

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Черепанова Анна Дмитриевна

**Разработка научных основ технологии переработки метиловых эфиров
жирных кислот в пластификаторы и органические полупродукты**

05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
профессор Сапунов В.Н.

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Литературный обзор	9
1.1. Некаталитическое окисление жиров и их производных кислородом воздуха.....	9
1.2. Аэробное окисление жиров и их производных, катализируемое комплексами металлов переменной валентности.....	27
1.3. Ферментативное окисление жиров и их производных	34
1.4. Окисление жиров и их производных синглетным кислородом.....	39
1.5. Эпоксидирование масел и их производных.....	42
1.5.1. Надкислотное эпоксидирование	42
1.5.2. Эпоксидирование органическими гидропероксидами	44
1.5.3. Эпоксидирование пероксидом водорода	49
1.5.4. Эпоксидирование молекулярным кислородом	54
1.6. Выводы и цели	55
Глава 2. Характеристики исходных веществ и методики исследования	57
2.1. Характеристики исходных веществ.....	57
2.2. Методика проведения процесса окисления МЭЖК кислородом воздуха	59
2.3. Методика приготовления гомогенного катализатора.....	60
2.4. Гидролиз смеси продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха	60
2.5. Вакуумная дистилляция продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха.....	61
2.6. Методики анализа реакционной массы.....	61
2.6.1. Йодометрическое определение органических пероксидов.....	61
2.6.2. Определение концентрации карбоновых кислот и надкислот методом потенциометрического кислотно-основного титрования	62
2.6.3. Определение содержания сложных эфиров	64
2.6.4. Газо-жидкостная хроматография.....	65
2.6.5. Высокоэффективная жидкостная хроматография	66
2.6.6. Инфракрасная спектроскопия	66
2.6.7. ¹ H ЯМР-спектроскопия.....	67
2.6.8. Хромато-масс-спектрометрия	67

2.7. Анализ пластифицирующей способности продуктов окисления МЭЖК.....	68
Глава 3. Закономерности процесса окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха.....	72
3.1. Предварительные исследования	72
3.2. Окисление метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха в присутствии комплекса молибденила.....	77
3.2.1. Влияние молибденового катализатора.....	77
3.2.2. Селективность образования эпоксидных соединений	83
3.3. Идентификация продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха.....	87
3.3.1. Идентификация соединений с гидроксильными группами	87
3.3.2. Идентификация соединений с карбонильными и карбоксильными группами	92
3.3.3. Идентификация продуктов олигомеризации.....	98
3.3.4. Продукты реакции Байера-Виллигера	100
3.4. Влияние параметров процесса	121
3.4.1. Влияние следов ингибиторов в исходных МЭЖК	122
3.4.2. Влияние диффузии.....	123
3.4.3. Влияние температуры.....	129
3.4.4. Зависимость от природы МЭЖК.....	132
3.5. Математическая модель процесса окисления МЭЖК кислородом воздуха.....	136
3.5.1. Общие закономерности протекания процесса аэробного окисления смесей МЭЖК	136
3.5.2. Брутто-модель процесса	141
3.5.3. Математическая модель.....	142
3.5.4. Выводы по данным анализа кинетических закономерностей	154
Глава 4. Практическое применение продуктов окисления МЭЖК	156
ВЫВОДЫ.....	167
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	169
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	170
ПРИЛОЖЕНИЕ А	186
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	195

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие промышленности к настоящему времени влечет за собой не только положительный эффект в виде повышения качества жизни общества, но и острые проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды различными отходами от производств и материалами, вышедшими из употребления. В повседневной жизни человек, в основном, использует материалы нефтехимического происхождения, например, пластики, которые зачастую не способны к быстрому биоразложению при попадании в бактериальную среду. Поэтому все большее внимание ученые уделяют разработке процессов, направленных на получение экологически безопасных биodeградируемых материалов. Кроме того, проявляется тенденция и к развитию безопасных технологий производств, исключающих вредные выбросы и применение токсичных и опасных химикатов. То есть, на текущий момент набирает обороты направление, называемое «зеленой» химией, двенадцать постулатов которой заложили ещё в 1998 году П.Т. Анастас и Дж. С. Уорнер в книге «Зеленая химия: Теория и практика» [75].

Актуальность работы заключается в объективной необходимости разработки материалов, альтернативных существующим, которые будут способны к биоразложению в соответствующей среде без применения специальной переработки. Таким образом, появится возможность исключить загрязнение окружающей среды после использования продукции, что особенно важно ввиду сложившейся сложной экологической ситуации, наблюдаемой, в частности, в окружении больших развитых городов.

Очевидно, что и технологии производства подобных материалов должны соответствовать принципам «зеленой» химии, то есть при их разработке необходимо добиться минимизации потерь, сокращения использования вспомогательных материалов (например, растворителей), токсичных реагентов, а также минимизировать вредные выбросы и риски аварийных ситуаций на производстве (взрывы, пожары).

Различные превращения жиров и их производных составляют обширную область исследований, в частности, с точки зрения возможности разработки на их основе новых технологий получения альтернативных материалов и химикатов. Так, эпоксицированные производные масел, жирных кислот и их эфиров могут быть использованы в качестве мономеров для эпоксидных смол или промежуточных продуктов для получения полиолов, необходимых для производства полиуретанов. Вместе с тем, эпоксицированные производные жиров уже зарекомендовали себя в качестве экологически безопасных пластификаторов и стабилизаторов поливинилхлорида. Поскольку производство ПВХ является крупнотоннажным с постоянно возрастающими мощностями, что неудивительно для одного из основных материалов для бытовых изделий, чрезвычайно важно применение качественных и безопасных пластификаторов при изготовлении различных изделий из ПВХ. Широко применяемые в качестве пластификаторов ПВХ недорогие и доступные диалкиловые эфиры *o*-фталевой кислоты являются весьма токсичными и принадлежат ко 2-му классу опасности. Альтернативой фталатам являются диалкиловые эфиры двухосновных алифатических карбоновых кислот, таких как себациновая, адипиновая, азелаиновая, но их производство в России имеется лишь в небольших объемах и базируется на импортном сырье. Также в мире возрастает спрос на диоктилтерефталат, токсичность которого значительно ниже, чем у алкиловых эфиров *o*-фталевой кислоты, но в России на данный момент отсутствует его производство. Таким образом, основным типом применяемых в России пластификаторов остаются диалкилфталаты.

Для производства эпоксицированных производных жиров на текущий момент применяется технология надкислотного эпоксицирования, существенный недостаток которой заключается в образовании большого количества кислотных стоков. Другие, уже разработанные технологии, основаны на применении токсичных и взрывоопасных пероксидов.

В связи с вышесказанным, **цель настоящей работы** состояла в разработке теоретических основ процесса получения экологически безопасных

пластификаторов и промежуточных продуктов промышленного органического синтеза путем окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха.

Научная новизна заключается в применении кислорода воздуха в качестве единственного эпоксилирующего агента для получения эпоксирированных производных эфиров жирных кислот. Были подробно описаны кинетические закономерности процесса аэробного окисления метиловых эфиров жирных кислот. Впервые разработана математическая модель, описывающая пути протекания процесса в системе метиловых эфиров жирных кислот, подвергающихся радикальному окислению кислородом воздуха. Впервые были проанализированы пластифицирующие свойства продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха.

Теоретическая значимость работы обусловлена развитием представлений о радикальном окислении олефинов. Установлены новые пути и механизмы протекания процесса окисления эфиров жирных кислот кислородом воздуха, выявлены образующиеся продукты, составлен материальный баланс процесса.

Практическая значимость работы состоит в получении новых экологически безопасных пластификаторов поливинилхлорида и полупродуктов органического синтеза, которые смогут в будущем послужить альтернативой используемым материалам нефтехимического происхождения, несущим угрозу загрязнения окружающей среды.

Методы исследования основаны на законах химической кинетики и заключаются в определении кинетических параметров и закономерностей процесса. Схема протекающих реакций была установлена и подтверждена путем математического моделирования. Выявление состава и свойств получаемых продуктов базируется на комплексе физико-химических методов анализа.

На защиту выносятся следующие положения:

- кинетические закономерности процесса окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха, состав и характеристика образующихся продуктов;
- математическая модель, описывающая процесс окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха;
- результаты анализа пластифицирующей способности продуктов аэробного окисления метиловых эфиров жирных кислот различных растительных масел.

Апробация работы. Основные результаты исследования обсуждались на 9 конференциях и конгрессах: 12й европейский конгресс по катализу «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources», Казань (Россия), 30.08-04.09.2015г.; 16й международный конгресс по катализу (ICC 16) «Catalysis for the Sustainable Development of the World», Пекин (Китай), 3-8.07.2016г.; X международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (MCR-X), Светлогорск, Калининградская область (Россия), 2-6.10.2016г.; 6я международная IUPAC конференция по зеленой химии (ICGC-6) «Sustainability through Green Chemistry», Венеция (Италия), 4-8.09.2016г.; XXII Международная конференция «CHEMREACTOR-22», Лондон (Великобритания), 19-23.09.2016г.; 70-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ», Москва, РГУ Нефти и Газа им. И.М. Губкина, 18-20 апреля 2016г.; Международный молодежный научный форум «Ломоносов», Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 11-16 апреля 2016г.; Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья» (Левинтерские чтения), Самара, СамГТУ, 03-05.11.2016г.; Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство», Стерлитамак, Филиал УГНТУ, 16.12.2016г.

Публикации. Автором опубликовано 8 научных статей по теме диссертационного исследования, из которых 4 статьи в журналах из перечня,

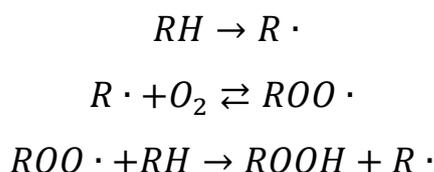
рекомендуемого ВАК, и 1 статья, цитируемая в базе данных Web of Science; 10 тезисов докладов научных конференций и 2 патента на изобретение.

Глава 1. Литературный обзор

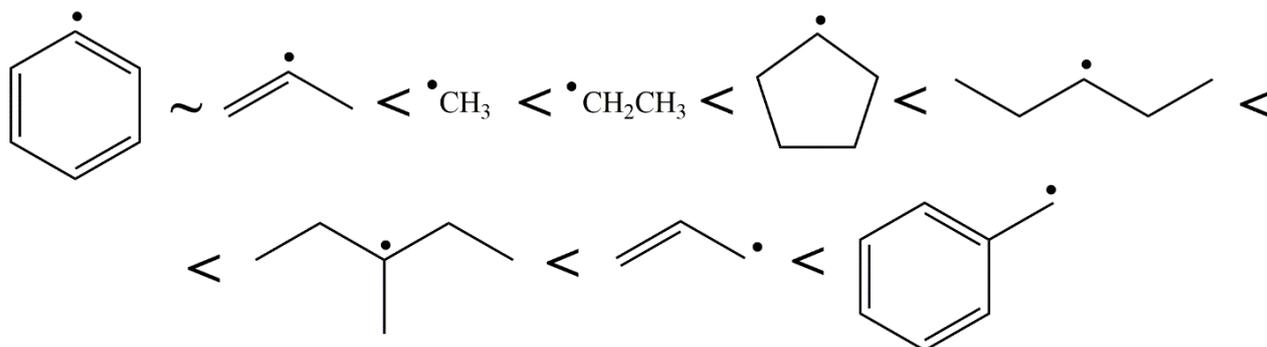
1.1. Некаталитическое окисление жиров и их производных кислородом воздуха

Радикально-цепное окисление жиров и их производных – обширная тема для изучения, которая уже не один десяток лет находит отражение в научных работах ученых всего мира. С одной стороны, важным направлением является исследование автоокисления масел или получаемых на их основе биотоплив на воздухе, поскольку результаты проходящих в них процессов напрямую влияют на качество продукции: так называемое, «прогоркание» масел вызывается окислением их ненасыщенных компонентов до гидропероксидов, а в отношении биотоплив образование гидропероксидов и продуктов их распада сказывается на теплотворной способности и таких показателях, как, например, цетановое число биодизеля. С другой стороны, процессы радикально-цепного окисления имеют место и в различных живых системах, особенно в липидных мембранах клеток и органелл, что вызывает бурный интерес со стороны биохимии и медицины ввиду возможного влияния на состояние живого организма [142-144].

