

# 环氧棉籽油制备工艺优化及其下游产品研究

夏热帕提·吐孙<sup>1</sup>, 阿地力·吾布力<sup>2</sup>, 熊燕<sup>1,3</sup>

(1. 新疆工程学院 化学与环境工程学院, 煤化工过程副产物高值转化协同创新中心, 乌鲁木齐 830023;

2. 新疆紫金有色金属有限公司, 新疆 乌恰 845450; 3. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 401331)

**摘要:**旨在为环氧棉籽油的制备及其高附加值利用提供理论依据和技术支撑, 分别采用无机强酸催化法和有机酸自催化法对棉籽油进行环氧化, 考察了不同酸对环氧化反应的催化作用及乳化剂对环氧化工艺的影响。以环氧棉籽油为原料, 采用开环一锅法制备羟基化棉籽油, 并将其与己二酸发生酯化反应合成棉籽油聚酯, 对产物进行了红外光谱和核磁共振氢谱表征。结果表明: 无机酸中浓硫酸对棉籽油环氧化的催化效果最佳, 其次是磷酸, 有机酸中甲酸效果最优; 乳化剂增加了油-水体系的均匀混合, 可适当提高产品的环氧值, 但需增加破乳工段; 棉籽油聚酯中存在酯基, 但仍有未酯化的羟基。综上, 量化生产环氧棉籽油可优先考虑甲酸为催化剂, 通过环氧棉籽油制备羟基化棉籽油, 再与多元酸反应可制备棉籽油聚酯, 但存在未酯化的羟基。

**关键词:**棉籽油; 环氧化; 催化剂; 乳化剂; 棉籽油聚酯

中图分类号: TQ645.1; TS229 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)08-0092-05

## Optimization of preparation process of epoxy cottonseed oil and its downstream products study

TUSUN Xiarepati<sup>1</sup>, WUBULI Adili<sup>2</sup>, XIONG Yan<sup>1,3</sup>

(1. Collaborative Innovation Center for High-Value Transformation of Coal Chemical Process By-products,

School of Chemical and Environmental Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830023,

China; 2. Xinjiang Zijin Nonferrous Metals Co., Ltd., Wuqia 845450, Xinjiang, China; 3. School of

Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

**Abstract:** In order to provide theoretical basis and technical support for the preparation and high value-added utilization of epoxy cottonseed oil, cottonseed oil was epoxidized by inorganic acid catalysis and organic acid autocatalysis. The catalytic effect of different acids on the epoxidation reaction and the influence of emulsifiers on the epoxidation process were investigated. Hydroxylated cottonseed oil was prepared using epoxy cottonseed oil as raw material by open-loop one pot synthesis method, and then esterified with adipic acid to synthesize cottonseed oil polyester. The product was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance. The results showed that concentrated sulfuric acid had the best catalytic effect on the epoxidation of cottonseed oil, followed by phosphoric acid in inorganic, and formic acid in organic acids had the best effect. Emulsifiers increased the uniform mixing of the oil-water reaction system and appropriately increased the epoxy value of the product. However, an additional step of demulsification was not suitable for quantitative production. Cottonseed oil polyester had ester groups, but still had unesterified hydroxyl groups. In conclusion, quantitative production of epoxy cottonseed oil can prioritize formic acid as a catalyst, and hydroxylated cottonseed oil

prepared by epoxy cottonseed oil can react with polyacids to prepare cottonseed oil polyester, but there are still unesterified hydroxyl groups.

**Key words:** cottonseed oil; epoxidation; catalyst; emulsifier; cottonseed oil polyester

收稿日期: 2023-04-06; 修回日期: 2024-04-23

基金项目: 国家自然科学基金(22161045)

