

УДК 66.094.39: 665.383

*Р. А. ТУРМАНОВ, Д. Г. МИЛОСЛАВСКИЙ, Р. А. АХМЕДЬЯНОВА*

### **ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ХЛОПКОВОГО МАСЛА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ФОСФОВОЛЬФРАМАТНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ**

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
Казань, Россия, e-mail: t.rahimjan.91@mail.ru

**Аннотация.** Исследованы закономерности эпексидирования хлопкового масла пероксидом водорода на фосфовольфраматной каталитической системе, образующейся *in situ* в присутствии агента межфазного переноса – триоктилметиламмоний хлорида. Показано, что эпексидирование хлопкового масла, не содержащего линоленовой кислоты, протекает с большей по сравнению с соевым маслом скоростью, и получаемый продукт характеризуется более высоким содержанием эпексидного кислорода и меньшей остаточной ненасыщенностью. Выявлено, что увеличение продолжительности реакции приводит к усилению протекания побочных реакций. Установлено, что природа катиона соли вольфрамовой кислоты влияет на процесс эпексидирования растительного масла. В случае вольфрамата аммония пероксид водорода расходуется с большей скоростью, что позволяет снизить дозировку компонентов каталитического комплекса использования при сохранении высоких показателей процесса. В подобранных оптимальных условиях ведения процесса получено эпексидированное хлопковое масло с содержанием эпексидного кислорода 6,6% и йодным числом менее 3 г I<sub>2</sub>/100 г, что соответствует требованиям к товарному эпексидированному соевому маслу.

**Ключевые слова:** эпексидированные растительные масла, хлопковое масло, эпексидирование, пероксид водорода, агент межфазного переноса, галополимеры.

В полимерной области при переработке галополимеров (поливинилхлорид, галобутилкаучуки) в качестве стабилизаторов-пластификаторов широкое распространение получили эпексидированные растительные масла (ЭРМ). Традиционным сырьем для получения которых являются соевое и льняное масла. Первое – наиболее распространенное и дешевое, второе – позволяет получить продукт с наивысшим содержанием эпексидных групп, определяющих эффективность масла в роли стабилизатора-пластификатора.

Мощность по производству ЭРМ превышает 200 тыс. т/год [1] и можно ожидать непрерывного роста их производства. Это объясняется как ростом мощностей по производству галогенсодержащих полимеров, так и непрерывным ужесточением экологического законодательства в мире, требующего перехода к использованию более экологичных продуктов.

Можно отметить, что ЭРМ прекрасно подходят на эту роль – продукт с 4 классом опасности, который можно использовать для получения полимерных композиций пищевого и медицинского назначения.

Иллюстрацией потенциала ЭРМ могут служить и многочисленные работы по получению на их основе смазок [2, 3], разнообразных полимеров [4, 5].

Эпоксидированное соевое масло достаточно давно и широко используется, но в то же время существуют и другие растительные масла, которые можно рассматривать в роли сырья для получения ЭРМ.

Одним из перспективных является хлопковое масло, которое производится в ряде стран в достаточно больших масштабах (таблица 1).

Таблица 1 – Основные страны производители хлопка и хлопкового масла\*

Страна	Производство хлопка, тыс. тонн	Производство хлопкового масла, тыс. тонн
Индия	6646,5	1350
Китай	6537,6	1396
США	3505,0	290
Пакистан	2266,4	600
Бразилия	1525,4	380
Узбекистан	871,7	230
Туркменистан	316,0	82
Таджикистан	98,1	24
Казахстан	54,5	16

\* Данные аналитического агентства *Index Mundi*, 2014 год.

То есть можно говорить, что мощностей по производству хлопкового масла вполне хватает для замещения соевого масла в роли сырья при получении ЭРМ.

Хлопковое масло (ХМ), содержит минимальное количество линоленовой кислоты, при эпоксидировании которой практически не удастся избежать протекания побочных реакций, идущих с раскрытием эпоксидных колец [6], и характеризуется йодным числом (ЙЧ) 116 г I<sub>2</sub>/100 г или потенциалом по содержанию эпоксидного кислорода (оксирановый индекс) – 6,8% мас., т.е. продукт, полученный при его эпоксидировании, вполне может подойти для использования при переработке галополимеров.

Метод получения ЭРМ в промышленности тесно связан с применением надкислот и известен с начала прошлого века (реакция Прилежаева). Его

недостатком является необходимость применения органических растворителей (как правило, ароматических), что снижает производительность в целом из-за уменьшения полезного объема реактора. Кроме того, остатки в продукте трудно отгоняемого растворителя ограничивают применение масла в медицинской и пищевой областях.