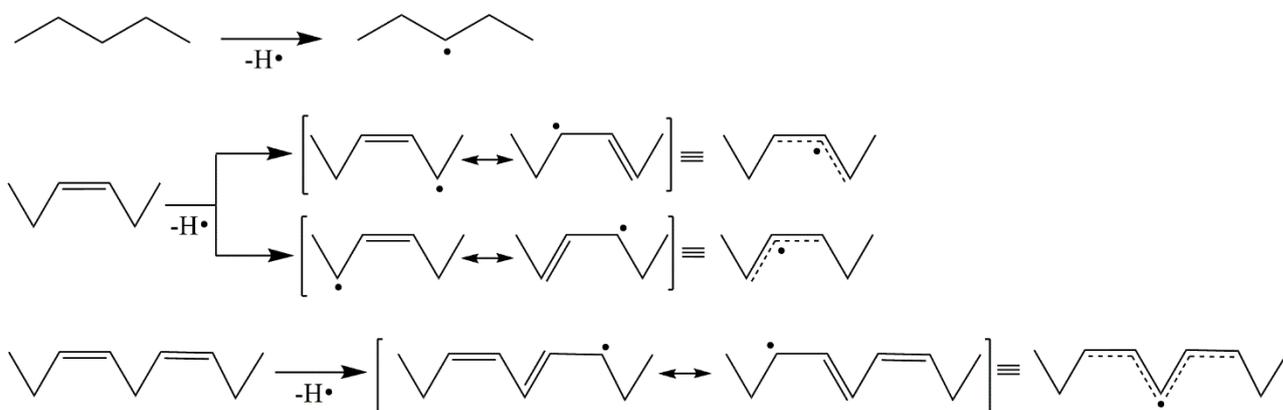
Процесс радикально-цепного окисления начинается стадией инициирования, например, под действием тепла, излучения или специально введенного вещества, способного легко распадаться на радикалы – инициатора. В результате происходит отрыв протона от углеводородной цепи и образование свободного радикала, который запускает стадию продолжения цепи окисления: взаимодействует с кислородом с образованием перокси-радикала $RO_2\cdot$. Последний, в свою очередь, отрывает протон от следующей молекулы исходного субстрата, таким образом получается гидропероксид и иницируется следующая цепочка окислительного процесса [1, 2]:



Реакционная способность органического соединения в реакциях окисления, как известно, определяется стабильностью образующихся после отрыва протона радикалов. Стабильность радикалов обуславливается эффектом гиперконъюгации и наличием π -электронной плотности в α -положении; рост стабильности радикалов происходит в следующем ряду [145]:



Углеводородная цепь жирных кислот растительных масел неразветвленная и может быть либо насыщенной, либо иметь одну или несколько двойных углерод-углеродных связей, поэтому в данном случае характерно образование вторичных радикалов со спиновой плотностью на p -орбитали углеродных атомов в α -положении к двойной связи, то есть аллильных и бис-аллильных радикалов. Очевидно, что скорость радикально-цепного окисления будет увеличиваться пропорционально степени ненасыщенности субстрата, поскольку наиболее устойчивы в этом случае радикалы бис-аллильного типа, где стабилизация электронодефицитного углеродного атома осуществляется с помощью распределения электронной плотности двух π -связей, то есть в делокализации в конечном итоге участвуют 5 атомов углерода [2]:



Этот факт находит подтверждение в ряде работ, где изучали скорости окисления жирных кислот и их метиловых эфиров с разным количеством двойных связей. Так, соотношение констант скоростей развития и обрыва цепи $k_p/(2k_t)^{1/2}$ для процессов окисления метил линолеата и метил линолената в среде ацетонитрила при 50°C и инициировании процесса 2,2'-азобис-2,4-диметилвалеронитрилом составляют 0,0949 и 0,182 (моль/л·с)^{-1/2} [3]. Таким образом, метил линоленат с тремя двойными связями окисляется примерно в 2 раза быстрее метил линолеата с двумя двойными С-С-связями. Авторы, Yamamoto с сотр., также отметили рост соотношения $k_p/(2k_t)^{1/2}$ с течением времени реакции, что говорит об автокаталитическом характере процесса, причем более заметный прирост к скорости окисления наблюдается именно для метил линолената. Окисление кислородом жирных кислот с четырьмя и шестью двойными связями закономерно демонстрирует еще более высокую скорость окисления. Авторы работы [4] показали это с помощью зависимости скорости поглощения кислорода от произведения концентрации исходного субстрата на квадратный корень от скорости инициирования R_i , которая носит линейный характер:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \left\{ \frac{k_p}{(2k_t)^{1/2}} \right\} [RH] R_i^{1/2}$$

Тангенс угла наклона здесь соответствует соотношению $k_p/(2k_t)^{1/2}$, то есть реакционной способности каждого вещества (рисунок 1.1).

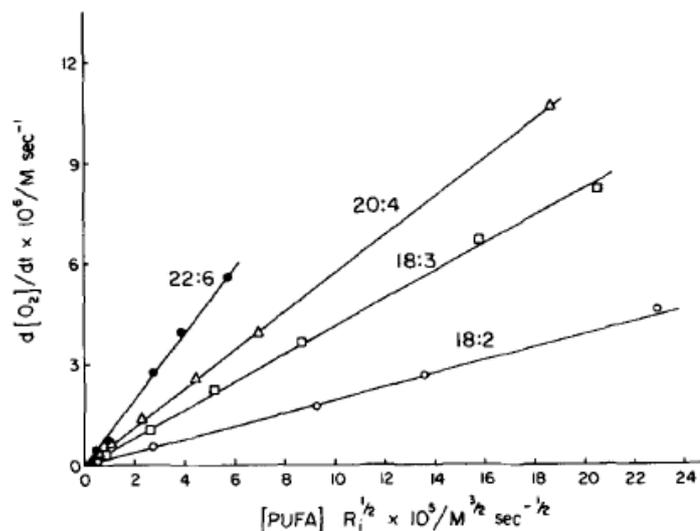


Рисунок 1.1 – Зависимость скорости расходования кислорода от произведения $[RH] \cdot R_i^{1/2}$ при окислении жирных кислот с различной степенью ненасыщенности [4]

Аналогичные выводы о реакционной способности липидных субстратов к радикальному окислению представлены и в работе [5].

Первичными продуктами радикального окисления жиров и их производных кислородом являются гидропероксиды. Моно- и полиненасыщенность углеводородных цепей исходных молекул обуславливает делокализацию электронной плотности в углеводородных радикалах, образованных на стадии инициирования. Как следствие, в таких системах образуется несколько изомерных гидропероксидов [1, 6-7, 129]. Это изомеры по положению гидроперокси-группы, стерео- или оптические изомеры (после присоединения НОО-группы появляется хиральный центр), а также в определенных условиях окисления возможно появление *цис*-, *транс*-изомеров.

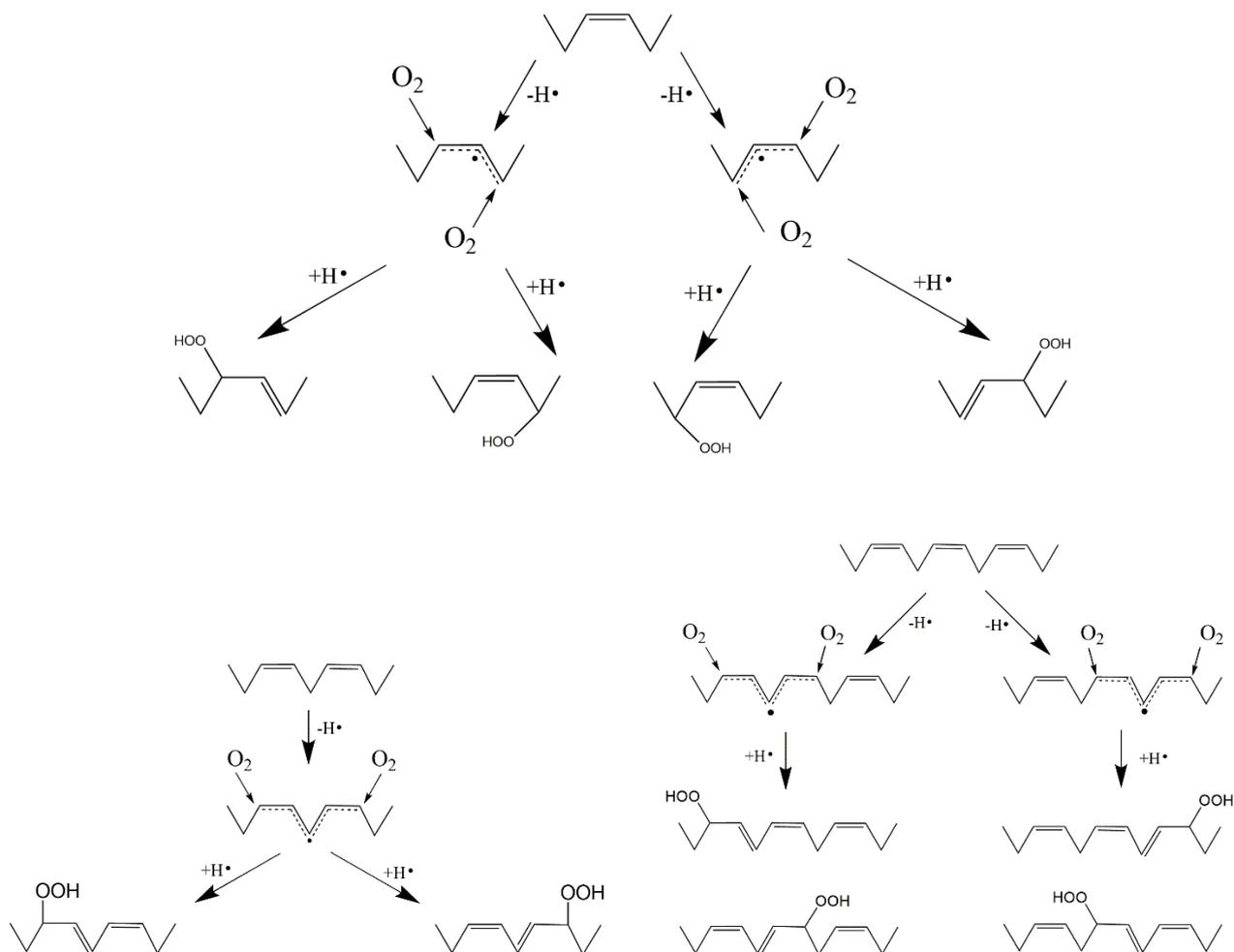


Рисунок 1.2 – Изомерные по положению НОО-группы гидропероксида, образующиеся при радикальном окислении жирных кислот с разным количеством двойных связей

На рисунке 1.2 видно, что в случае ди- и полиненасыщенных жирнокислотных остатков делокализация электронной плотности в образующихся радикалах приводит к образованию более термодинамически устойчивых сопряженных диеновых структур. Этот факт был подтвержден с помощью ультрафиолетовой спектроскопии по характерным полосам поглощения на 242 и 233 нм, которые соответствуют *цис-транс* и *транс-транс* сопряженным диенам соответственно. На УФ-спектрах исходных не окисленных масел такая полоса отсутствует [10-11].

