

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Epoksydacja oleju rzepakowego z wykorzystaniem kwaśnych żywic jonowymiennych

KORNELIA MALARCZYK, EUGENIUSZ MILCHERT

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ

Słowa kluczowe: olej rzepakowy, epoksydacja, kwaśne żywice jonowymienne

STRESZCZENIE:

Obecnie dąży się do opracowania technologii umożliwiających otrzymywanie epoksydowanych olejów roślinnych o jak najwyższej zawartości tlenu oksiranowego. Obserwuje się wzrost zainteresowania nowymi metodami epoksydowania olejów roślinnych, w tym epoksydowaniem nadkwasami w obecności kwaśnych żywic jonowymiennych jako katalizatorów. Brak informacji literaturowych porównujących wpływ rodzaju żywicy jonowymiennej na epoksydację oleju rzepakowego skłonił autorów niniejszego artykułu do badań nad tym zagadnieniem. Celem badań było porównanie wyników epoksydacji oleju rzepakowego o liczbie jodowej 0,405 mol I₂/100 g oleju za pomocą nadkwasu octowego otrzymanego *in situ* w reakcji 30% roztworu nadtlenu wodoru i lodowatego kwasu octowego, w obecności kwaśnych żywic jonowymiennych: Amberlite IR-120, Amberlyst 15 oraz Dowex 50WX2. Użyte żywice są kopolimerami styrenu i diwinylobenzenu, różnią się ilością środka sieciującego oraz postacią. Przedstawiono wyniki epoksydacji oraz wykazano, że właściwości te mają wpływ na przebieg procesów. Najwyższą wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego – 71,6% osiągnięto stosując Dowex 50WX2, czyli żelową żywicę o najmniejszej zawartości środka sieciującego.

Epoxidation of canola oil with the use of acidic ion exchange resins

Keywords: canola oil, epoxidation, acidic ion exchange resins

ABSTRACT:

Nowadays, it is aimed to develop the technologies enabling the production of epoxidized vegetable oils with the content of oxirane oxygen as high as possible. There is a growing interest in new methods of vegetable oils epoxidation, including epoxidation by peracids in the presence of acidic ion exchange resins as catalysts. Lack of information in the literature about the effects of the type of ion exchange resin for the canola oil epoxidation has prompted the authors of this study to research on this topic. The aim of the study was to compare the results of canola oil (with iodine value of 0.405 mol I₂/100 g oil) epoxidation using a peroxyacid generated *in situ* by the reaction of 30 wt% hydrogen peroxide and glacial acetic acid in the presence of acidic ion exchange resins: Amberlite IR-120, Amberlyst 15 and Dowex 50WX2. Chemically, the resins are sulphonated copolymers of styrene and divinylbenzene, differing in the content of the crosslinking agent and form. The study shows that these properties have influence on the course of processes. The best yield of epoxidized canola oil – 71.6% was obtained using Dowex 50WX2 (resin of the lowest content of divinylbenzene – 2% and in form of gel).

1. WSTĘP

Oleje roślinne są tanim, łatwo dostępnym i przyjaznym dla środowiska naturalnego surowcem, który coraz powszechniej wykorzystywany jest w celach technologicznych. Jedną z metod modyfikacji właściwości olejów roślinnych jest proces epoksydacji, polegający na przyłączeniu atomu tlenu do wiązania nienasyconego typu etylenowego. W przemyśle procesy epoksydacji olejów roślinnych realizowane są za pomocą nadkwasów karboksylowych w obecności kwasów mineralnych jako katalizatorów. Nadkwas wprowadza się do układu reakcyjnego oddzielnie lub otrzymuje *in situ* w reakcji odpowiedniego kwasu karboksylowego, zwykle kwasu mrówkowego lub octowego, z nadtlenkiem wodoru w obecności silnego kwasu mineralnego, najczęściej kwasu siarkowego(VI). Metoda ta charakteryzuje się dużym zużyciem energii i powstawaniem znacznych ilości trudno oczyszczalnych ścieków. Poza tym istnieje konieczność ciągłej kontroli temperatury i czasu procesu, a także trudności w oddzieleniu katalizatora od produktów reakcji oraz problemy z korozją [2]. Z kolei zaletami tej metody są: niski koszt syntezy nadkwasów organicznych oraz uzyskiwanie olejów o niskich stopniach nienasyceń. Jednak kwas mineralny ogranicza osiąganie wysokich selektywności, ponieważ intensyfikuje reakcje uboczne otwierania pierścienia epoksydowego. Przejawia się to obniżeniem selektywności przemiany do epoksyzwiązków oraz powstawaniem