作者简介: 夏热帕提·吐孙(1985), 女(维吾尔族), 副教授, 博士, 研究方向为精细化学品研究(E-mail) xrpt@xjiec.edu.cn。

棉籽油是从棉花种植业的副产品棉籽中提取的油脂,国家统计局数据显示,2022年新疆棉花产量为539.1万t,占全国棉花总产量的90.2%,棉籽油产量可达到139万t。粗制棉籽油中存在棉酚,对人体健康有害<sup>[1]</sup>,不适宜作为食用油使用。综合考虑资源、环保、可再生等特点<sup>[2]</sup>,棉籽油更适合作工业生产原料,但存在一定的局限性,如棉籽油分子结构中含有大量C=C和不稳定的 $\beta$ -H原子,导致其热稳定性和氧化稳定性较差,同时甘油结构使其低温流动性也较差<sup>[3]</sup>。工业上通过对棉籽油结构进行化学改性的方法解决以上问题,如选择性氢化、异构化、环氧化、酯交换等<sup>[4]</sup>。其中,环氧化由于其较高的反应活性及巨大的应用潜力,受到了广泛关注。

目前,工业上生产环氧棉籽油主要采用Prilezhaev环氧化法,该方法由于采用强酸作为催化剂,存在反应容器耐腐蚀要求高、废水处理难等安全与环保问题<sup>[5]</sup>。近年来,各国科研人员的研究工作主要集中在新型植物油环氧化催化剂及绿色环氧化工艺的开发,如酶催化法<sup>[6-8]</sup>、离子交换树脂催化法<sup>[9]</sup>、氧化铝催化法<sup>[10]</sup>和相转移催化法<sup>[11]</sup>等。以上方法反应条件温和、环保、产率高,但酶催化法存在溶剂用量大、酶的价格昂贵等缺点,离子交换树脂催化法催化剂用量较多,氧化铝催化法反应时间较长,相转移催化法所使用的溶剂具有易燃易爆特性,生产过程存在安全隐患,不易于量产。目前环氧化方法仍趋向于采用Prilezhaev法,对该方法存在问题的改善仍然是研究重点。

加快棉籽油的高附加值利用,制备高端精细化工产品,是棉籽油环氧化领域的焦点<sup>[12-13]</sup>。其中通过对环氧棉籽油化学改性制备的聚酯<sup>[14]</sup>,在生物基材料领域<sup>[15-19]</sup>具有重要的应用潜力。

针对现有棉籽油Prilezhaev环氧化法存在无机酸催化剂腐蚀性强及体系油-水两相互溶性差的问题,本文以无机强酸催化为对照,采用有机酸自催化法对棉籽油进行环氧化,考察了不同酸对环氧化反应的催化作用,在有机酸自催化法基础上考察乳化剂对油-水两相增容效果的影响,并以环氧棉籽油为原料制备棉籽油聚酯,对其进行红外光谱和核磁共振氢谱表征,以期为环氧棉籽油的制备及其高附加值利用提供理论依据和技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

棉籽油〔酸值(KOH) 0.22 mg/g,碘值(I) 107 g/100 g,密度 0.923 g/mL,黏度(20℃) 70.4 mPa·s〕,

食品级,中粮集团有限公司;过氧化氢(质量分数30%)、浓硫酸(质量分数98%)、浓盐酸(质量分数36%),化学纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;甲醇,乙醇,分析纯,天津市鼎盛鑫化工有限公司;磷酸(质量分数85%)、硝酸(质量分数68%)、乙酸、苯甲酸,分析纯,天津北联精细化学品有限公司;Tween 20、Span 80、十二烷基磺酸钠,化学纯,天津市河东区红岩化学试剂厂;甲酸,分析纯,天津市富于精细化工有限公司;无水氯化钙、无水硫酸钠、乙二醇,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;单硬脂酸甘油酯,分析纯,上海山浦化工有限公司;乙酸乙酯,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;己二酸,分析纯,Adamas公司;丙酮,分析纯,天津海光化学试剂厂。

AVANCE NEO-600型核磁共振波谱仪,瑞士布鲁克公司;Bruker TENSOR型傅里叶变换红外光谱仪,美国Bruker公司;DFY-5/25℃型低温恒温反应浴,上海兴创科学仪器设备有限公司;RE-5298型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;ZNCL-GS型恒温磁力旋转锅,南北仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 酸催化法制备环氧棉籽油