Действительно, в ходе автоокисления метил линолеата на воздухе при 30°С с помощью методов высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЖХ, рисунок 1.3), а также ИК, ЯМР (рисунок 1.4) и масс-спектроскопии

зафиксированы следующие типы образовавшихся гидропероксидов: метил 13-гидроперокси-*цис*-9,*транс*-11-октадекадиеноат; метил 13-гидроперокси-*транс*-9,*транс*-11-октадекадиеноат; метил 9-гидроперокси-*транс*-10,*цис*-12-октадекадиеноат; метил 9-гидроперокси-*транс*-10,*транс*-12-октадекадиеноат [8]. Такой же набор гидропероксидов наблюдается и при окислении метил линолеата в условиях водной дисперсии при 50°C и иницировании 2,2'-азобис-2,4-диметилпентаннитрилом и 2,2'-азобис-2-амидинопропан гидрохлоридом [9].

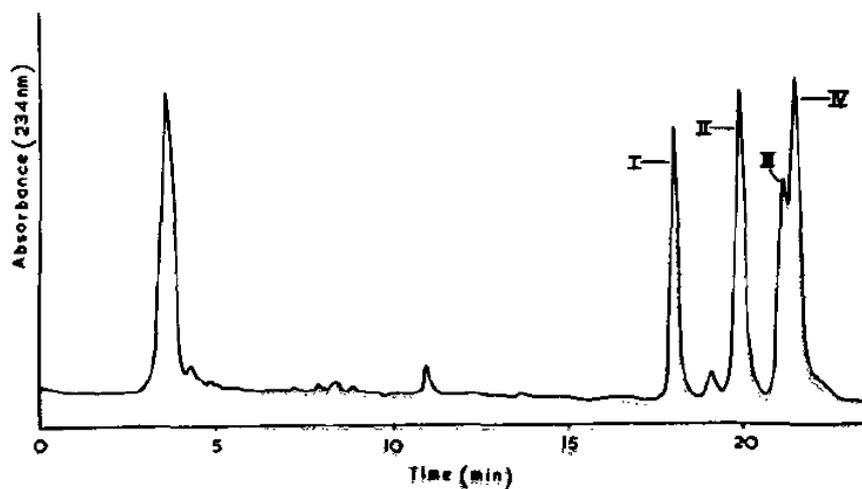


Рисунок 1.3 – ВЖХ изомерных гидропероксидов метил линолеата [8]:

- I – метил 13-гидроперокси-*цис*-9,*транс*-11-октадекадиеноат;
- II – метил 13-гидроперокси-*транс*-9,*транс*-11-октадекадиеноат;
- III – метил 9-гидроперокси-*транс*-10,*цис*-12-октадекадиеноат;
- IV – метил 9-гидроперокси-*транс*-10,*транс*-12-октадекадиеноат.

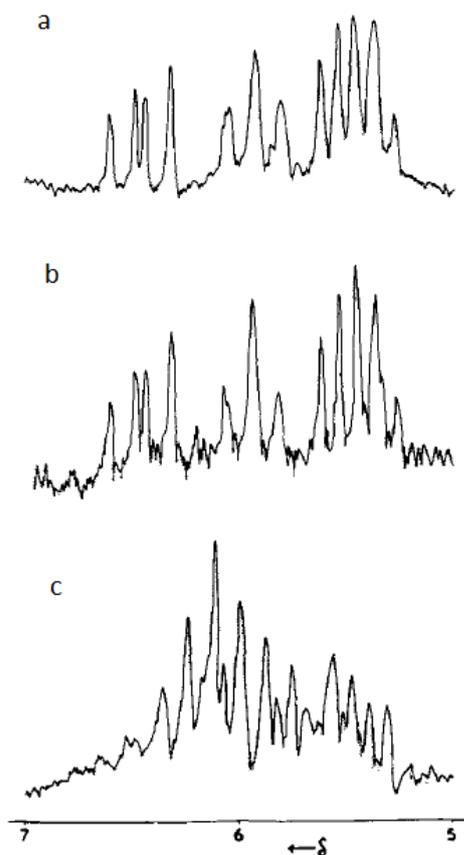
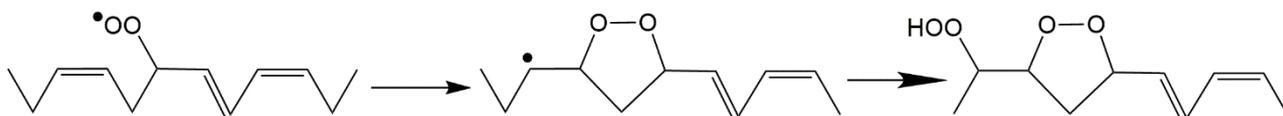


Рисунок 1.4 – ЯМР¹H-спектры гидропероксидов метил линолеата (олефиновые протоны) [8]:

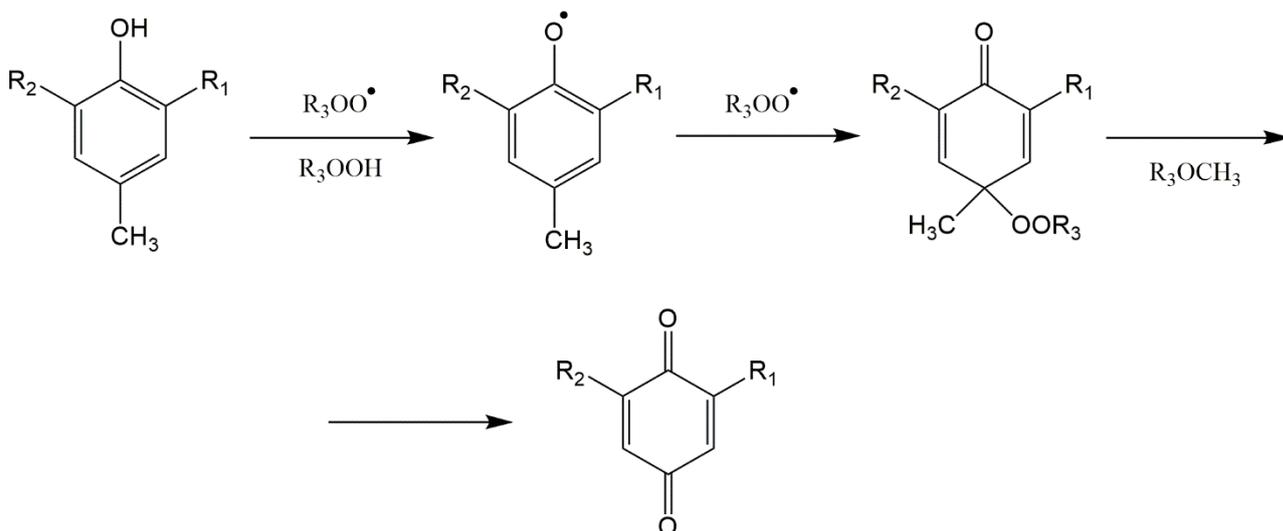
- a – метил 9-D-гидроперокси-*транс*-10,*цис*-12-октадекадиеноат;
- b – метил 13-гидроперокси-*цис*-9,*транс*-11-октадекадиеноат;
- c – метил 13-гидроперокси-*транс*-9,*транс*-11-октадекадиеноат.

Распределение образующихся при окислении метил линолеата *цис*-, *транс*-сопряженных диеновых изомеров гидропероксидов изучили Портер с сотр. [20], которые показали, что соотношение четырех типов изомеров (два *транс-цис*- и два *транс-транс*-изомера) зависит от условий проведения процесса окисления. Образование *цис-транс*-сопряженных диенов контролируется, в основном, кинетическими параметрами, а образование *транс-транс*-изомеров определяется термодинамикой, то есть в условиях высокой концентрации МЭЖК и комнатной температуры преимущественно образуются *цис-транс*-продукты, в то время как повышение температуры ведет к более интенсивному образованию *транс-транс*-диеновых изомеров гидропероксидов.

При аэробном окислении жирной кислоты с тремя и более двойными связями возможна реакция внутренней циклизации пероксильного радикала с образованием эндопероксида (внутреннего пероксида) [2,20]:



На скорость автоокисления масел и их производных, в частности, на процесс генерирования свободных радикалов, существенное влияние оказывает присутствие ингибиторов, антиоксидантов. В ряде растительных масел, таких как, например, оливковое и рапсовое, относительно велика доля фенольных соединений (токоферолов и т.п.), обеспечивающих устойчивость к окислению. На кинетических кривых процесса это проявляется в виде индукционного периода, в течение которого жирнокислотные остатки не подвержены превращениям. Механизм действия фенольных антиоксидантов заключается в том, что они способны прерывать цепи окисления за счет образования стабильных феноксильных радикалов, которые стабилизируются эффектом сверхсопряжения заместителей и мезомерным эффектом ароматического кольца, что сильно снижает их реакционную способность к дальнейшим превращениям. В то же время феноксильный радикал обладает значительным сродством к кислородным радикалам, поэтому также способен ингибировать свободно-радикальное окисление по реакции, приводящей к образованию хинолидных перекисей [146]:



В работе [12] приведены типичные зависимости изменения концентрации первичных и вторичных продуктов окисления соевого масла и биодизеля, то есть пероксидов и карбонильных соединений, определяемых в соответствии с пероксидным и анизидиновым числами. На том же графике (рисунок 1.5) изображено и снижение уровня токоферолов.