glikoli i związków hydroksyacylowych. W warunkach laboratoryjnych wykorzystuje się także epoksydowanie z użyciem enzymów, epoksydowanie nadtlenkiem wodoru w układzie metylotriokso-*ren* (VII) – CH₂Cl₂/H₂O₂, kompleks mocznik – H₂O₂, organiczne wodoronadtlenki lub H₂O₂ w obecności metali przejściowych jako katalizatorów [1-5]. Procesy epoksydacji prowadzi się również za pomocą nadkwasów karboksylowych w obecności kwaśnych żywic jonowymiennych jako katalizatorów [6-8]. Ze względu na łatwość oddzielenia oraz możliwość ponownego wykorzystania katalizatora wykorzystanie żywic jonowymiennych w procesach utleniania jest bardziej przyjazne dla środowiska niż procesy prowadzone w obecności kwasów mineralnych, zwłaszcza w przypadku epoksydowań realizowanych w dużej skali. W literaturze znaleźć można wiele informacji na temat epoksydacji oleju sojowego i palmowego, które produkowane są w największej ilości [9-11]. Trzecie miejsce pod względem wielkości produkcji zajmuje olej rzepakowy, który jest transestryfikowany i wykorzystywany przede wszystkim jako komponent biopaliwa [12, 13]. Polska jest jednym z największych producentów rzepaku w Europie. Brak informacji literaturowych porównujących wpływ rodzaju żywicy jonowiennej na epoksydację oleju rzepakowego skłonił autorów niniejszego opracowania do badań nad tym zagadnieniem. Celem pracy było porównanie wyników epoksydacji oleju rzepakowego za pomocą nad-

kwasu octowego w obecności kwaśnych żywic jonowymiennych: Amberlyst 15, Amberlite IR-120 oraz Dowex 50WX2.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 Materiały i odczynniki

W badaniach stosowano niskoerukowy olej rzepakowy produkcji Zakładów Tłuszczowych Kruszwica S.A, a także kwaśne żywice jonowymiennie: Amberlite IR-120 i Amberlyst 15, zakupione w firmie Merck, oraz Dowex 50WX2 (Sigma Aldrich), wszystkie w formie wodorowej. Kwas nadctowy otrzymano w wyniku reakcji lodowatego kwasu octowego (cz.d.a. 99,5% Chempur) oraz nadtlenu wodoru (30% roztworu cz.d.a. Chempur).

2.2 Sposób epoksydowania

Do szklanego reaktora, umieszczonego w łaźni termostatującej i wyposażonego w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr, wprowadzano 68,69 g oleju rzepakowego i 15,11 g żywicy. Podczas intensywnego mieszania wkraplano kwas octowy, a następnie 30% nadtlenek wodoru z szybkością 1 kropla/sekundę. Czas reakcji (5 godzin) liczono od momentu zakończenia wprowadzania nadtlenu wodoru. Po upływie tego czasu mieszaninę ochładzano do temperatury otoczenia i oddzielano warstwę epoksydowanego oleju od warstwy wodnej. Warstwę zawierającą olej przemywano wodą, zobojętniano węglanem sodu i suszono na bezwodnym siarczanie(VI) magnezu. Wpływ rodzaju żywicy na przebieg epoksydowania badano w temperaturze 55°C, przy stosunku molowym nadtlenek wodoru : kwas octowy : wiązanie nienasycone 1,5 : 0,5 : 1.