В литературе все большее внимание уделяется процессу получения ЭРМ без участия органических растворителей. Примером может служить эпексидирование пероксидом водорода на фосфовольфраматной каталитической системе [7, 8]. Эти работы связаны с эпексидированием на предварительно приготовленном катализаторе.

В данной работе был рассмотрен вариант эпексидирования ХМ пероксидом водорода на фосфовольфраматной каталитической системе, образующейся *in situ* на основе пероксида водорода, вольфрамата натрия или аммония и ортофосфорной кислоты.

### Экспериментальная часть

Эпексидированию подвергались: хлопковое масло, ЙЧ = 115,5 г I<sub>2</sub>/100 г (ГОСТ 1128-75), соевое масло, ЙЧ = 124,0 г I<sub>2</sub>/100 г (ГОСТ Р 53510-2009). В качестве окислителя использовался пероксид водорода (59% мас., ТУ 2123-002-25665344-2008).

Компонентами фосфовольфраматного каталитического комплекса являлись: пероксид водорода, вольфрамат натрия (аммония), ортофосфорная кислота. В качестве агентов межфазного переноса (АМП) использовался триоктилметиламмоний хлорид.

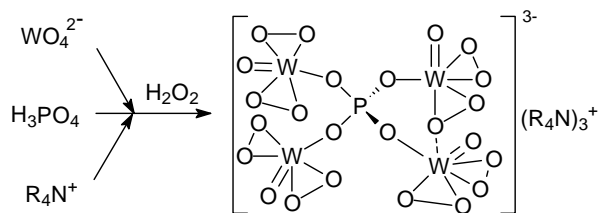
О протекании процесса судили по изменению содержания пероксида водорода в реакционной массе в ходе синтеза. Характеристики продукта оценивались в соответствии с ТУ 0253-061-07510508-2001.

### Основная часть

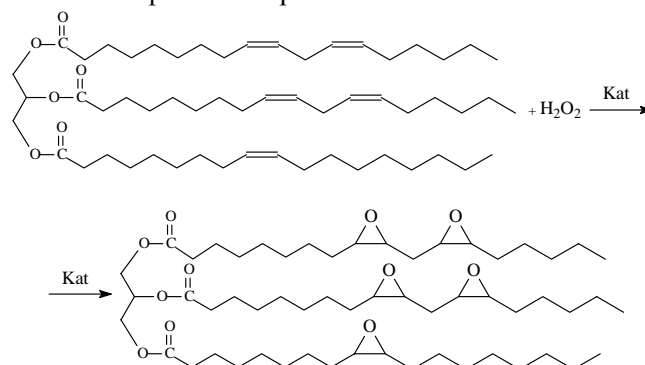
Стартовые условия для проведения исследований были выбраны на основе ранее проведенных работ на кафедре Технологии синтетического каучука ФГБОУ ВПО КНИТУ. Как было найдено [9], оптимальными являются:

- соотношение реагентов [ДС]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1:1,2, мольн., где ДС – содержание двойных связей в растительном масле;
- соотношение [ДС]:[W] = 1:0,0055, мольн, где [W] концентрация каталитического комплекса, выраженная через содержание вольфрама;
- соотношение компонентов каталитического комплекса [W]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[АМП] = 1 : 2,0ч2,5 : 0,75, мольн.
- температура 70 °С.

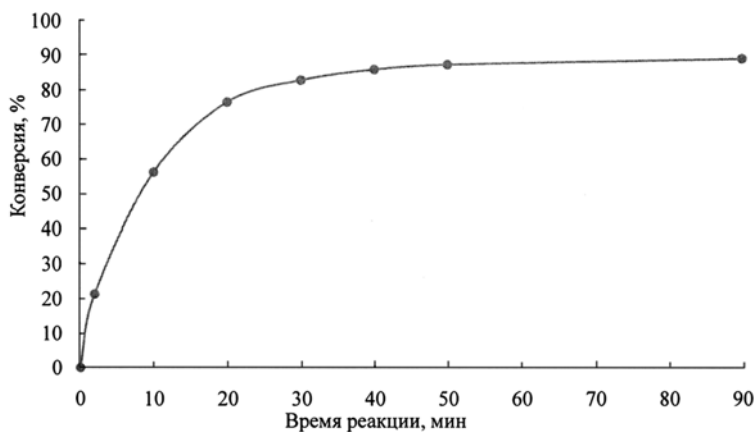
Ниже представлены схемы образования фосфовольфраматного комплекса [10] и процесса эпексидирования растительных масел (в общем виде).



где  $(R_4N)_3^+$  – агент межфазного переноса.