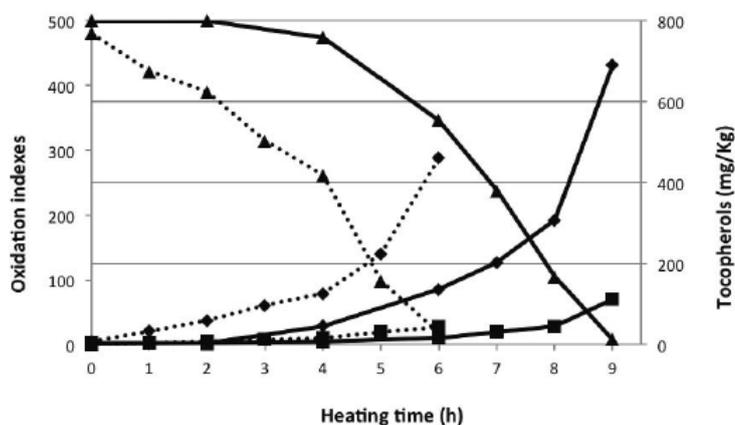
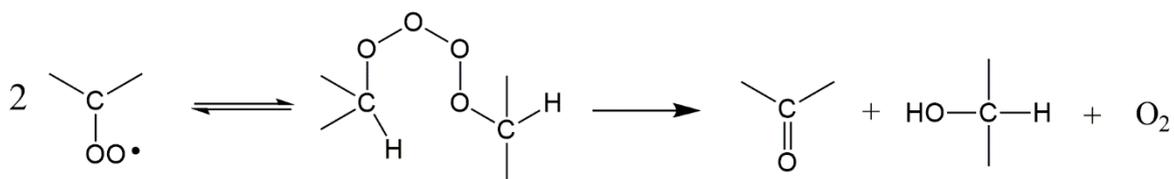


Рисунок 1.5 – Изменение пероксидного (◆), анизидинового (■) чисел и содержания токоферолов (▲) при окислении кислородом соевого масла (сплошная линия) и биодизеля из соевого масла (пунктирная линия) при 110°C

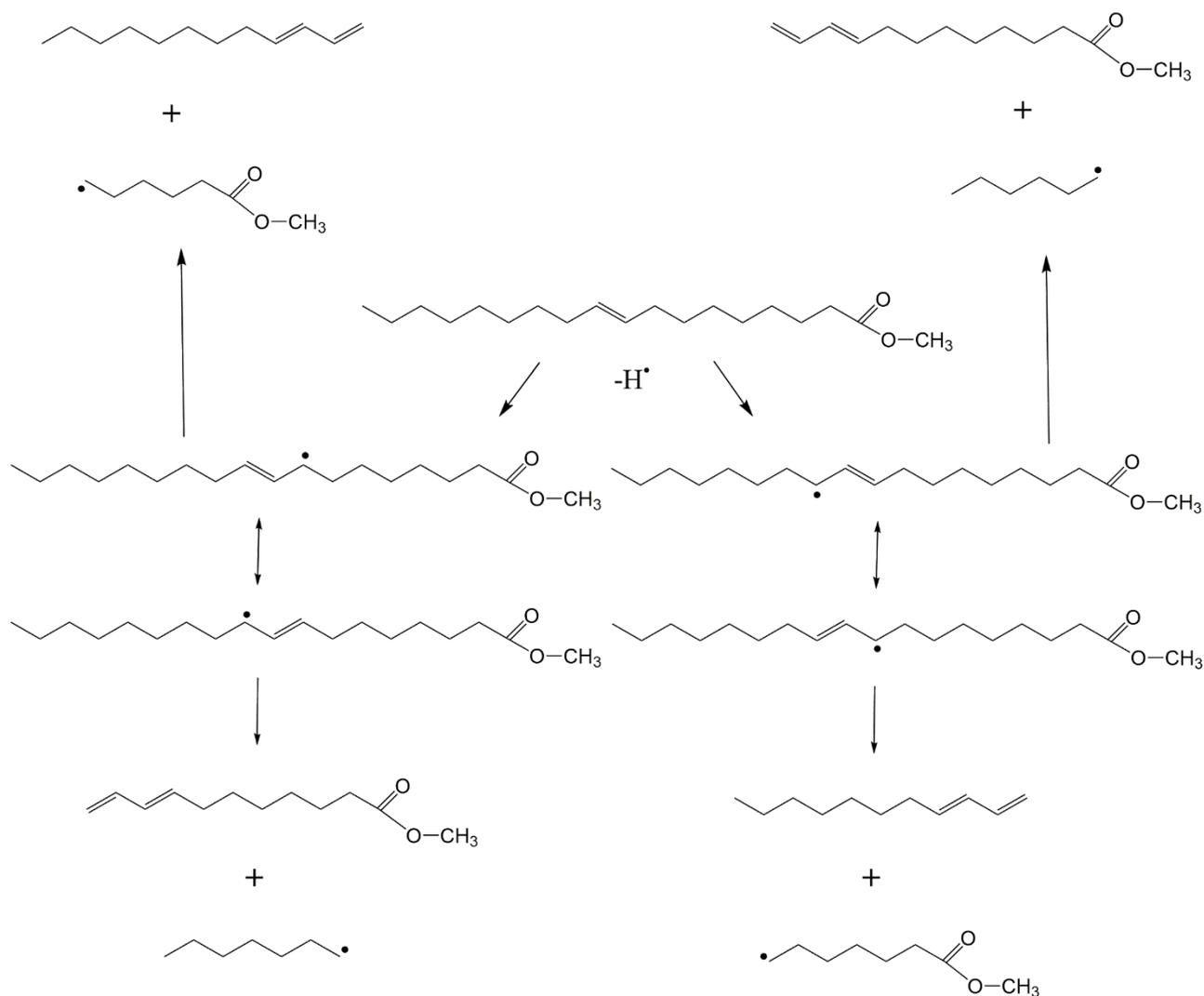
Кроме фенольных антиоксидантов, взаимодействующих с органическими радикалами, антиокислительным действием обладают вещества, способные хелатировать ионы металлов, катализирующих свободно-радикальные процессы, а также вещества-ловушки активных форм кислорода [21, 146].

Естественные и синтетические ингибиторы окисления служат для продления срока годности пищевого масла или срока хранения биодизеля за счет увеличения индукционного периода окисления [21, 30, 124-125]. Напротив, к снижению индукции процесса автоокисления приводят повышение температуры [13], наличие в системе прооксидантов [14], инициаторов или катализаторов окисления (например, ионов Fe, Co и т.п.) [15]. Также на скорость окисления влияет парциальное давление кислорода, если процесс протекает в диффузионной области [16]; при переходе в кинетический режим скорость окисления будет определяться только температурой или концентрацией катализатора [17].

Образующиеся на первом этапе автоокисления радикалы и пероксидные соединения обуславливают широкий спектр вторичных продуктов, которые могут быть представлены карбонильными соединениями, продуктами конденсации и уплотнения, соединениями с гидрокси- и эпокси-группами. Преобладание того или иного класса органических веществ в смеси продуктов окисления липидных субстратов определяется условиями, при которых протекает процесс. Так, при комнатной температуре преобладает такой тип обрыва цепи, в результате которого образуются кетоны и спирты [1]:

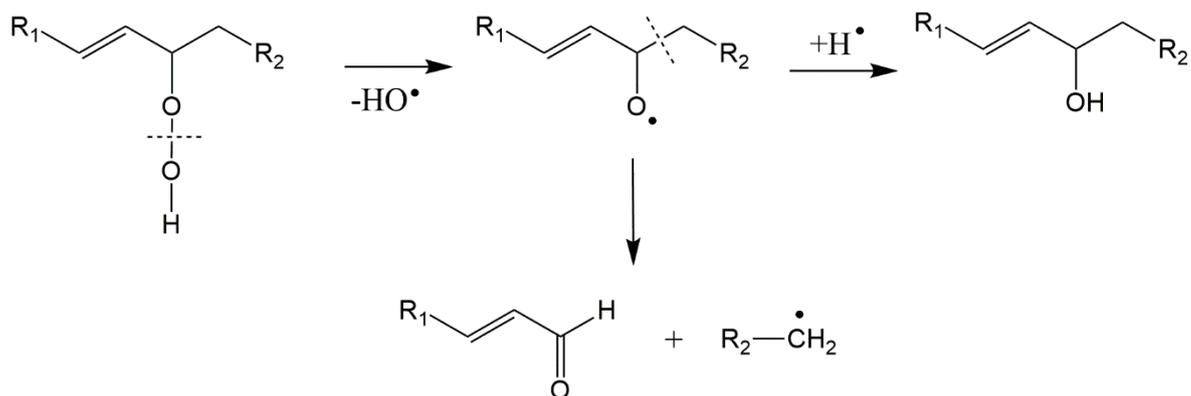


А в условиях температур выше 250°C преобладает реакция β-распада углеводородных радикалов на различные фрагменты [18-19], например, при распаде метил олеата:

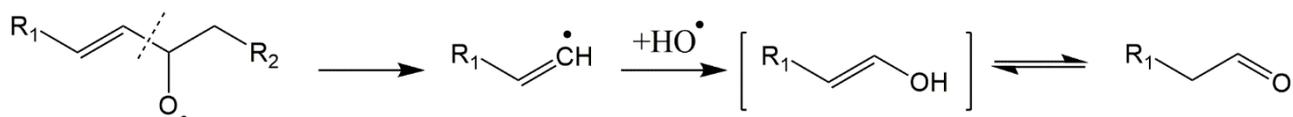


В целом, аэробное окисление характеризуется множественностью путей протекания [2, 20], что зачастую вызывает сложности при его изучении. Тем не менее, можно выделить основные направления, присущие данному процессу.

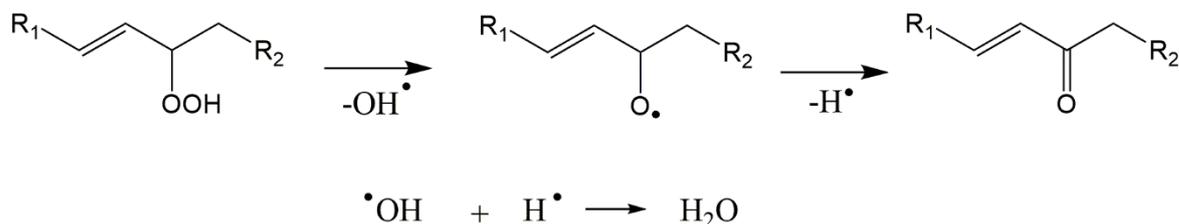
Хорошо известно, что гидропероксиды являются неустойчивыми реакционноспособными соединениями. Они могут гомолитически распадаться по кислород-кислородной связи на гидрокси- и алкокси-радикалы [1], которые в свою очередь запускают новые цепи окисления, при этом из алкокси-радикала образуется спирт [2] или альдегид по реакции β -расщепления [1-2, 127, 133]:



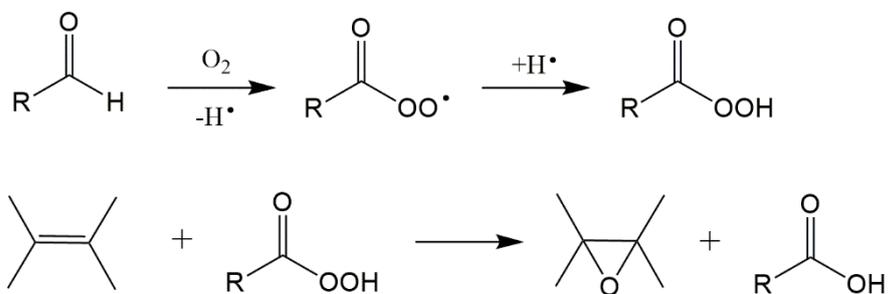
Альдегиды также могут образоваться из олефин-радикала взаимодействием с гидроксил радикалом через енольное переходное состояние [1, 2]:



А путем двухступенчатой радикальной дегидратации из гидропероксидов образуются аллил-кетоны [1]:



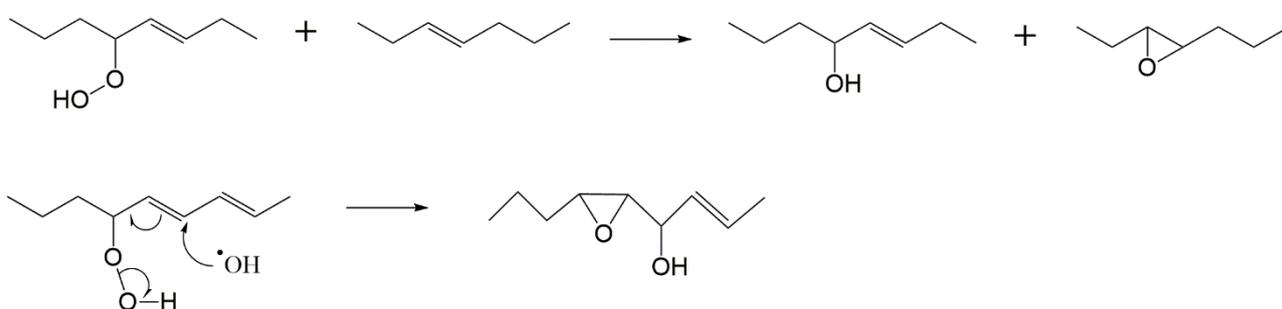
Образующиеся альдегиды, в свою очередь, легко вступают в реакцию дальнейшего окисления до надкислот, проявляющих, как известно, активность в реакциях эпексидирования [23-24]:



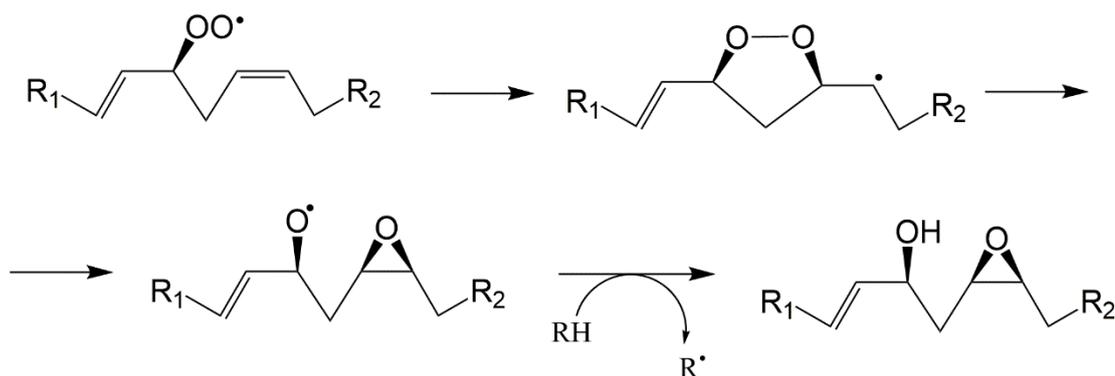
Как видно, при подобном эпексидировании в реакционной массе параллельно накапливаются эквимольные эпексидам количества органических

кислот. Действительно, в ряде работ авторы упоминают об увеличении кислотного числа в системе автоокисляющихся жирных кислот или их эфиров [25-29, 130, 135].

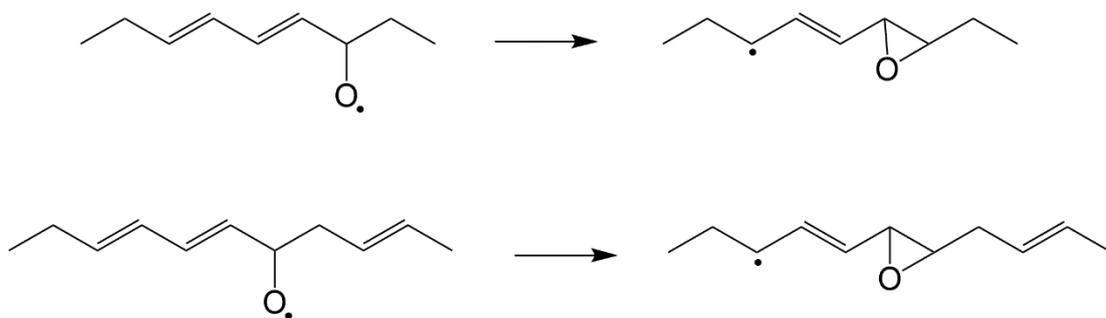
Эпоксиды и эпокси-спирты являются распространенной группой органических соединений, образующихся в процессах радикального кислородного окисления жиров и их производных. Кроме надкислотного пути, эпоксидные циклы также могут образоваться при атаке гидропероксидом olefinовой связи исходной молекулы жирной кислоты, либо при атаке гидропероксидной группой двойной связи той же самой молекулы (то есть путем внутримолекулярной перегруппировки) [1]:



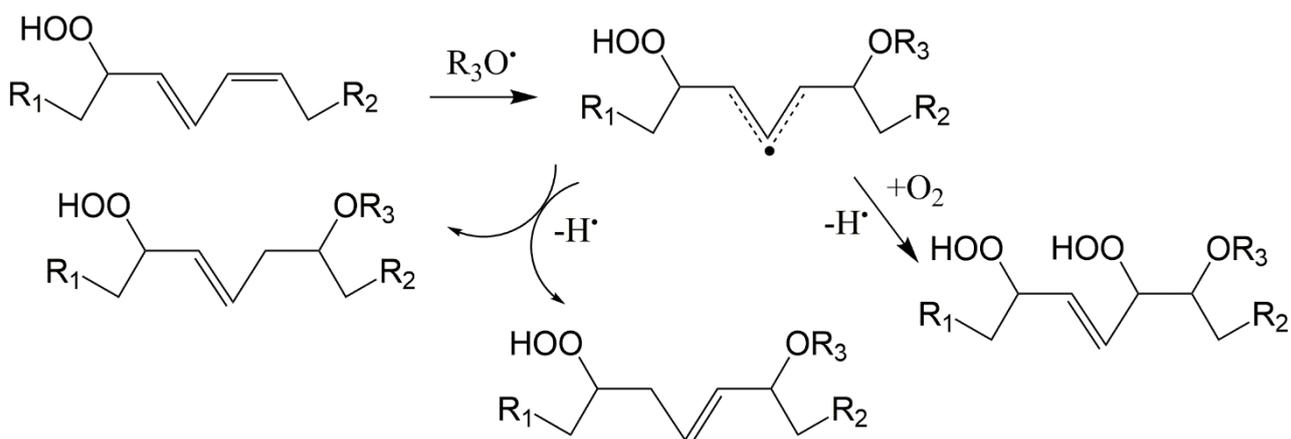
В работе [22] упоминается реакция внутримолекулярного эпоксидирования несопряженного гидропероксида метил линолеата, где переходным состоянием является эндопероксидный радикал:



A.L. Wilcox и L.J. Marnett доказали возможность протекания реакции циклизации определенных типов алкокси-радикалов с образованием эпоксиаллильного радикала [103]:



Помимо всего прочего, в литературе упоминаются реакции раскрытия эпоксидных циклов до диспиртов, атака различных радикалов на эпоксины, спирты и гидропероксиды, что в конечном итоге приводит к образованию нескольких дополнительных функциональных групп в соединении [1-2]. К примеру:



Химия свободно-радикального окисления жиров и их производных не ограничивается вышеупомянутыми реакциями эпоксирирования, гидроксиривования, образования пероксидов, карбонильных соединений и процессами деструкции, приводящими к образованию продуктов с меньшей молекулярной массой, чем у исходных соединений. Зачастую исследователи наблюдают повышение вязкости реакционной массы в течение реакции, что очевидно связано с образованием некоторых продуктов конденсации и уплотнения. Стоит отметить, что увеличение количества двойных С-С-связей в исходном сырье приводит к более интенсивному росту вязкости в процессе окисления, то есть реакциям сшивки подвержены преимущественно полиненасыщенные системы. В литературе имеются данные, подтверждающие

образование различных олигомеров (димеров, тримеров, тетрамеров и пр.) [31-33, 128, 131-132]. В зависимости от условий, сшивка может проходить через кислородный мостик С-О-С [30-32] или через углерод-углеродную связь [33]. Например, при разложении гидропероксидов в условиях недостатка кислорода перекрестная сшивка осуществляется преимущественно по С-С-связи, в этом случае ГХМС-анализ показывает наличие третичных углеродных атомов [31,33]:

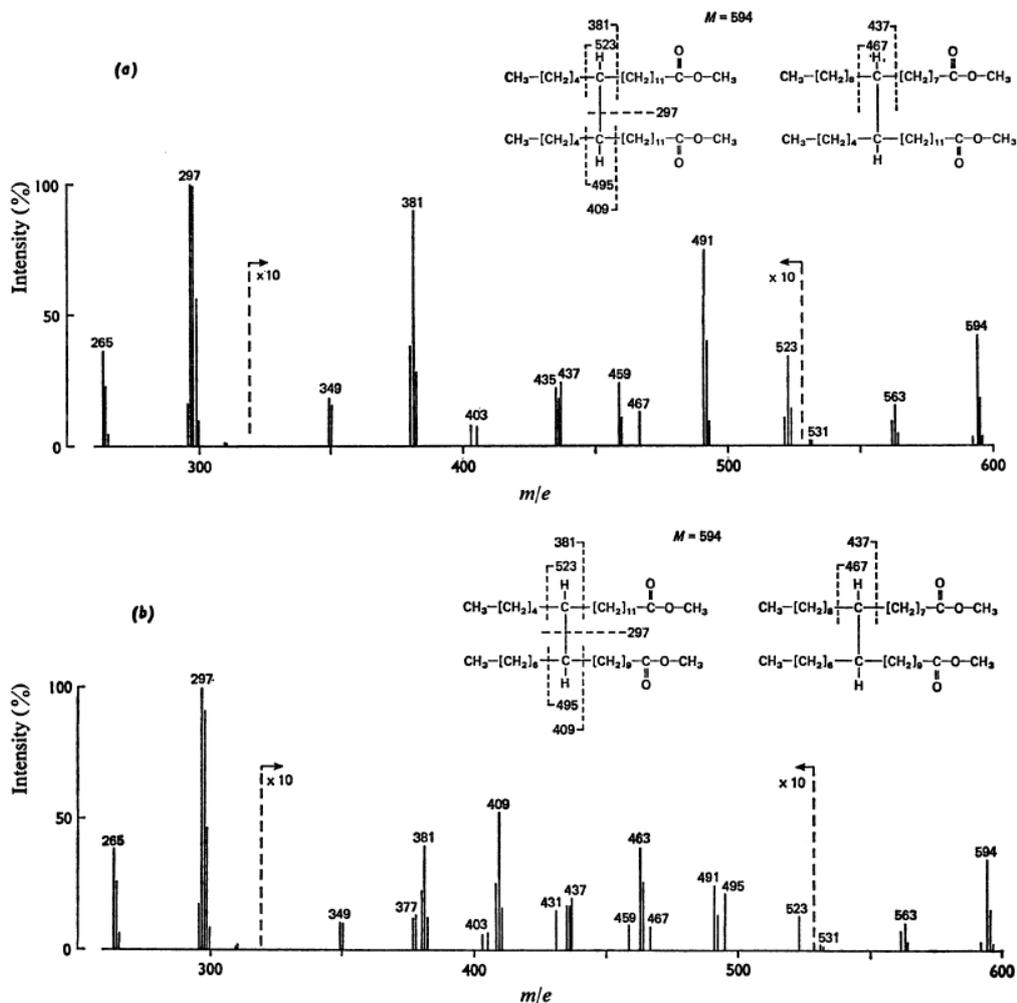
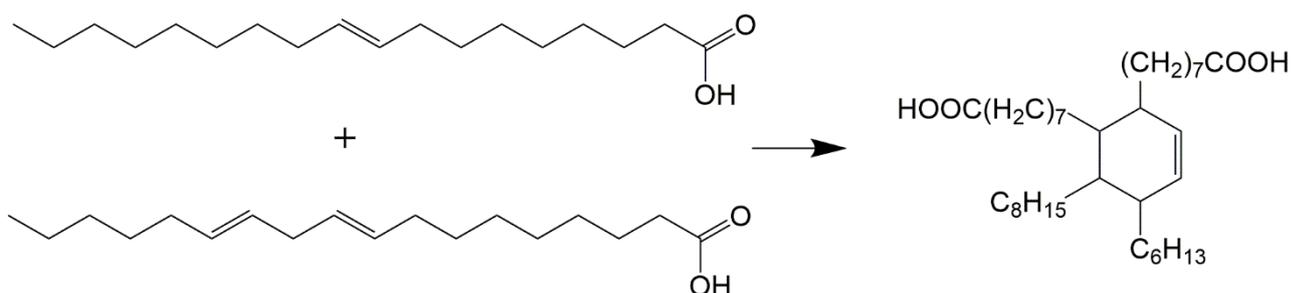