2.3 Metody analityczne i obliczenia wyników

Liczbę epoksydową (LE) oznaczano w oparciu o normę ISO 300116, a liczbę jodową (Lj) według opisu ISO 396117 [14, 15]. Oznaczenia LE oraz Lj umożliwiały obliczenie:

- wydajności epoksydowanego oleju (W)
- konwersji wiązań nienasyconych (K)
- selektywności ich przemiany do grup epoksydowych (S).

Oznaczenia zastosowanych symboli są następujące:

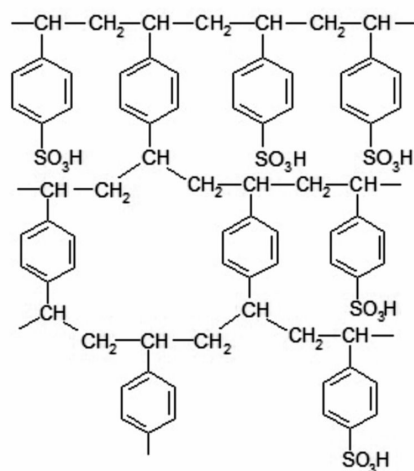
L_{j_0} – liczba jodowa oleju przed epoksydacją, mol/100 g OR,

L_j – liczba jodowa oleju po epoksydacji, mol/100 g OR,

LE – liczba epoksydowa, mol/100 g OR.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Żywice jonowymiennie Amberlite IR-120, Amberlyst 15 oraz Dowex 50WX2 są pod względem chemicznym sulfonowanymi kopolimerami styrenu i diwinylobenzenu (Rys. 1). Ich kwasowość jest porównywalna (Tab. 1), natomiast różnią się ilością środka sieciującego - diwinylobenzenu oraz postacią (Amberlyst 15 jest żywicą makrousięcioną i w roztworze zachowuje postać granulek, pozostałe kationity pęcznieją w roztworze).



Rysunek 1 Struktura kopolimeru styrenu i diwinylobenzenu

Figure 1 Structure of copolymers of styrene and divinylbenzene

Tabela 1 Charakterystyka użytych w badaniach kwaśnych żywic jonowymiennych
Table 1 Characteristics of acidic ion exchange resins used in the study

Żywica	Zawartość diwinylobenzenu [%]	Kwasowość [meq H ⁺ /g]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Wielkość porów [nm]
Amberlyst 15	20	4,7	51	40-80
Amberlite IR-120	8	4,5	Niemierzalne (żel)	Niemierzalne
Dowex 50WX2	2	4,3	Niemierzalne (żel)	Niemierzalne

Tabela 2 Wpływ rodzaju żywicy jonowymiennej na epoksydację oleju rzepakowego
Table 2 The effect of the type of ion exchange resin on canola oil epoxidation

Lp.	Katalizator	Lj [mol/100 g]	LE [mol/100 g]	W [%]	K [%]	S [%]
1	Amberlyst 15	0,089	0,249	61,5	78,0	78,8
2	Amberlite IR-120	0,119	0,280	69,1	70,6	97,9
3	Dowex 50WX2	0,091	0,290	71,6	77,4	92,5

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że wydajności epoksydacji wzrastają kolejno dla procesów prowadzonych w obecności: Amberlyst 15, Amberlite IR-120, Dowex 50WX2. W tej samej kolejności obniża się zawartość diwinylobenzenu w żywicy (Tab. 1). Jego ilość warunkuje stopień usieciowania kopolimeru. W przypadku żywic żelowych (Amberlite IR-120, Dowex 50WX2) niższa zawartość środka sieciującego zwiększa zdolność do pęcznienia, a co za tym idzie zwiększa dostępność do centrów kwasowych. Towarzyszy temu obniżenie selektywności przemiany wiązań nienasyconych do grup epoksydowych, przy równoczesnym wzroście konwersji wiązań nienasyconych, co sugeruje możliwość zachodzenia większej liczby reakcji ubocznych – zwłaszcza hydrolizy grup epoksydowych do glikoli. W przypadku żywicy makrousieciowanej Amberlyst 15 niższa selektywność może wynikać z jej stosunkowo dużej powierzchni właściwej, co sprzyja zachodzeniu reakcji ubocznych. Najwyższą selektywność przemiany wiązań nienasyconych do grup epoksydowych uzyskano stosując

żywicę Amberlite IR-120 – około 98%, a najwyższą wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego osiągnięto prowadząc proces w obecności żywicy Dowex 50WX2 – 71,6%.

