

УДК 541.128+547.915

А. А. Сердюк, канд. хим. наук, **М. Г. Касянчук**, канд. хим. наук, **И. А. Опейда** д-р хим. наук, профессор (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины), **Т. Н. Ткаченко**, канд. биол. наук, доцент, **А. И. Сердюк**, д-р хим. наук, профессор (Донбасская Национальная Академия строительства и архитектуры)

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Эпокси́дирование растительных масел является важным промышленным процессом. В статье рассмотрено влияние ряда условий (состав эпоксилирующей смеси, время реакции, перемешивание) на выход продукта эпокси́дирования масла подсолнечника. Показано, что оптимальным является использование муравьиной кислоты и пероксида водорода при интенсивном перемешивании в больших объемах и с постепенным добавлением в реакционную смесь пероксида.

Ключевые слова: растительное масло, перекись водорода, эпокси́дирование, перокси́дкислоты

Процесс эпокси́дирования растительных масел изучается достаточно широко [1, 2]. Эпокси́дированные растительные масла используются как пластификаторы и стабилизаторы в процессе производства полимеров. В частности при переработке и эксплуатации галогенсодержащих полимеров, таких, как галобутилкаучуки и поливинилхлорид, выделяются галогенводороды, которые являются основной причиной быстрой деструкции полимера, вызывают коррозию оборудования и могут причинить вред здоровью человека, поэтому для предотвращения этого в полимер вводят стабилизирующие агенты, способные поглощать галогенводороды. В числе стабилизаторов применяются эпокси́дированные растительные масла. При получении галобутилкаучуков включают примерно 2% (мас.) эпокси́дированного соевого масла. При производстве поливинилхлорида в рецептуры добавляют от 1,5 до 10% (мас.) эпокси́дированного масла [3].

Растительные масла относятся к обширному классу химических соединений — к липидам. Они в основном являются триэстерами глицерола и жирных кислот, широко распространены в природе, основным источником их является дешёвое растительное сырьё, производство которого в целом удовлетворяет требованиям экологической безопасности. Процесс эпокси́дирования ненасыщенных жирных кислот растительных масел можно представить схемой 1:

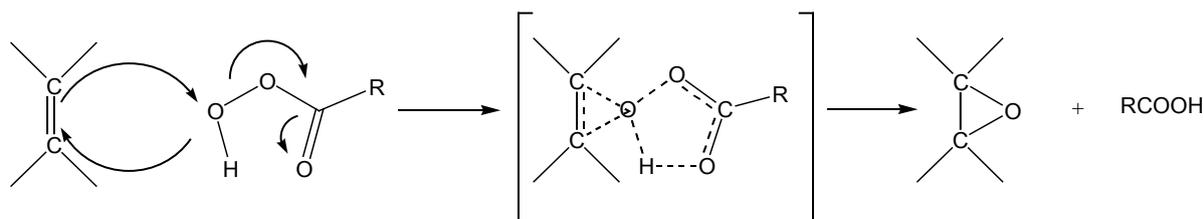


Схема 1. Механизм эпокси́дирования

Для эпоксидирования используются различные растительные масла, выбор которых зависит как от их химического состава, так и от доступности и цены конкретного масла в конкретной стране. В зависимости от вида растения существенно различается состав масла, а именно — количество насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, см. напр. табл. 1 [4].

Таблица 1. Жирнокислотный состав растительных масел и процентное соотношение насыщенных (SFA) и ненасыщенных (MUFA+PUFA) жирных кислот

Жирная кислота, %	Масла		
	подсолнечное	соевое	пальмовое
Миристиновая (C _{14:0})	—	—	1,23±0,28
Пальмитиновая (C _{16:0})	6,52 ± 1,75	14,04±0,62	41,78±1,27
Стеариновая (C _{18:0})	1,98 ± 1,44	4,07±0,29	3,39±0,65
Олеиновая (C _{18:1})	45,39 ± 18,77	23,27±2,43	41,90±1,20
Линолевая (C _{18:2})	46,02 ± 16,75	52,18 ± 2,64	11,03 ± 1,02
Линоленовая (C _{18:3})	0,12 ± 0,09	5,63 ± 3,48	—
SFA	8,51 ± 1,91	18,26 ± 0,67	46,34 ± 0,40
MUFA+PUFA	91,49 ± 1,91	81,14 ±1,49	53,30 ± 0,36

Подсолнечное масло представляет интерес для использования в процессе эпоксидирования, так как содержит существенное количество моно- и полиненасыщенных жирных кислот и является доступным по цене и объемам производства в нашей стране. По данным государственной службы статистики Украины в 2010 г. было произведено 27,8 тыс.т., розничная цена колеблется в пределах 10-15 грн. за 1 литр [5].