Рисунок 1.6 – Масс-спектры димеризованных метиловых эфиров жирных кислот [33]

Олигомеры, сшитые через кислородный атом, получили S.S. Chang и F.A. Kummerow [34], проводившие окисление соевого масла кислородом воздуха при 60°C. Полученный олигомерный продукт выделили путем экстракции и с

помощью элементного анализа зафиксировали значительное повышение доли кислорода по сравнению с исходным маслом.

В области температур 250-300°C имеет место реакция взаимодействия мононенасыщенных жирных кислот с полиненасыщенными, в структуре которых предварительно образовался сопряженный диеновый фрагмент (см. выше), то есть реакция Дильса-Альдера. В результате образуется молекула, имеющая в своем строении циклогексеновый цикл [14]:



Авторы работы [35] разработали метод количественного анализа циклических димеров жирных кислот в маслах с помощью протонной ЯМР-спектроскопии (ЯМР¹H), где за основу был принят сигнал циклического протона мезитилена (при двойной связи). Мезитилен был выбран в качестве псевдо-стандарта ввиду схожести его строения с продуктами реакции Дильса-Альдера. Полученная калибровочная кривая представляет собой зависимость соотношения пиков мезитиленового протона и протона малеиновой кислоты (стандарта) от количества мезитилена.

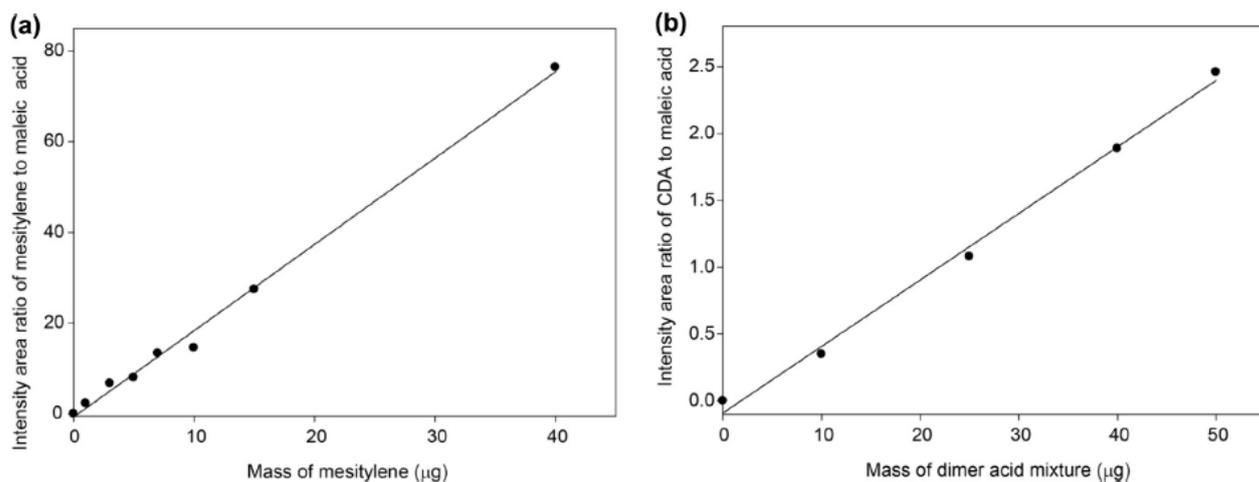
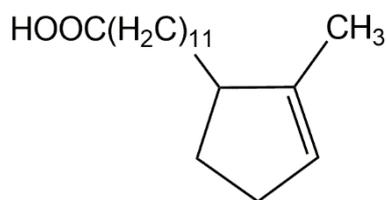


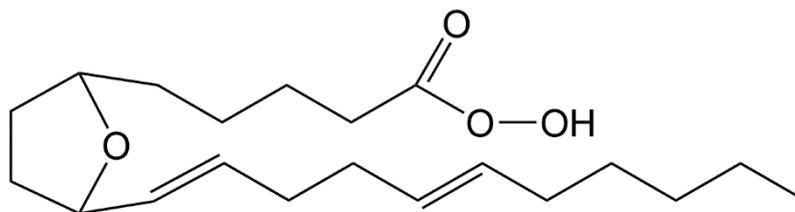
Рисунок 1.7 – Зависимость соотношения сигналов олефиновых циклических протонов (а) мезитилена; (б) димеров жирных кислот и малеиновой кислоты на ЯМР¹H-спектрах от массы мезитилена и циклических димеров жирных кислот соответственно [35].

Для обнаружения продуктов олигомеризации также используют криоскопические методы, показывающие увеличение средней молекулярной массы смеси окисленных жирных кислот или МЭЖК [37].

В литературе имеется информация об образовании циклических мономеров жирных кислот, то есть при определенных условиях молекула жирной кислоты может подвергаться внутримолекулярной циклизации. Например, при нагревании льняного масла обнаруживаются соединения с пятичленными циклами [36]:



Fessel с сотр. установили появление соединений, содержащих изофурановые циклы, при окислении арахидоновой кислоты в условиях повышенного давления кислорода [61]:



Таким образом, рассмотренные выше литературные данные показывают, что так называемое «свободно-радикальное» окисление производных ненасыщенных жирных кислот можно считать лишь условным, поскольку здесь нет длинных цепей, а продукты образуются, в основном, за счет радикальных реакций деструкции и рекомбинации промежуточных радикалов.

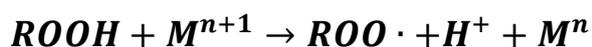
1.2. Аэробное окисление жиров и их производных, катализируемое комплексами металлов переменной валентности

Хорошо известно, что различные соединения переходных металлов, таких как железо, кобальт, марганец, ванадий, молибден и т.д., способны ускорять реакции свободно-радикального окисления органических соединений, в том числе и производных масел и жиров [145]. К примеру, получение олифы основано на процессе окисления растительных масел (льняного, конопляного, подсолнечного и др.), катализируемом так называемыми сиккативами, в качестве которых выступают линолеаты, нафтенаты или резинаты Pb, Mn, Co [147].

Влияние ионов переходных металлов на процессы аэробного окисления заключается, прежде всего, во взаимодействии их с гидропероксидами, в результате которого образуются реакционноспособные алкоксильные радикалы RO•, инициирующие новые цепи радикального окисления в системе [2, 136]:



Определенные комплексы металлов, например, гем-содержащие соединения (гемоглобин, миоглобин, цитохромы р450) способны расщеплять гидропероксиды до пероксильных радикалов [40-41, 136]:



Очевидно, что подобные реакции также имеют место и в живых системах, где присутствуют различные комплексы железа, меди и других металлов переменной валентности. Увеличение интенсивности подобных реакций может вызвать так называемый «окислительный стресс», которому особенно подвержены липидные клеточные мембраны [40, 142-144].

Изучение каталитического окисления жирных кислот и их эфиров, особенно ненасыщенных, может послужить основой для разработки процессов получения функциональных производных с необходимыми свойствами. Показано, что путем окисления растительных масел и МЭЖК можно получать

экологичные битумы [38-39]. Так, в работе [39] окисление метиловых эфиров жирных кислот проводят при 200°C и катализе нафтенатом кобальта. В результате получаемая смесь содержит продукты олигомеризации и продукты распада исходных молекул, среди которых идентифицированы альдегиды, кетоны, кислоты, соединения с фурановыми циклами, лактоны, н- и изоалканы (рисунок 1.8).

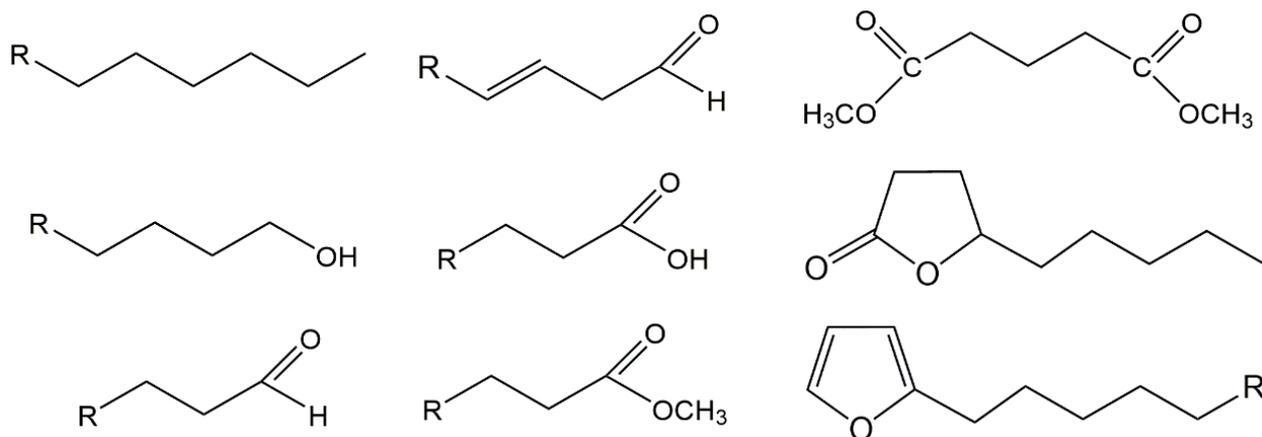


Рисунок 1.8 – Структуры некоторых продуктов окислительной деструкции МЭЖК рапсового масла [39]

Инициирование процесса пероксидом дикумила повышает выход тяжелых продуктов олигомеризации, что отражается в повышении среднего молекулярного веса реакционной массы.