无机强酸催化法<sup>[5]</sup>:将10 mL甲酸、40 mL过氧化氢和0.5 mL无机强酸混合均匀,放置18 h以上制备环氧剂。将棉籽油倒入三口瓶,预热至45℃,按照环氧剂与棉籽油体积比1:1逐渐滴加环氧剂,机械搅拌,控制滴加速度为6~7 s/滴,滴加完毕后将温度升至65℃,恒温搅拌反应2~7 h,每隔1 h取样进行后处理待测。

有机酸自催化法<sup>[20]</sup>:按照棉籽油、过氧化氢与有机酸体积比50:40:10.5,将有机酸与棉籽油同时倒入三口瓶中预热至55℃,缓慢滴加过氧化氢,机械搅拌,控制滴加速度4~5 s/滴,滴加完毕后将温度升至65℃,恒温搅拌反应4~8 h,每隔1 h取样进行后处理待测。

产物后处理:将产物倒入分液漏斗中,静置冷却分层,分离有机层,使用5 g/100 mL碳酸氢钠溶液洗至碱性(pH≈8),用温水洗至中性,减压蒸馏,干燥,即可得到淡黄色油状液体,即为环氧棉籽油。

#### 1.2.2 乳化体系中制备环氧棉籽油

将50 g棉籽油、0.40 g乳化剂和10 g甲酸倒入三口瓶中,搅拌下预热至50℃,缓慢滴加64 g过氧化氢与0.35 g浓硫酸混合物。滴加完毕后,将温度

升至 65 °C, 恒温搅拌反应 6 h<sup>[21]</sup>。反应结束后, 将反应物转移到分液漏斗中, 静置分层, 将有机层用少量乙酸乙酯破乳, 静置 0.5 h, 用 5 g/100 mL 的碳酸氢钠溶液洗至碱性 (pH ≈ 8), 温水洗至中性, 最后减压蒸馏, 干燥, 即可得到清透的淡黄色油状液体, 即为环氧棉籽油。

### 1.2.3 棉籽油聚酯的合成

羟基化棉籽油的制备<sup>[19]</sup>: 将 50 mL 环氧棉籽油和 50 mL 甲酸在三口瓶中混合, 在 0 °C 搅拌均匀, 同时向反应体系缓慢加入 50 mL 30% 的过氧化氢, 搅拌反应 24 h, 整个反应过程中反应温度保持在 35 °C 以下。反应结束后将混合液倒入分液漏斗静置分层, 将有机层分别使用饱和食盐水、温水洗涤至中性, 用无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏, 即可得到黄色油状液体, 即羟基化棉籽油。

棉籽油聚酯的合成: 向三口瓶中加入 80 g 羟基化棉籽油、过量的 (理论用量的 2 倍) 己二酸, 在匀速搅拌状态下, 向混合液缓慢滴加浓硫酸 (用量为羟基化棉籽油的 3%), 加热至 70 °C, 搅拌反应 2 ~ 4 h。反应结束后, 将反应物倒入分液漏斗中静置分层, 将有机层分别使用饱和食盐水、温水洗涤至中性, 用无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏, 得到奶白色黏稠物, 即为棉籽油聚酯。

### 1.2.4 性能测试与结构表征

#### 1.2.4.1 环氧值测定

按照 GB/T 1677—1981《增塑剂环氧值的测定 (盐酸-丙酮法)》测定环氧值。

#### 1.2.4.2 红外光谱分析

采用 Bruker TENSOR 型傅里叶变换红外光谱仪, 用 KBr 压片法进行红外光谱测定。

#### 1.2.4.3 核磁共振氢谱分析

将棉籽油聚酯溶解在氘代甲醇中, 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 氘代甲醇 (CD<sub>3</sub>OD) 为溶剂, 采用 AVANCE NEO 600 型核磁共振波谱仪进行核磁共振氢谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同酸催化剂对棉籽油环氧化的影响

按照 1.2.1 的方法制备环氧棉籽油, 并对产品的环氧值进行测定, 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 在无机强酸催化的环氧化反应中, 反应 4 ~ 5 h 时产品的环氧值就达到最高, 而有机酸催化则需要比较长的反应时间 (6 ~ 7 h)。无机酸中浓硫酸催化的产品环氧值最高, 其次为磷酸, 浓盐酸与硝酸的催化效果相近。有机酸中甲酸催化的产