В качестве эпоксидирующих агентов используют различные органические пероксикислоты — *m*-хлорпероксибензойную, пероксиуксусную, пероксибензойную, трифторпероксиуксусную, 3,5-динитропероксибензойную и др., выбор которых также зависит от многих факторов, одним из которых является брэнстедовская сила соответствующей исходной кислоты.

В настоящее время существует большое количество методов эпоксидирования растительных масел (табл. 2). Однако, многие из них требуют использования редких и/или дорогих катализаторов, иногда необходимы дополнительные затраты на выделение и очистку конечного продукта.

Среди всего разнообразия методов эпоксидирования наиболее дешевым, эффективным и простым является метод с использованием перекиси водорода и муравьиной кислоты.

Целью работы является подбор таких условия эпоксидирования, которые бы обеспечивали высокие выходы при использовании наиболее простых методик, экологичных и дешевых реагентов.

Таблица 2. Процессы эпокси́дирование растительных масел

Вещество	Условия	Выход эпоксида, %	Источник
патенты			
соевое масло	70% H ₂ O ₂ , HCOOH + диэтилентриаминопентауксус. кислота	30–50	US Patent 4,215,058-1980
полиалкенилены	от 15 до 90% H ₂ O ₂ и карбоновая кислота из 1–3 атомов С, катализатор H ₃ PO ₄ и/или ее производные	1–25	Patent 6797787, 2004
пропилен	HAuCl ₄ ·H ₂ O, золото или титаносиликат	90–95	US Patent 0052290 - 2002
олефины	50% H ₂ O ₂ , HCOOH, толуол	высокий	US Patent 6,448,418 2002
масла или их отходы	В воздухе облучение УФ 6 ч при одновременном охлаждении до 6–10°C	-	Патент РФ 2161172 2000
эфирное растительное масло	H ₂ O ₂ , HCOOH	-	Патент РФ 2058308
статьи			
хлопковое масло	50% H ₂ O ₂ , CH ₃ COOH/HCOOH H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /H ₃ PO ₄ /HCl	55–77	[6]
соевое масло	60% H ₂ O ₂ , HCOOH	51–80	[7]
масло ятрофы	30% H ₂ O ₂ , HCOOH, Амберлайт IR120 — кислотная катионообменная смола гелевого типа на основе сульфонируемого полистирола	40–80	[8]
растительное масло	пероксофосфовольфраматные комплексы, образующиеся при взаимодействии Na ₂ WO ₄ , H ₃ PO ₄ , H ₂ O ₂ и четвертичной аммониевой соли	высокий	[3]

Экспериментальная часть

В качестве базовой эпокси́дирующей системы была выбрана перекись водорода и муравьиная кислота, где пероксид водорода является дешевым, не токсичным, безопасным с экологической точки зрения (разлагается на воду и кислород, а после эпокси́дирования единственным побочным продуктом оказывается вода). Водные растворы пероксида водорода до 50% концентрации достаточно стабильны и просты в обращении. Коррозионная активность пероксида водорода низка. Муравьиная кислота также дешева и легко нейтрализуется после реакции.

Эпокси́дировали подсолнечное масло как доступное, возобновляемое сырье, содержащее большое количество ненасыщенных жирных кислот.

Реагенты — подсолнечное масло «Олейна» (ДСТУ 4492:2005), перекись водорода 30%, муравьиная кислота «хч» (Синбиас), гидрокарбонат натрия «чда» (Синбиас), карбонат калия «чда» (Синбиас), этилацетат (Синбиас) — использовали без дополнительной очистки.