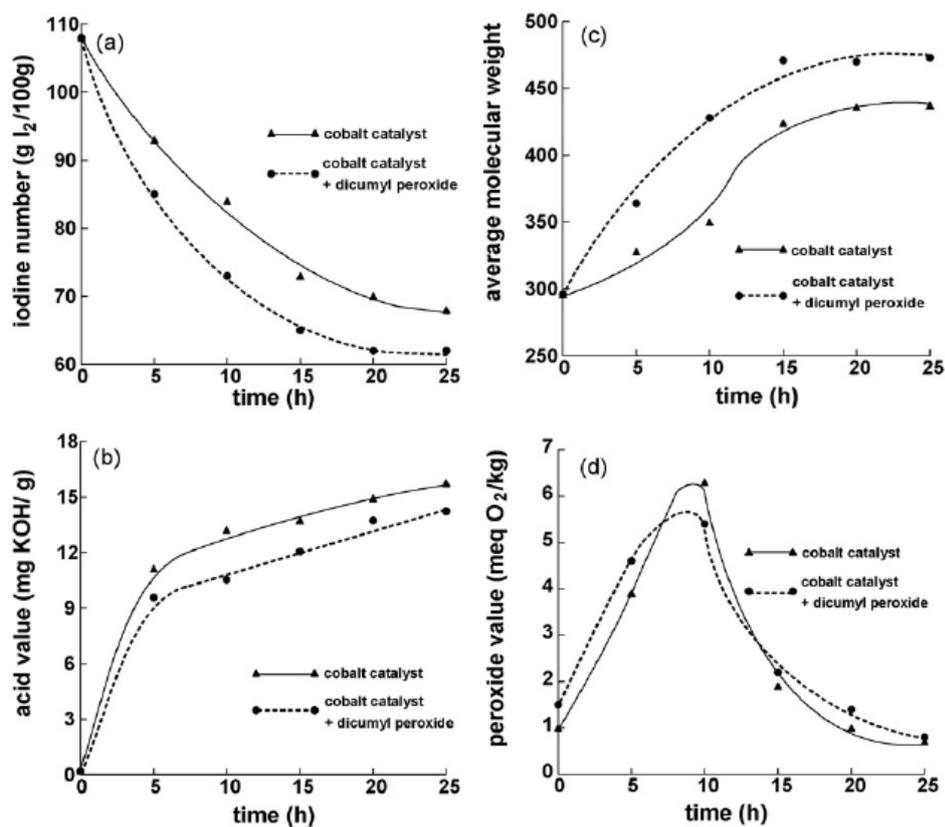


Рисунок 1.9 –Изменение йодного числа (а), кислотного числа (б), среднего молекулярного веса (с) и пероксидного числа (д) МЭЖК рапсового масла в течение окисления [39]

В работе [42] исследовали каталитическую систему, состоящую из железо-2-этилгексаноата и жирорастворимого производного аскорбиновой кислоты – аскорбил-6-пальмитата, в процессе автоокисления этил линолеата на воздухе при комнатной температуре. Катализ индивидуальным соединением железа характеризуется индукционным периодом до 100 часов, но при добавлении аскорбил пальмитата в двукратном мольном избытке по отношению к этилгексаноату железа индукционный период практически исчезает. Дальнейшее повышение содержания производного аскорбиновой кислоты ведет к падению скорости окисления, что объясняется двойственной природой этого соединения, а именно его прооксидантными и антиоксидантными свойствами. Авторы утверждают, что использование каталитической системы аскорбил-6-пальмитат/железо-2-этилгексаноат (в мольном соотношении 2:1 – 4:1) при окислении производных жиров позволяет достичь оптимальной скорости

расщепления гидропероксидов до радикалов, рекомбинация которых приводит к сшивке жирнокислотных цепочек, то есть к образованию необходимого количества олигомеров (рис. 1.10). Последние обеспечивают возможность использования получаемых смесей окисленных производных жирных кислот в качестве осушителей алкидных красок. Для этой же цели Оуман с сотр. исследовали комплекс марганца в сочетании с полиамином при автоокислении этил линолеата [43]. Предполагаемый каталитический цикл комплекса марганца представлен на рисунке 1.11.

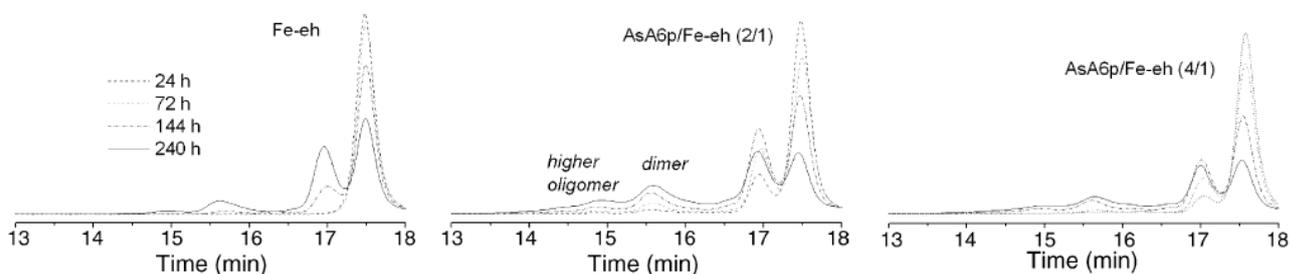


Рисунок 1.10 – Данные гель-проникающей хроматографии этил линолеата в разные периоды окисления в присутствии различных каталитических систем [42]

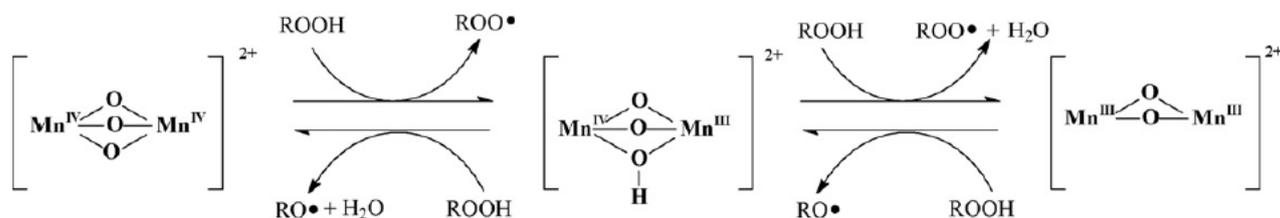


Рисунок 1.11 – Предполагаемый каталитический цикл для комплекса Mn при гидропероксидном окислении производных жиров [43]

В общих чертах процесс кислородного окисления жирных кислот и их производных, протекающий в присутствии комплексов металлов переменной валентности, напоминает некаталитическое окисление: набор образующихся продуктов разнообразен, то есть катализаторы не ускоряют селективно тот или иной путь расходования субстрата, а основное отличие, очевидно, заключается в существенном ускорении всего процесса в целом за счет интенсификации распада гидропероксидов на радикалы. В связи с этим, металлокомплексный

катализ окисления липидного сырья, полностью очищенного от примесей гидропероксидов, характеризуется значительным индукционным периодом [42-43].

Исследователи, испытывающие комплексы различных металлов в процессах окисления жирных кислот и их эфиров, отмечают увеличение пероксидного числа в системе до некоторого максимума, после которого пероксидные соединения начинают участвовать в дальнейших превращениях (рис. 1.12), одновременно с этим появляется широкий спектр вторичных продуктов окисления, представленных различными классами карбонилсодержащих соединений (альдегиды, кетоны, кислоты), соединений с гидроксильными и эпоксидными группами, а также тяжелыми продуктами сшивки [42-44]. Кроме того, при каталитическом свободно-радикальном окислении этил линолеата с двумя двойными связями, аналогично некаталитическому окислению, наблюдается расходование исходных ненасыщенных *цис-цис*-двойных связей и образование сопряженных *цис-транс*- и *транс-транс*-диеновых систем, что видно по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии (рис. 1.14-1.15) [42-43]. Окисление мононенасыщенной рицинолевой кислоты, содержащей гидроксигруппу, дополнительно сопровождается такими реакциями, как дегидратация и этерификация, что наблюдается как для некаталитического аэробного окисления, так и при металлокомплексном катализе [44].

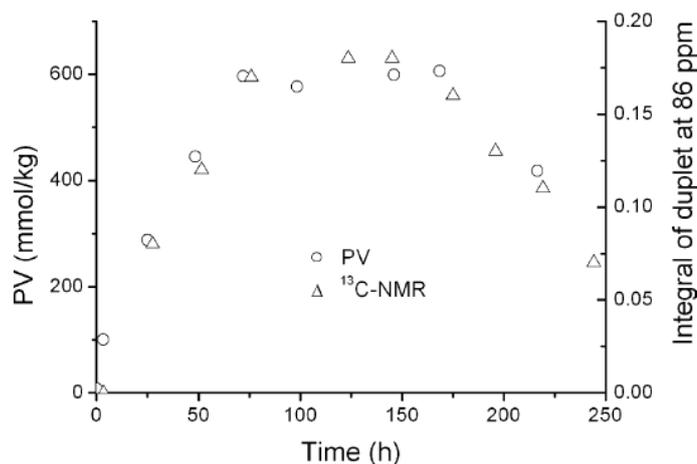


Рисунок 1.12 – Интегральная величина пика углерода при -ООН группе на спектрах ЯМР¹³С и данные пероксидного числа от времени окисления этил линолеата, катализируемого совместно комплексом железа и производным аскорбиновой кислоты в мольном соотношении 1:2 [42]

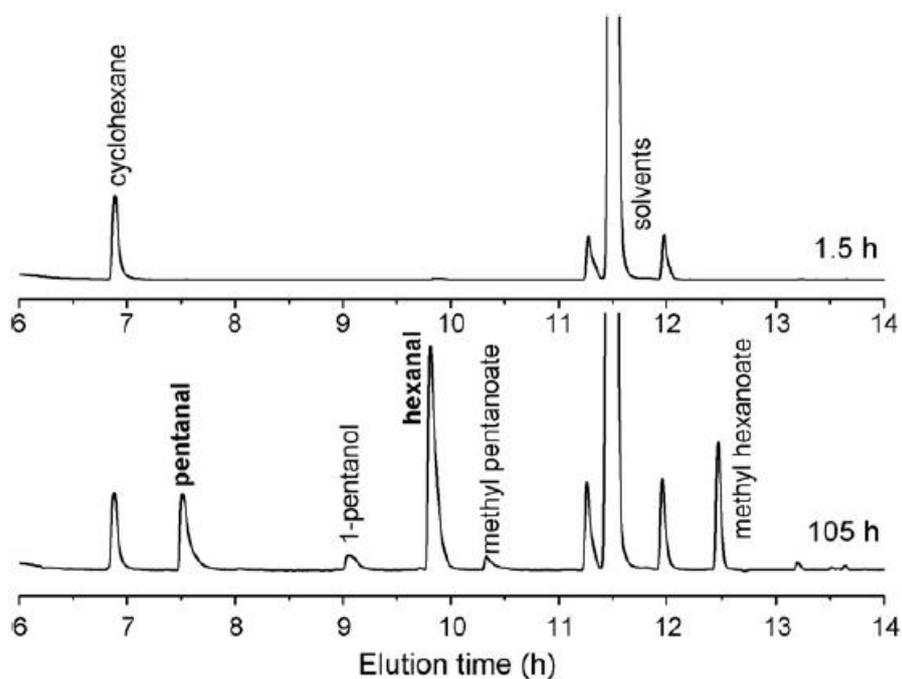


Рисунок 1.13 – Данные ГХ об основных легколетучих компонентах в смеси продуктов окисления этил линолеата, катализируемого комплексом Mn [43]