4. PODSUMOWANIE

Dobór kwaśnej żywicy jonowymiennej ma istotny wpływ na przebieg procesu epoksydacji oleju rzepakowego prowadzonego za pomocą nadkwasu octowego. Wydajność epoksydowanego oleju, konwersja wiązań nienasyconych oraz selektywność przemiany wiązań nienasyconych do grup epoksydowych różnią się w zależności od postaci użytej żywicy i zawartości diwinylobenzenu. Najwyższą wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego – 71,6% – osiągnięto stosując Dowex 50WX2, czyli żywicę o najmniejszej zawartości środka sieciującego. Selektywność przemiany wiązań nienasyconych do grup epoksydowych wyniosła w tym procesie 92,5%, przy konwersji wiązań nienasyconych 77,4%.

LITERATURA

- [1] Gerbase A. E., Gregório J. R., Martinelli M., Brasil M. C., Mendes A. N. F., Epoxidation of soybean oil by the methyltrioxorhenium- $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ catalytic biphasic system, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (2002) 79, 179-181.
- [2] Malarczyk K., Milchert E., Przegląd metod epoksydacji olejów roślinnych na katalizatorach heterogenicznych, *Przem. Chem.*, (2015) 94, 412-415.
- [3] Hilker I., Bothe D., Pruss J., Warnecke H. J., Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils, *Chem. Eng. Sci.*, (2001) 56, 427-432.
- [4] Farias M., Martinelli M., Bottega D. P., Epoxidation of soybean oil using a homogeneous catalytic system based on a molybdenum (VI) complex, *Appl. Catal. A-Gen.*, (2010) 384, 213-219.
- [5] Dinda S., Patwardhan A. V., Goud V. V., Pradhan N. C., Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids, *Bioresource Technol.*, (2008) 99, 3737-3744.

- [6] Sinadinović-Fišer S., Janković M., Petrović Z., Kinetics of in situ Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (2001) 78, 725-731.
- [7] Goud V. V., Patwardhan A. V., Dinda S., Pradhan N. C., Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil catalysed by acidic ion exchange resin, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, (2007) 109, 575-584.
- [8] Mungroo R., Pradhan N. C., Goud V. V., Dalai A. K., Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (2008) 85, 887-896.
- [9] Gurbanov M. Sh., Chalabiev Ch. A., Mamedov B. A., Efendiev A. A., Epoxidation of Soybean Oil in the Course of Cooxidation with Hydrogen Peroxide in the Presence of Propanoic Acid and Chlorinated KU-2 × 8 Cation Exchanger, *Russ. J. Appl. Chem*, (2005) 78, 1707-1711.
- [10] Petrović Z. S., Zlatanić A., Lava C. C., Sinadinović-Fišer S., Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids – kinetics and side reactions, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, (2002) 104, 293-299.
- [11] Gan L. H., Ooi K. S., Gan L. M., Goh S. H., Effects of epoxidation on the thermal oxidative stabilities of fatty acid esters derived from palm olein, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (1995) 72, 439-442.
- [12] Ma F., Hanna M. A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technol.*, (1999) 70, 1-15.
- [13] Saka S., Kusdiana D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, (2001) 80, 225-231.
- [14] EN ISO 3001, Plastics – epoxy compounds. Determination of epoxy equivalent.
- [15] EN ISO 3961, Animal and vegetable fats and oils. Determination of iodine value.