Процесс эпокси́дирования проводили в круглодонной колбе, снабженной термометром и механической мешалкой, поскольку на исследуемый процесс большое влияние оказывает эффективность перемешивания гетерогенной реакционной смеси. В колбу заливали растительное масло, муравьиную кислоту и постепенно при постоянном перемешивании добавляли 30% H₂O₂. Реакционную смесь нагревали до 60°C и постоянно перемешивали (табл. 3).

После окончания процесса в реакционную смесь добавляли этилацетат и гидрокарбонат натрия для нейтрализации оставшейся кислоты и удаления воды.

Полученную гетерогенную смесь разделяли на делительной воронке. Органический слой, представляющий собой раствор непрореагировавшего и эпоксирированного масла в этилацетате, упаривали на роторном испарителе. О выходе эпоксирированного масла судили исходя из анализа ^1H ЯМР-спектров. Оценивалась убыль мольной доли двойных связей в продукте по сравнению с исходным образцом (рисунок 1).

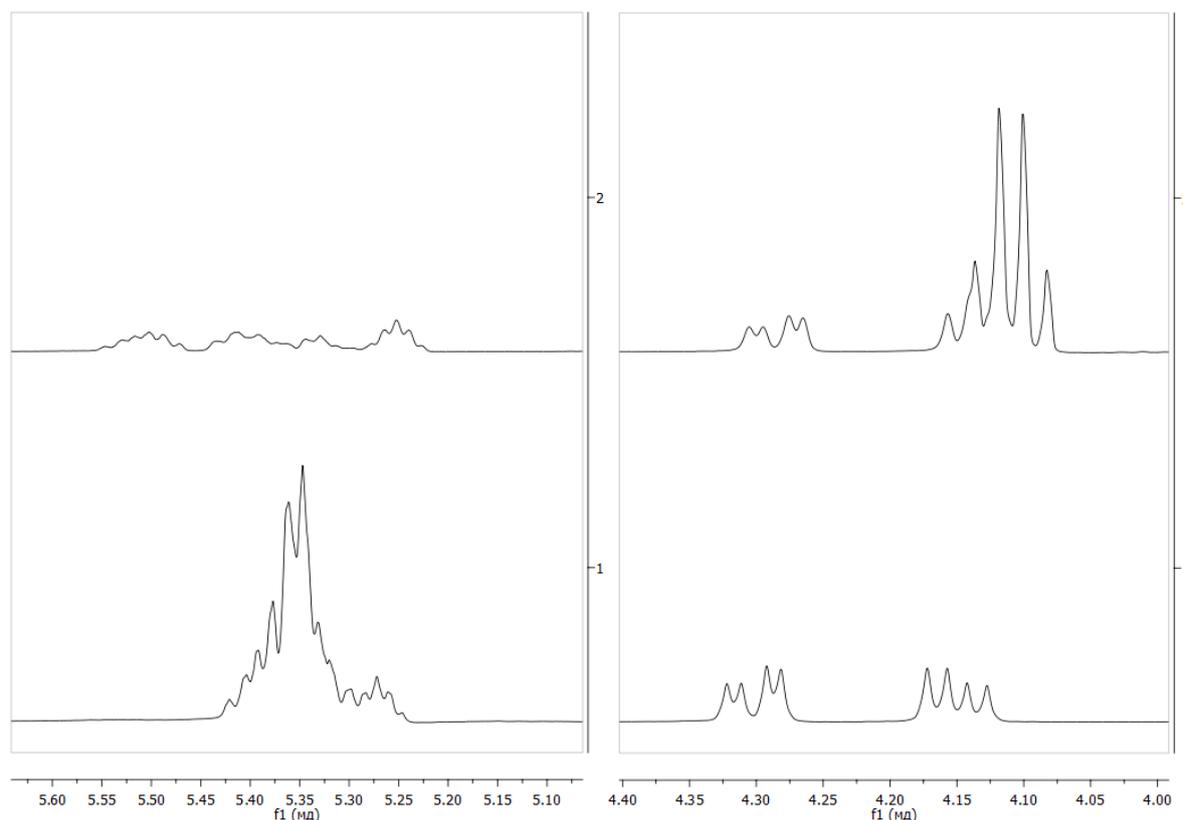


Рис.1. Изменения в ^1H ЯМР-спектрах, происходящие в процессе эпоксирирования подсолнечного масла, где (1) – исходное масло, (2) - проэпоксирированное масло; а — область сигналов протонов глицерина, б — область сигналов протонов двойных связей