Об оптимальном времени ведение реакции судили по данным конверсии пероксида водорода. Так, для выбранного соотношении реагентов (20% избыток пероксида водорода относительно двойных связей (ДС) масла) для превращения всех ДС хлопкового масла в эпоксидные группы достаточно 85% конверсии пероксида водорода. Это значение достигается примерно за 30 минут реакции, а по истечении 50 минут ее рост практически прекращается (рисунок). Т.е. можно говорить, что при выбранных условиях время ведения процесса можно ограничить одним часом, а выход кривой конверсии пероксида водорода на плато после часа реакции создает предпосылки для снижения его дозировки.



Конверсия пероксида водорода в ходе процесса эпоксидирования ХМ:  
 [ДС] :  $[Na_2WO_4]$  = 1 : 0,0055, мольн.;  
 $[Na_2WO_4]$  :  $[H_3PO_4]$  : [АМП] = 1 : 2,15 : 0,75, мольн. Т – 70 °С.

Это коррелирует и с данными по остаточной ненасыщенности продукта эпексидирования ХМ. После часа реакции ЙЧ масла с падает 115,5 до 2,3 г I<sub>2</sub>/100 г (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние мольного соотношения [ДС] : [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] при эпексидировании ХМ на показатели процесса

Показатели	[ДС] : [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], мольн.		
	1:1	1 : 1,1	1 : 1,2*
Конверсия H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	98,8	96,2	88,3 (83,2)
Йодное число продукта, г I <sub>2</sub> /100 г	13,4	7,4	2,3 (9,2)
Содержание эпексидного кислорода в продукте, % мас.	6,05	6,36	6,62 (6,63)
[ДС] : [Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ] = 1 : 0,0055, мольн; [Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ] : [H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] : [АМП] = 1 : 2,15 : 0,75, мольн. Т – 70 °С. Время реакции – 1 . * В скобках приведены данные для соевого масла.			

Снижение дозировки пероксида водорода, вплоть до эквимолярного, приводит к снижению показателей процесса, о чем свидетельствуют падение содержания эпексидного кислорода с 6,62 до 6,05%, а также большее ЙЧ продуктов эпексидирования (таблица 2).

В случае соевого масла продукта эпексидирования характеризуется более высокой остаточной ненасыщенностью (ЙЧ 9,2 г I<sub>2</sub>/100) при равном содержании эпексидного кислорода, что можно объяснить наличием в структуре соевого масла фрагментов триеновой линоленовой кислоты (по ГОСТ Р 53510-2009 – до 11%) (таблица 2).

Эпексидирование соевого масла протекает с меньшей скоростью, за два часа реакции конверсия составляет 87,5%, и с дальнейшим увеличением продолжительности процесса меняется незначительно (таблица 3). При этом при увеличении продолжительности реакции до 4 часов снижается содержание эпексидного кислорода в продуктах окисления соевого и хлопкового масел до 5,92 и 6,17%, соответственно, по сравнению с синтезами продолжительностью 1 ч (~ 6,6%, таблица 2). При этом наблюдается снижение ненасыщенности молекул субстрата. Это свидетельствуют о негативном влиянии продолжительного нахождения эпексидированных масел в среде окислителя в условиях синтеза, связанным скорее всего с протеканием побочных реакций, идущих с раскрытием эпексидных колец.

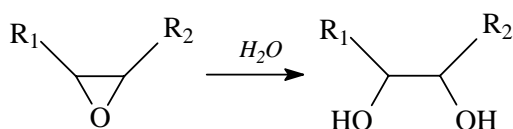


Таблица 3 – Изменение конверсии пероксида водорода в процессах эпоксирирования соевого и хлопкового масел

Показатели	Конверсия H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	
	Соевое масло	Хлопковое масло
Время реакции, ч		
1	83,2	88,3
2	87,5	90,2
3	88,6	90,7
4	90,6	92,1
Йодное число продукта, г I <sub>2</sub> /100 г	1,9	1,3
Содержание эпоксидного кислорода в продукте, % мас.	5,92	6,17
[ДС] : [Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ] = 1 : 0,0055, мольн.; [Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ] : [H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] : [АМП] = 1 : 2,15 : 0,75, мольн. Т – 70 °С. Время реакции – 4 ч.		

Исследование влияния природы катиона в соли вольфрамовой кислоты, показало (таблица 4), что комплексы на основе вольфрамата аммония проявляет большую активность по сравнению с вольфрамом натрия. Вольфраматы аммония позволяют достичь большей конверсии пероксида водорода за один час реакции при различных концентрациях каталитического комплекса. При этом несколько меньшие значения содержания эпоксидного кислорода (6,62 и 6,53%) и ЙЧ (2,3 и 1,5 г I<sub>2</sub>/100 г) позволяют предположить об усилении протекания и побочных реакций.

