. Piotrowski. *Podstawy teoretyczne technologii chemicznej*. WNT, Warszawa, 2010.
68. J. Skarżewski. *Wprowadzenie do syntezy organicznej*. PWN, Warszawa, 1999.
69. H. Niewiadomski. *Technologia tłuszczów jadalnych*. WNT, Warszawa, 1993.
70. http://www.vitalia.pl/?mid=3&fid=2&article_id=125&cookie=1 (rok 2010).
71. *Poradnik inżyniera*. WNT, Warszawa, 1976.
72. Z. Sikorski, B. Drozdowski, B. Samotus, M. Pałasiński. *Chemia żywności*. PWN, Warszawa, 1988.
73. H. L. Bhardwaj, A. A. Hamama, D. A. Dierig. Fatty acids in vernonia produced in the Mid-Atlantic region of the United States. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2007, **84** (4), 393-397.
74. G. J. Piazza, T. A. Foglia. Preparation of fatty amide polyols via epoxidation of vegetable oil amides by oat seed peroxxygenase. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005, **82** (7), 481-485.
75. A. Biswas, A. Adhvaryu, S. H. Gordon, S. Z. Erhan, J. L. Willett. Synthesis of diethylamine-functionalized soybean oil. *J. Agr. Food Chem.* 2005, **53**, 9485-9490.
76. Pat. USA 6 194 490 B1, 2001. M. Roth, Q. Tang, R. Malherbe, C. Schoenenberger.
77. S. F. Thames, H. Yu. Cationic UV - cured coatings of epoxide-containing vegetable oils. *Surf. Coat. Tech.* 1999, **115**, 208-214.
78. G. Zhan, L. Zhao, S. Hu, W. Gan, Y. Yu, X. Tang. A novel biobased resin epoxidized Soybean oil modified cyanate ester. *Polym. Eng. Sci.* 2008, **48** (7), 1322-1328.
79. A. Guo, Y. Cho, Z. S. Petrović. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 2000, **38**, 3900-3910.
80. Z. S. Petrović, A. Guo, W. Zhang. Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy-polyols. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 2000, **38**, 4062-4068.
81. Pat. USA 7 674 925 B2, 2010. T. M. Garret, X. X. Du.
82. Y. Lu, L. Tighzert, F. Berzin, S. Rondot. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Carbohydr. Polym.* 2005, **61**, 174-182.
83. Pat. USA 4 826 944, 1989. R. Hoefer, B. Gruber, A. Meffer, R. Gruetzmacher.
84. Pat. USA 3 931 075, 1976. D. J. Trecker, G. W. Borden, O. W. Smith.

85. Pat. USA 6 281 392 B1, K. Burkart, J. Guth, T. Letzelter, J. Schweinzer, H. J. Sterzel.
86. P. Penczek, D. Abramowicz, G. Rokicki, R. Ostrysz. Nienasycone żywice poliestrowe modyfikowane olejem roślinnym i dicyklopentadienem. *Polimery*. 2004, **49** (11-12), 767-773.
87. W. Castro, J. M. Perez, S. Z. Erhan, F. Caputo. A study of the oxidation and wear properties of vegetable oils: soybean oil without additives. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, **83** (1), 47-52.
88. H. S. Hwang, S. Z. Erhan. Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil Guerbet alcohols. *Ind. Crop. Prod.* 2006, **23**, 311-317.
89. A. Adhvaryu, S. Z. Erhan. Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties. *Ind. Crop. Prod.* 2005, **21**, 113-119.
90. P. Czub. Zastosowanie epoksydowanego oleju sojowego do regulowania lepkości kompozycji epoksydowych. *Polimery*. 2006, **51** (11-12), 821-828.
91. N. N. Tupotilov, V. V. Ostrikov, A. Y. Kornev. Plant oil derivatives as additives for lubricants. *Chem. Tech. Fuels Oils*. 2006, **42** (3), 192-195.
92. G. W. Mushrush, J. H. Wynne, C. T. Lloyd, H. D. Willauer, D. R. Hardy. Incompatibility of recycled soy-derived biodiesels in marine environments. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, **44**, 9969-9972.
93. P. Vijayalakshmi, T. C. Rao, V. Kale, R. S. Balakrishna, R. Subbarao. Reactive polyamides from cycloaliphatic C21 dicarboxylic acid and their evaluation as epoxy curing agents. *Polymer*. 1992, **33** (15), 3252-3256.
94. G. Biresaw, Z. S. Liu, S. Z. Erhan. Investigation of the Surface properties of polymeric soaps obtained by ring-opening polymerization of epoxidized soybean oil. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **108**, 1976-1985.
95. Pat. USA 3 042 692, 1962. T. W. Findley.
96. W. Walisiewicz-Niedbalska, B. Chmielarz, B. Kosmacińska, M. Dyczewski, H. Gwardiak, B. Wiślicki, B. Zdrodowska. Synteza pochodnych hydroksylowych i hydroksymetoksylogliceroili. *Przem. Chem.* 2001, **80** (4), 154-156.
97. Pat. USA 6 057 375, 2000. H. W. Wollenweber, K. Hornfeck, D. Kaps, B. Nellessen, R. Koester, W. Drees, P. Daute.
98. J. T. P. Derksen, F. P. Cuperus, P. Kolster. Renewable resources in coatings technology: a review. *Prog. Org. Coat.* 1996, **27**, 45-53.
99. <http://www.bm-chemie.de/content/pl/powloki/plastyfikatory-epoksydowany.shtml> (rok 2010).
100. EN ISO 3961:1999. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby jodowej.
101. B. Klepaczek-Filipiak, J. Łoin. *Pracownia chemiczna - Analiza Techniczna*. WSiP, Warszawa, 1994.
102. EN ISO 3001:1999. Tworzywa sztuczne - związki epoksydowe. Oznaczanie równoważnika epoksydowego.