Результаты оптимизации условий эпоксирирования подсолнечного масла системой муравьиная кислота/пероксид водорода приведены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние на выход продукта условий эпоксирирования подсолнечного масла при 60°C

Масло, мл	Реагенты, мл		Время проведения реакции, ч	Выход продукта эпоксирирования, %
	HCOOH , мл	H_2O_2 , мл		
5	0,4	1	6	9
10	0,8	2	6	19
100	4	10	3	—
50	4	10	4	46
50	4	10	6	50

Как видно, малый объем первых проб, по-видимому, не обеспечивал достаточной интенсивности перемешивания, что сказалось на выходе целевого

продукта. Проведенная оптимизация условий позволила обеспечить выход продукта эпоксицирования ~50 %, что, однако, не является достаточным (в табл. 1 ряд систем обеспечивал более высокие выходы). В связи с этим был проведен поиск других систем, которые позволили бы провести процесс более эффективно. В эпоксицирующую систему муравьиная кислота/H₂O₂ вносили ряд добавок.

Применение в системе для эпоксицирования трифторуксусной кислоты, которая является значительно более сильной кислотой, чем муравьиная, не только не привело к повышению выхода, но и осложнило процесс вследствие гидролиза триглицеридов. Использование катионита КУ-2-8 (который может быть носителем активных каталитических центров) или эффективного катализатора многих процессов окисления N-гидроксифталимида не повлияло на выход целевого продукта.

Существенное влияние оказывает способ добавления перекиси водорода, поскольку через 3 часа она практически расходуется/разлагается. Если по истечении 3-х часов в реакционную смесь добавляли дополнительную порцию перекиси водорода, то это приводило к значительному увеличению выхода продукта (табл. 4).

Таблица 4. Модифицирование процесса эпоксицирования растительного масла (время проведения реакции 6 часов при 60°C)

Масло, мл	Муравьиная кислота, мл	Реагенты, мл		выход, % эпоксида
		H ₂ O ₂ , мл	дополнительно	
50	4	10	КУ-2-8 — 5г	33
50	4	10	КУ-2-8 — 5г + 5 мл H ₂ O ₂ ч/з 3ч	56
5	0,4	1	+ 0,5 мл H ₂ O ₂ ч/з 3ч пробулькивание воздухом реакционной смеси	31
5	0,4	1	+ 0,5 мл H ₂ O ₂ ч/з 3ч Магнитная мешалка	37
50	4	10	NHPI 0,4 г	45
50	4	10	NHPI 0,4 г + 5 мл H ₂ O ₂ ч/з 3 ч	70
50	4	10	+ 5 мл H ₂ O ₂ ч/з 3ч	72

Таким образом, проведенное исследование показало, что наиболее эффективным из экологически чистых и доступных способов эпоксицирования является система муравьиная кислота и перекись водорода, при этом любые добавки в эту систему не приводят к увеличению её эффективности.

Список использованной литературы

1. Gamage, P.K. Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid – optimized to industrial scale / P.K. Gamage, M. O'Brien, L. Karunanayake // J. Natn. Sci. Foundation Sri Lanka. — 2009. — Vol. 37, № 4. — P. 229–240.
2. Rios, L.A. Heterogeneously Catalyzed Reactions with Vegetable Oils: Epoxidation and Nucleophilic Epoxide Ring-Opening with Alcohols: Dissertation / L.A. Rios. — Medellin, 2003. — 146 p.
3. Милославский А.Г. Эпоксицирование растительных масел пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия и четвертичных аммониевых солей: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : спец. 05.17.04 «Технология органических веществ»/ А.Г. Милославский. — Казань, 2008. — 139 с.
4. Chowdhury, K. Studies on the Fatty Acid Comosition of Edible Oil/ K. Chowdhury, L.A. Banu, S. Khan, A. Latif // Bangladesh J. Sci. Ind. Res. — 2007. — Vol. 42, № 3. — P. 311–316.

5. Виробництво основних видів продукції харчової промисловості фізичними особами-підприємцями за 2010 рік [Електронний ресурс] / Держ. ком. статистики України.

