

Sposób modyfikacji estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny które mogą być stosowane jako plastyfikatory drugorzędowe w zmiękczonej poli(chloroku winylu), jako plastyfikatory w plastizolach poli(chloroku winylu), jako środki smarne w tworzywach polimerowych.

Znane są metody transestryfikacji olejów roślinnych (triglicerydów, estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny) polegające na reakcji z alkoholem w obecności silnych kwasów lub zasad, która prowadzi do otrzymania mieszaniny estrów kwasów tłuszczowych oraz gliceryny. Najczęściej stosowana jest transestryfikacja metanolem prowadząca do otrzymania estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych zwanych popularnie biodieslem. Produktem ubocznym procesu otrzymywania estrów jest frakcja glicerynowa.

W opisie patentowym PL 218663 przedstawiono sposób otrzymywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych w reakcji oleju roślinnego z alkoholami $C_1 - C_2$ w obecności zasadowej cieczy jonowej, w której kationami są kationy metyloalkilimidazolinowe zawierające podstawnik posiadający jedną lub więcej grup hydroksylowych, a anionami są aniony wodorotlenowe.

Z opisu patentowego PL 217413 znany jest sposób wytwarzania estrów metylowych z olejów roślinnych na drodze estyfikacji alkoholem niskowrzącym w obecności katalizatorów alkalicznych, takich jak wodorotlenki czy alkoholany.

W opisie patentowym PL 209434 ujawniono sposób otrzymywania biopaliwa z tłuszczów i olejów roślinnych poprzez transestryfikację triglicerydów i estyfikację kwasów tłuszczowych w obecności katalizatora kwasowego.

Sposób modyfikacji estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny według wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się w dwóch etapach: w pierwszym etapie reakcji estryfikacji kwasów dikarboksylowych i glikoli oraz w drugim etapie reakcji wbudowania powstałego w pierwszym etapie oligoestru w strukturę estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny, przy czym w pierwszym etapie reakcji otrzymuje się oligoestry zakończone z jednej strony grupą hydroksylową, a z drugiej strony grupą karboksylową w wyniku reakcji kwasów dikarboksylowych i glikoli w stosunku 1 do 1, przy czym długość jednostek oligoestrowych reguluje się ilością odbieranej wody kondensacyjnej, która wynosi od 1 do 12, najkorzystniej od 3 do 9 elementów zbudowanych z połączonych ze sobą fragmentów pochodzących z kwasu i glikolu, zaś reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze od 140 do 160 °C do wydzielenia się około 90% ilości wody kondensacyjnej, natomiast w drugim etapie reakcji do zsyntezowanego oligoestru dodaje się estry kwasów tłuszczowych i gliceryny w takiej ilości, aby na jeden fragment kwasu tłuszczowego w oleju roślinnym przypadła jedna cząsteczka oligoestru o długości założonej na etapie syntezy, którą to reakcję prowadzi się w temperaturze 180-230 °C w obecności katalizatora reakcji estryfikacji i transestryfikacji do momentu przereagowania całej ilości estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny aż do powstania jednorodnej, klarownej cieczy o zróżnicowanej lepkości od 1 000 do 40 000 mPas do momentu aż liczba kwasowa otrzymanego produktu osiągnie wartość $< 10\text{mgKOH/g}$, przy czym katalizatorem reakcji estryfikacji i transestryfikacji jest kwas *p*-toluenosulfonowy ewentualnie octan cynku lub związki cynoorganiczne.

Nieoczekiwanie okazało się, iż odpowiedni dobór kwasów dikarboksylowych i glikoli oraz odpowiednie prowadzenie procesu kondensacji i wbudowania oligoestru prowadzi do otrzymania cząsteczki modyfikowanych estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny, w którym oligoestry o założonej długości łańcucha wbudowane są w cząsteczki estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny pomiędzy fragmenty pochodzące z gliceryny a reszty kwasów tłuszczowych. Metoda syntezy modyfikowanych estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny pozwala na uzyskanie zróżnicowanych właściwości i dostosowanie nowych związków do wybranego zastosowania.

Modyfikowane oleje roślinne według wynalazku stanowią klarowne ciecze o zróżnicowanej, lepkości od 1 000 do 40 000 mPas. Lepkość zależy od rodzaju stosowanego kwasu dikarboksylowego i glikolu oraz od długości wbudowywanych cząsteczek oligoestru.

Sposób modyfikacji estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny według wynalazku składa się z dwóch etapów. Pierwszy etap to reakcja estryfikacji kwasów dikarboksylowych i glikoli.