品环氧值最高, 苯甲酸的与其相近, 乙酸的最低。研究结果与文献 [5] 报道基本一致。

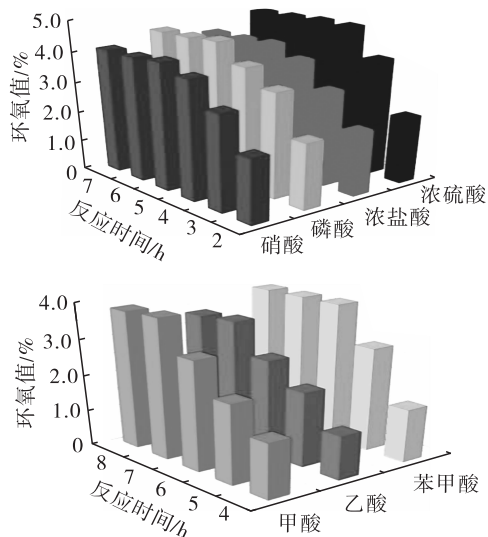
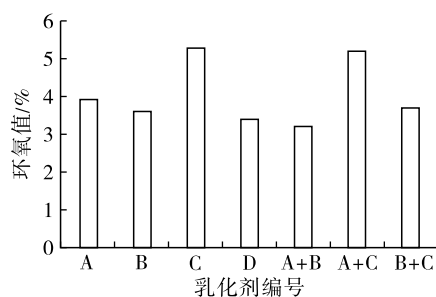


图 1 不同酸催化剂对棉籽油环氧化的影响

### 2.2 不同乳化剂对棉籽油环氧化的影响

按照 1.2.2 的方法制备环氧棉籽油, 并对产品的环氧值进行测定, 结果如图 2 所示。



注: A. Span 80; B. Tween 20; C. 单硬脂酸甘油酯;

D. 十二烷基磺酸钠; 混合乳化剂质量比为 1:1

图 2 不同乳化剂对棉籽油环氧化的影响

由图 2 可知, 单硬脂酸甘油酯作为单一乳化剂时环氧棉籽油的环氧值最高 (5.44%), 单硬脂酸甘油酯与 Span 80 的混合物作为乳化剂时环氧棉籽油的环氧值略低于单硬脂酸甘油酯的。这说明选择合适的乳化剂可以提高产品的环氧值, 不过该体系后处理需要加入破乳剂, 工艺流程多了一步破乳工段, 很难实现大规模应用。哈丽丹·买买提<sup>[21]</sup>以脂肪醇聚氧乙烯醚 (MOA-3) 为乳化剂, 在磷酸存在下, 用过氧化氢催化甲酸环氧化棉籽油, 也发现乳化剂可以有效提高产品的环氧值。

### 2.3 棉籽油聚酯的表征

#### 2.3.1 红外光谱

羟基化棉籽油和棉籽油聚酯的红外光谱图见图 3。

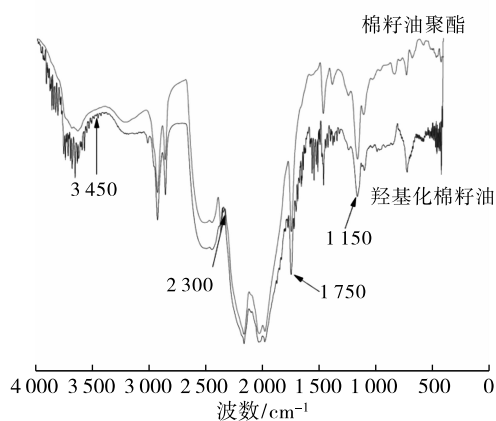


图3 羟基化棉籽油和棉籽油聚酯的红外光谱图

由图3可以看出:在 $3450\text{ cm}^{-1}$ 处出现宽峰,这是棉籽油聚酯中未酯化的羟基特征峰;在 $1150\sim$

$1060\text{ cm}^{-1}$ 、 $1750\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ 的区域出现棉籽油聚酯中酯羰基的特征吸收峰; $2300\text{ cm}^{-1}$ 左右出现一个单峰,目前未能判断,需要进一步通过核磁共振等光谱手段确定。