6. Dinda, S. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids / S. Dinda, A.V. Patwardhan, V.V. Goud, N.C. Pradhan // *Bioresource Technology*. — 2008. — Vol. 99, № 2. — P. 3737–3744.

7. Campanella, A. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated *in situ* / A. Campanella, C. Fontanini, M.A. Baltanas // *Chemical Engineering Journal*. — 2008. — Vol. 144. — P. 466–475.

8. Goud, V.V. Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin / V.V. Goud, A.V. Patwardhan, S. Dinda, N.C. Pradhan // *Chemical Engineering Science*. — 2007. — Vol. 62. — P. 4065–4076.

Надійшла до редколегії 22.01.2014.

Г. О. Сердюк, М. Г. Касянчук, Й. О. Опейда, Т. М. Ткаченко, О. І. Сердюк
ЕПОКСИДУВАННЯ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ПЕРОКСИДУ ВОДНЯ ТА ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

Епоксидування рослинних олій є важливим промисловим процесом. У статті розглянуто вплив ряду умов (склад епоксидуючої суміші, час реакції, перемішування) на вихід продукту епоксидування олії соняшника. Показано, що найбільш оптимальним є використання мурашиної кислоти і пероксида водню при інтенсивному перемішуванні у великих обсягах і з поступовим додаванням у реакційну суміш пероксида.

Ключові слова: рослинна олія, перекис водню, епоксидування, пероксикислоти.

A.A. Serdyuk, M.G. Kasianczuk, I.A. Opeida, T.N. Tkachenko, A.I. Serdyuk
EPOXIDATION OF SUNFLOWER OIL WITH SYSTEMS BASED ON HYDROGEN PEROXIDE AND ORGANIC ACID

Epoxidation of vegetable oils is an important industrial process, as the products are used as plasticizers and stabilizers for polymers production. For example, halides are released during operation and recycling of halogen-containing polymers (halobutyl and polyvinyl chloride). This is the main reason for the rapid degradation of the polymer, corrosion of equipment and harm to human health. For preventing this process stabilizing agents, which capable of absorbing hydrogen halides are introduced into the polymer.

There are numerous methods for the epoxidation of vegetable oils. However, many of them require using of uncommon and / or expensive catalysts, and sometimes require additional costs for the elimination and purification of the final product. This article focuses on the selection of epoxidation conditions that would ensure high yields when using the most simple techniques, environmentally friendly and cheap reagents. Sunflower oil is interested for use in the epoxidation process, because it contains a significant amount of mono- and polyunsaturated fatty acids, and has a low cost and high volume production in our country. Influence of conditions (composition epoxidation mixture, reaction time, stirring) to yield the epoxidation of sunflower oil discussed in the article. The use of cation exchanger KU-2-8 (which can be a carrier of the active catalytic centers) or effective catalyst for many oxidation processes — *N*-hydroxyphthalimide not affect the yield of the desired product. It is shown that the best is to use formic acid and hydrogen peroxide under intensive stirring in large quantities and with the gradual addition of peroxide to the reaction mixture. Yield epoxidized sunflower oil was ≈ 72% according to ¹H-NMR spectroscopy (decrease of the proton signals of the double bonds in comparison with the original signals in sunflower oil evaluated).

Keywords: vegetable oil; hydrogen peroxide; epoxidation; peroxyacids

Сердюк Анна Александровна - канд. хим. наук, младший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины; ул. Р. Люксембург, 70, 83114, г. Донецк, Украина. Тел. (062) 311-23-85, E-mail: ann.serdyuk@rambler.ru

Касянчук Максим Григорьевич - канд. хим. наук, научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины; ул. Р. Люксембург, 70, 83114, г. Донецк, Украина, E-mail: kasianczuk@rambler.ru.

Опейда Иосиф Алексеевич – д-р. хим. наук, профессор, зам. директора по научной работе, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины; ул. Р. Люксембург, 70, 83114, г. Донецк, Украина, E-mail: opeida@infou.donetsk.ua.

Ткаченко Татьяна Николаевна - канд. биол. наук, доцент, Донбасская Национальная Академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина, E-mail: Tkachenko_1974@inbox.ru

Сердюк Александр Иванович – д-р. хим. наук, профессор, Донбасская Национальная Академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина, E-mail: ecoalserdiuk@rambler.ru