Таблица 4 – Влияние природы и концентрации каталитического комплекса на показатели процесса эпоксирирования хлопкового масла

Показатели	Соль вольфрамовой кислоты				
	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
	[ДС] : [W], мольн.				
	1: 0,0055	1: 0,00363	1: 0,0055	1: 0,00363	1: 0,00275
Конверсия H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	88,3	83,1	94,5	89,1	86,3
Йодное число продукта, г I <sub>2</sub> /100 г	2,3	5,2	1,5	2,6	4,6
Содержание эпоксидного кислорода в продукте, % мас.	6,62	6,40	6,53	6,60	6,44
[W] : [АМП] = 1 : 0,75, мольн. Т – 70 °С. Время реакции – 1 ч.					

Таким образом, показана возможность эпоксирирования хлопкового масла пероксидом водорода на фосфовольфрамотной каталитической системе, образующейся *in situ*, при этом получаемый продукт характеризуется высоким содержанием эпоксидного кислорода – ~ 6,6% мас. и незначительной ненасыщенностью (до 3 г I<sub>2</sub>/100 г).

---

---

**Литература**

- [1] Chua S.-C., Xu X., Guo Z. Emerging sustainable technology for epoxidation directed toward plant oil-based plasticizers // *Process Biochemistry*. – 2012. – Vol. 47. – I. 10. – P. 1439-1451.
- [2] Campanella A., Rustoy E., Baldessari A. Baltanós M.A. Lubricants from chemically modified vegetable oils // *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol. 101. – P. 245–254.
- [3] Sharma B.K., Adhvaryu A., Z. Liu, Erhan S.Z. Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications // *JAOCS*. – 2006. – Vol. 83, №2. – P. 129-136.
- [4] Meier M., Metzger J., Schubert U. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science // *Chem. Soc. Rev.* – 2007. – Vol. 36. – P. 1788-1802.
- [5] Biermann U., Bornscheuer U., Meier M., Metzger J. Oils and fats as renewable raw materials in chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 3854-3871.
- [6] Leveneur S., Zheng J., Taouk B., Burel F., Warna J., Salmi T. Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid–liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxy-carboxylic acid // *JTICE*. – 2014. – Vol. 10, № 10. – P. 827-837/
- [7] Crivello J.V., Narayan R. Epoxidized triglycerides as renewable monomers in photoinitiated cationic polymerization // *Chem. Mater.* – 1992. – Vol. 4. – P. 692-699.
- [8] Chakrapani S., Crivello J.V. Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of epoxidized castor oil and its derivatives // *J.M.S.-Pure Appl. Chem., Part A*, 1998. – Vol. 35, № 4. – P. 691-710.
- [9] Милославский А.Г., Милославский Д.Г., Ефремов А.И., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Закономерности эпексидирования рапсового масла пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия и четвертичных аммониевых солей // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2007. – № 7. – С. 42-46.
- [10] Venturello C., D'Aloisio R., Bart J., Ricci M. A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate(3<sup>-</sup>) // *J. Mol. Catal.* – 1985. – Vol. 32, № 1. – P. 107-110.

**Summary**

*R. A. Turmanov, D. G. Miloslavskiy, R. A. Akhmed'yanova*

**EPOXIDATION OF COTTONSEED OIL BY HYDROGEN PEROXIDE  
ON PHOSHOTUNGSTATE CATALYST SYSTEM**

The regularities of epoxidation cottonseed oil by hydrogen peroxide on phoshotungstate catalytic system formed in situ in the presence of a phase-transfer agent – trioctylmethyl ammonium chloride were investigated. It is shown that the epoxidation cottonseed oil, free from linolenic acid, proceeds with greater rate compared with soybean oil and the product is characterized by higher epoxy oxygen content and lower the residual unsaturation. Found that an increase in reaction time leads to increase side reactions. Found that the nature of the cation of tungstic acid salt affects the process of epoxidation oil. In the case of ammonium tungstate, hydrogen peroxide is consumed at a higher rate, thus reducing the dosage of the components of the catalyst complex while maintaining high use efficiency of the process. In optimal conditions obtained by the process of doing epoxidized cottonseed oil with an epoxy oxygen content of 6.6% and an iodine value of less than 3 that meets the requirements for commodity epoxidized soybean oil.

**Key words:** epoxidized vegetable oils, cottonseed oil, epoxidation, hydrogen peroxide, phase-transfer catalyst, halopolymers.