### 2.3.2 核磁共振氢谱

对棉籽油聚酯进行核磁共振氢谱( $^1\text{H NMR}$ )分析,结果如图4所示。

由图4可以看出,化学位移( $\delta$ ) $4.0\sim 4.5$ 处有明显的酰氧基相连的亚甲基特征吸收峰,化学位移 $2.0\sim 2.5$ 处有酯羰基相连的亚甲基特征吸收峰,可以证明酯基的存在。同时在化学位移 $5.0\sim 5.5$ 处出现微弱的未酯化羟基的特征吸收峰,因为羟基化棉籽油分子结构空间位阻比较大,可能发生局部聚合。

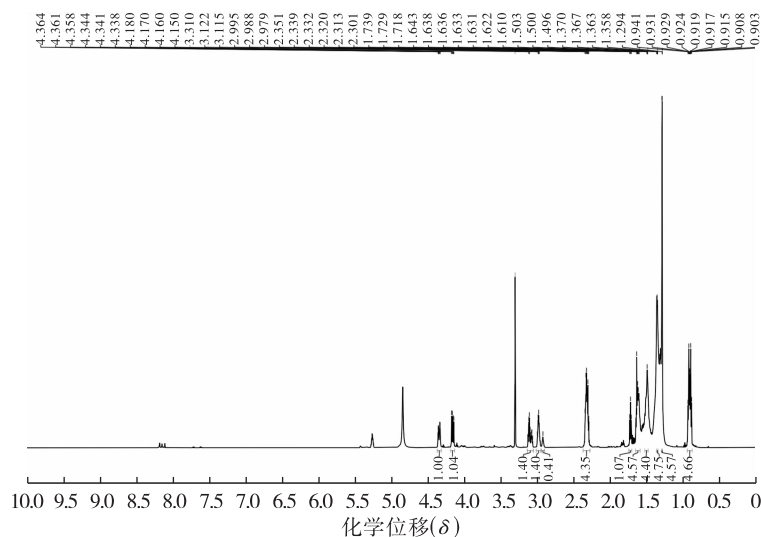


图4 棉籽油聚酯的核磁共振氢谱图

## 3 结论

本文研究了不同无机酸、有机酸催化剂对棉籽油环氧化的影响。根据环氧值判断,浓硫酸是最佳的酸催化剂之一,短时间内,可以得到较高环氧值的产物,但是浓硫酸对设备的腐蚀性强,且废水处理难,不符合当前的绿色化工发展理念,量化生产可以优先考虑甲酸作为催化剂。单硬脂酸甘油酯作为乳化剂加入环氧化体系时,可有效促进油-水体系的互溶性,提高产物的环氧值,但需增加破乳工段,不便量化生产。因此,针对棉籽油催化环氧化体系中存在的油-水两相互溶性差、无机酸催化剂腐蚀性强等问题,设计和研发选择性高、对环境友好、易于工业化的方法仍需要进一步研究。

多元酸与羟基化棉籽油的酯化反应可以制备棉籽油聚酯,由于羟基化棉籽油分子特殊的空间位阻,不利于酯化反应全面进行,产物的红外光谱图和核磁共振氢谱图仍然可以看到未酯化的羟基官能团特

征吸收峰。下一步打算先将羟基化棉籽油进行水解,分离其中的多羟基化脂肪酸甲酯,再与多元酸进行酯化反应制备棉籽油聚酯。

### 参考文献:

- [1] ZIA M A, SHAH S H, SHOUKAT S, et al. Physicochemical features, functional characteristics, and health benefits of cottonseed oil: A review [J/OL]. Rev Brasleira Biol, 2021, 82: e243511 [2023-04-06]. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.243511>.
- [2] RIAZ T, IQBAL M W, MAHMOOD S, et al. Cottonseed oil: A review of extraction techniques, physicochemical, functional, and nutritional properties [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2023, 63(9): 1219-1237.
- [3] OB-EYE J, CHAIENDOO K, ITTHIBENCHAPONG V. Catalytic conversion of epoxidized palm fatty acids through oxirane ring opening combined with esterification and the properties of palm oil-based biolubricants [J]. Ind Eng Chem Res, 2021, 60(44): 15989-15998.