-
- 103.** R. R. Jay. Direct titration of epoxy compounds and aziridines. *Anal. Chem.* 1964, **36** (3), 667-668.
- 104.** PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- 105.** W. F. Brill. The origin of epoxides in the liquid phase oxidation of olefins with molecular oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, **85**, 141-145.
- 106.** S. Ł. Achnazarowa, W. W. Kafarow. *Optymalizacja eksperymentu w chemii i technologii chemicznej*. WNT, Warszawa, 1982.
- 107.** Z. Polański, R. Górecka-Polańska. *Cadex: Esdet 2.2. - Podręcznik użytkownika*. Cermet, Kraków, 1992.
- 108.** T. Tański. *Surfer. Przewodnik użytkownika*. PLJ, Warszawa, 1991.
- 109.** R. Zieliński, W. Zieliński. *Tablice statystyczne*. PWN, Warszawa, 1990.

Spis publikacji powstałych w związku z realizacją pracy doktorskiej

Artykuły:

1. E. Milchert, A. Smagowicz. Epoxidation of the rapeseed oil with peracetic and performic acid. *Czasopismo Techniczne Wydawnictwa Politechniki Krakowskiej*. 2008, **16 (105)**, 283-291.
2. E. Milchert, A. Smagowicz. Epoksydowanie olejów roślinnych. *Chemik*. 2009, **5**, 190-196.
3. E. Milchert, A. Smagowicz, G. Lewandowski. Epoksydowanie oleju rzepakowego nadklasami. *Przem. Chem.* 2009, **88 (6)**, 700-704.
4. E. Milchert, A. Smagowicz. The influence of reaction parameters on the epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2009, **86 (12)**, 1227-1233.
5. E. Milchert, A. Smagowicz, G. Lewandowski. Optimization of the epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid. *Org. Proc. Res. Develop.* 2010, **14 (5)**, 1094-1101.
6. E. Milchert, A. Smagowicz, G. Lewandowski. Optimization of the reaction parameters of epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid. *J. Chem. Technol. Biotech.* 2010, **85 (8)**, 1099-1107.
7. E. Milchert, A. Smagowicz. The influence of technological parameters on epoxidation of the rapeseed oil with performic acid. *Oxid. Commun.* 2011, **34 (1)**.

Zgłoszenia patentowe:

8. E. Milchert, A. Smagowicz, G. Lewandowski. Sposób wytwarzania epoksydowanego oleju rzepakowego. Zgł. pat. 386327, 2008.
9. E. Milchert, A. Smagowicz, G. Lewandowski. Sposób wytwarzania epoksydowanego oleju rzepakowego. Zgł. pat. 386935, 2008.

Komunikaty:

10. A. Smagowicz, E. Milchert, G. Lewandowski. Epoksydowanie oleju rzepakowego nadkwasami karboksylowymi. VI Kongres Technologii Chemicznej, Warszawa 21-25.06.2009, Materiały Kongresowe Tom 1 – *komunikat*, 87-88.

Postery:

11. A. Smagowicz, E. Milchert, G. Lewandowski. Wpływ parametrów na epoksydowanie oleju rzepakowego. 51 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Opole 2008 – *poster nr S08-PS-35FM*, 197.
12. E. Milchert, A. Smagowicz. Epoxidation of the rapeseed oil with peracetic and performic acid. XII Waste Recycling, Kraków 20-22.11.2008, Book of Abstracts – *poster*, 85.
13. A. Smagowicz, E. Milchert. Epoksydacja olejów roślinnych za pomocą organicznych nadkwasów. Materiały XLI Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, Kraków 30.03-01.04.2009 – *poster P-98*, 130.
14. A. Smagowicz, E. Milchert. Katalizatory epoksydowania organicznymi wodoronadtlenkami i nadtlenkiem wodoru. Materiały XLI Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, Kraków 30.03-01.04.2009 – *poster P-99*, 131.
15. A. Smagowicz, E. Milchert, G. Lewandowski. Wpływ parametrów technologicznych na epoksydowanie oleju rzepakowego kwasem nadmrowkowym. VI Kongres Technologii Chemicznej, Warszawa 21-25.06.2009, Materiały Kongresowe Tom 1 – *poster*, 129.
16. A. Smagowicz, E. Milchert, G. Lewandowski. Optymalizacja procesu epoksydowania oleju rzepakowego. 53 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Gliwice 2010 – *poster nr S10_P20*, 289.
17. A. Smagowicz, E. Milchert, G. Lewandowski. Bezpośrednie epoksydowanie oleju rzepakowego i w obecności rozpuszczalnika. 53 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Gliwice 2010 – *poster nr S10_P21*, 289.