Reakcja estryfikacji prowadzona jest do momentu wydzielania 90% ilości wody kondensacyjnej. W drugim etapie dodawane są estry kwasów tłuszczowych i gliceryny, zaś reakcja jest prowadzona w obecności katalizatora reakcji estryfikacji lub transestryfikacji, którym jest kwas *p*-toluenosulfonowy ewentualnie octan cynku lub związki cynoorganiczne. Etap ten polega na wbudowaniu się w strukturę estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny oligoestrów otrzymanych w pierwszym etapie.

W sposobie modyfikacji estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny według wynalazku wykorzystuje się związki dikarboksylowe takie jak: kwas adypinowy, kwas izoftalowy, kwas tereftalowy, kwas azelainowy, kwas sebacynowy, bezwodnik ftalowy, bezwodnik maleinowy oraz związki dihydroksylowe takie jak: 1,2-propanodiol, glikol dietylenowy, trietylenowy, dipropylenowy, 1,4-butandiol.

W drugim etapie reakcji wykorzystuje się estry kwasów tłuszczowych i gliceryny, takie jak: olej rzepakowy, słonecznikowy, sezamowy, rycynowy, lniany, kukurydziany, sojowy oraz inne znane oleje roślinne.

W wyniku dwuetapowej reakcji otrzymuje się zmodyfikowane cząsteczki estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny z wbudowanymi w ich strukturę fragmentami oligoestrów o różnej długości. Nieoczekiwanie okazało się, że otrzymane produkty to jednorodne i klarowne ciecze, stabilne w czasie przechowywania.

Dwuetapową reakcję transestryfikacji przedstawiono wzorem 1.

Sposób modyfikacji estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny według wynalazku ilustrują poniższe przykłady, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład 1.

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, termometr, deflegmator, nasadkę azeotropową, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego, wprowadza się 343,1 g kwasu adypinowego i 249,1 g glikolu dietylenowego. Prowadzi się reakcję estryfikacji w temperaturze 140 – 180 °C do momentu wydzielania się odpowiedniej ilości wody kondensacyjnej. Ilość teoretycznej wody kondensacyjnej oblicza się w ten sposób, aby cząsteczki oligoestru składały się z trzech jednostek powtarzalnych. Etap uważa się za zakończony po odebraniu około 90 % teoretycznej ilości wody. Następnie do kolby reakcyjnej wprowadza się 258,5 g oleju rzepakowego i 0,5 g katalizatora którym jest kwas *p*-toluenosulfonowy i prowadzi się transestryfikację w temperaturze 180 – 210 °C. Reakcję prowadzi się do momentu aż liczba kwasowa otrzymanego produktu osiągnie wartość < 10mgKOH/g.

Przykład 2.

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, termometr, deflegmator, nasadkę azeotropową, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego, wprowadza się 430,3 g kwasu adypinowego i 312,4 g glikolu dietylenowego. Prowadzi się reakcję estryfikacji w temperaturze 140 – 180 °C do momentu wydzielania się odpowiedniej ilości wody kondensacyjnej. Ilość teoretycznej wody kondensacyjnej oblicza się w ten sposób, aby cząsteczki oligoestru składały się z trzech jednostek powtarzalnych. Etap uważa się za zakończony po odebraniu około 90 % teoretycznej ilości wody. Następnie do kolby reakcyjnej wprowadza się 108,1 g oleju rzepakowego i 0,5 g katalizatora którym jest kwas *p*-toluenosulfonowy i prowadzi się transestryfikację w temperaturze 180 – 210 °C. Reakcję prowadzi się do momentu aż liczba kwasowa otrzymanego produktu osiągnie wartość < 10mgKOH/g.

Przykład 3.

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, termometr, deflegmator, nasadkę azeotropową, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego, wprowadza się 355,1 g kwasu adypinowego i 257,8 g glikolu dietylenowego. Prowadzi się reakcję estryfikacji w temperaturze 140 – 180 °C do momentu wydzielania się odpowiedniej ilości wody kondensacyjnej. Ilość teoretycznej wody kondensacyjnej oblicza się w ten sposób, aby cząsteczki oligoestru składały się z trzech jednostek powtarzalnych. Etap uważa się za zakończony po odebraniu około 90 % teoretycznej ilości wody. Następnie do kolby reakcyjnej wprowadza się 236,2 g oleju sojowego i 0,5 g katalizatora którym jest kwas *p*-toluenosulfonowy i prowadzi się transestryfikację w temperaturze 180 – 210 °C. Reakcję prowadzi się do momentu aż liczba kwasowa otrzymanego produktu osiągnie wartość < 10mgKOH/g.

Wynalazek przedstawiono jako przykładowe możliwości realizacji, jednakże obejmuje on również wszelkie odmiany i modyfikacje mieszczące się w ramach zastrzeżenia patentowego.

z up. DYREKTORA
RZECZNIK PATENTOWY

Jan Michalak