- [4] ZAINAL N A, ZULKIFLI N W M, GULZAR M, et al. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2018, 82: 80–102.
- [5] DINDA S, PATWARDHAN A V, GOUD V V, et al. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(9): 3737–3744.
- [6] BAJWA A S, SATHAYE S, KULKARNI V M, et al. Chemoenzymatic epoxidation of Karanja oil: An alternative to chemical epoxidation[J]. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2016, 11:314–322.
- [7] MILCHERT E, MALARCZYK K, KLOS M. Technological aspects of chemoenzymatic epoxidation of fatty acids, fatty acid esters and vegetable oils: A review[J]. *Molecules*, 2015, 20(12): 21481–21493.
- [8] HE C L, YAN Y, LI S, et al. Modification of cottonseed oil with lipases and ionic liquid catalysts to prepare highly branched lubricant with low pour point and high viscosity [J/OL]. *Biochem Eng J*, 2023, 192:108815[2023-04-06]. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2023.108815>.
- [9] MILCHERT E, MALARCZYK – MATUSIAK K, MUSIK M. Technological aspects of vegetable oils epoxidation in the presence of ion exchange resins: A review[J]. *Pol J Chem Technol*, 2016, 18: 128–133.
- [10] SEPULVEDA J, TEIXEIRA S, SCHUCHARDT U. Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide[J]. *Appl Catal A Gen*, 2007, 318: 213–217.
- [11] 邓芳, 魏俊发, 石先莹. 无羧酸条件下清洁合成环氧大豆油[J]. *石油化工*, 2006, 35(3): 281–283.
- [12] CARBONELL – VERDU A, SAMPER M D, GARCIA – GARCIA D, et al. Plasticization effect of epoxidized cottonseed oil (ECSO) on poly(lactic acid) [J]. *Ind Crops Prod*, 2017, 104: 278–286.
- [13] CARBONELL – VERDU A, GARCIZ – SANOGUERA D, JORDÁ – VILAPLANA A, et al. A new biobased plasticizer for poly(vinyl chloride) based on epoxidized cottonseed oil[J]. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133(27): 10–32.
- [14] NARUTE P, PALANISAMY A. Study of the performance of polyurethane coatings derived from cottonseed oil polyol [J]. *J Coat Technol Res*, 2016, 13(1): 171–179.
- [15] TANG J, ZHANG J, LU J, et al. Preparation and properties of plant-oil-based epoxy acrylate-like resins for UV-curable coatings [J/OL]. *Polymers*, 2020, 12(9): 2165[2023-04-06]. <https://doi.org/10.3390/polym12092165>.
- [16] GADDAM S K, PALANISAMY A. Ionizable polyol from cottonseed oil for anionic waterborne polyurethane-silanol dispersions[J]. *Polym Renew Resour*, 2019, 10(4): 77–94.
- [17] ZHANG L, LUO Y, HOU Z, et al. Synthesis of carbonated cotton seed oil and its application as lubricating base oil[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2014, 91(1): 143–150.
- [18] MCNUTT J, HE Q. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification[J]. *J Ind Eng Chem*, 2016, 36: 1–12.
- [19] EBEN M, CITHURAJ K, JUSTUS S, et al. Synthesis and characterization of stretchable IPN polymers from biodegradable resins incorporated with styrene and methyl methacrylate monomers for enhanced mechanical strength [J/OL]. *Eur Polym J*, 2020, 138:109957[2023-04-06]. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109957>.
- [20] 韦潇丽, 孟陆丽, 程谦伟, 等. 催化棉籽油环氧化的影响研究[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(1): 87–90.
- [21] 哈丽丹·买买提. 乳化体系中无溶剂合成环氧棉籽油[J]. *化工进展*, 2009, 28(2): 320–324.