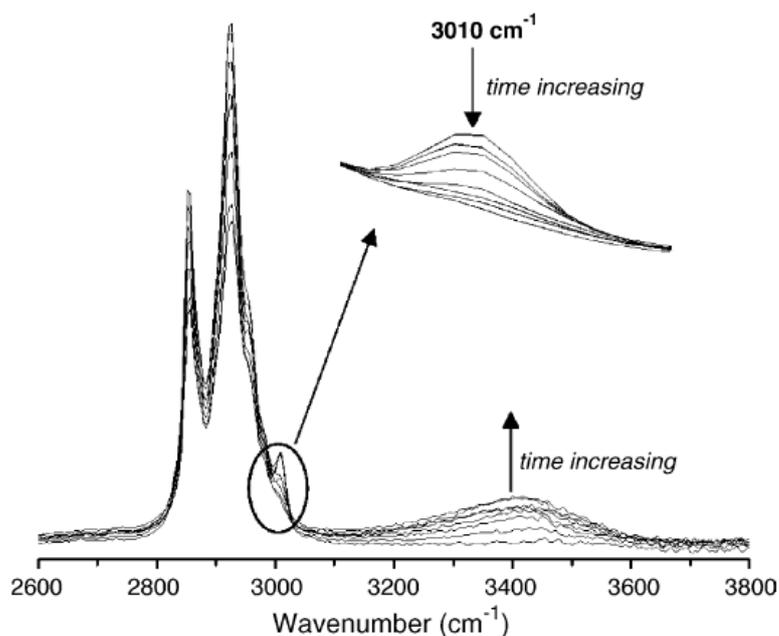


Рисунок 1.14 – Уменьшение содержания *цис*-двойных С-С-связей и увеличение -ОН-содержащих соединений на данных ИК-спектроскопии в течение окисления этил линолеата в присутствии комплекса железа [42]

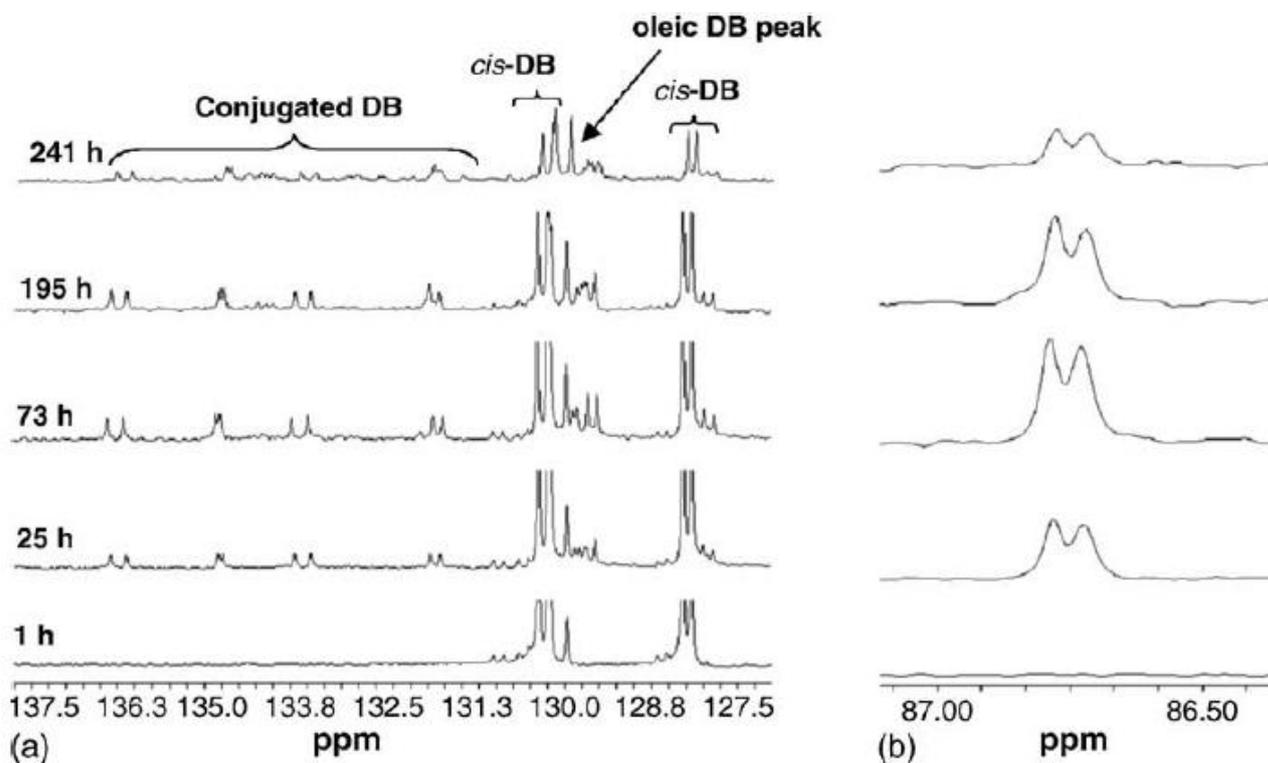


Рисунок 1.15 – Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C этил линолеата, окисленного в присутствии комплекса железа (по времени): (а) изменение конфигурации двойных связей, (б) сигналы углерода при -ООН группе [42]

1.3. Ферментативное окисление жиров и их производных

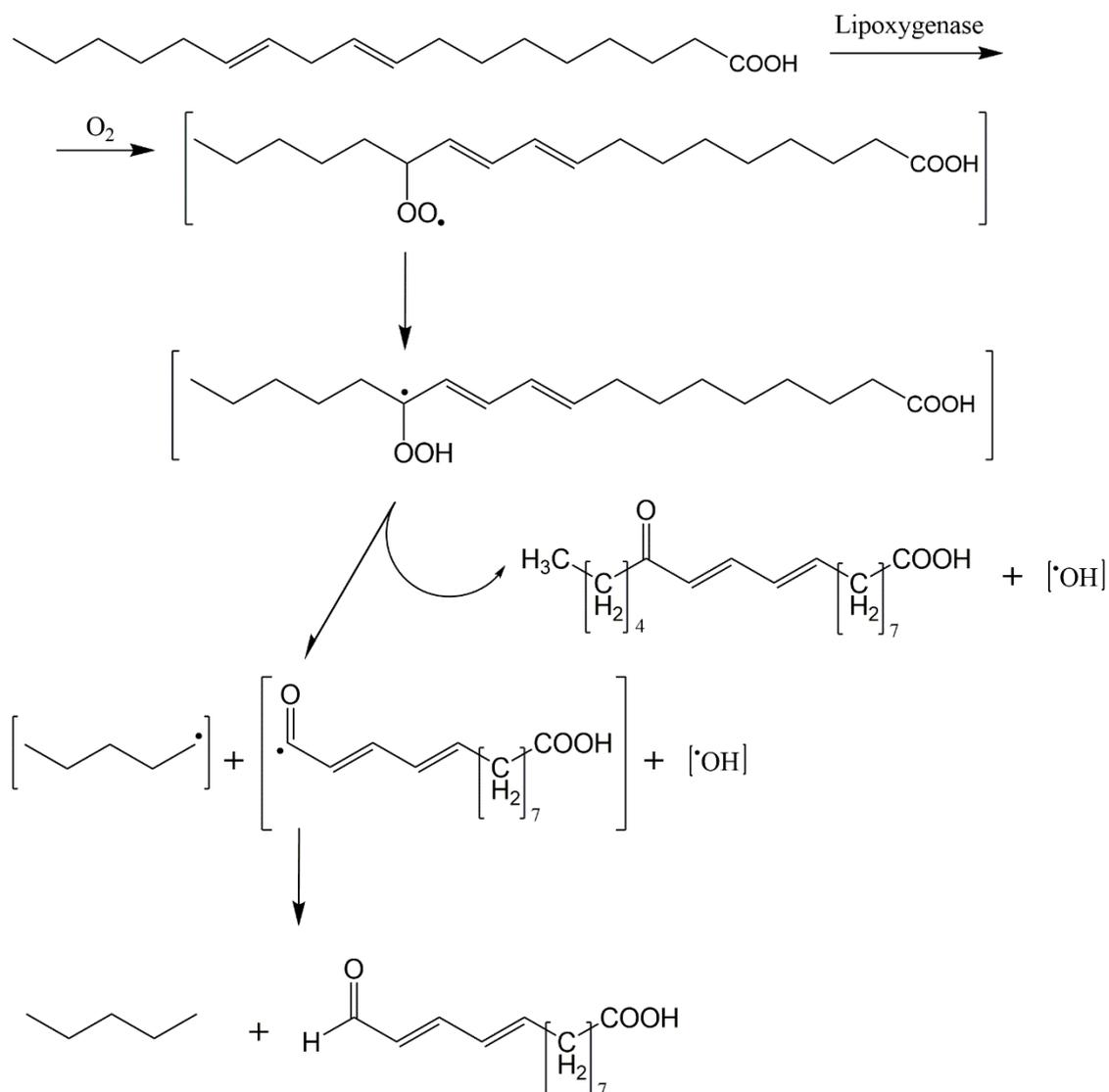
Функционирование живых систем основано на энергии, выделяющейся при окислении различных питательных веществ, поступающих в организм с пищей: белков, углеводов и жиров. Подобное окисление отличается от описанных выше процессов строгой направленностью протекающих последовательных превращений этих субстратов, то есть высокой селективностью, которая достигается участием в этих процессах особых белков, называемых ферментами или энзимами [49]. Помимо генерирования энергии из жиров и жирных кислот в различных живых системах (*in vivo*) синтезируются биологически-активные вещества – различные эйкозаноиды: простагландины, лейкотриены, тромбоксаны [49, 148], и ключевую роль в таких биосинтезах играют реакции оксигенации, катализируемые, в основном железосодержащими ферментами: липоксигеназами, циклооксигеназами, цитохромами р450 [148-149]. Механизмы ферментативных превращений абсолютно иные, нежели у вышеупомянутых реакций свободно-радикального окисления жирных кислот при катализе комплексами железа, для которых металл выступает лишь в роли переносчика электронов. В то же время фермент в ходе своего каталитического цикла обязательно образует комплекс с субстратом за счет слабой нековалентной связи. Далее молекула субстрата, находясь в связанном состоянии, претерпевает конформационные и электронные изменения, которые облегчают дальнейшее преобразование до конечного продукта [49]. Как следствие, автоокисление, протекающее по радикально-цепному пути, характеризуется образованием множества различных продуктов, в то время как ферментативные реакции отличает высокая селективность.

Реакции превращения жирных кислот и их эфиров до гидропероксидов катализирует класс ферментов, называемых липоксигеназами. В зависимости от происхождения, для разных типов липоксигеназ характерна различная регио- и стереоспецифичность [46]. Например, под действием соевой липоксигеназы линолевая кислота селективно преобразуется в 13-L-гидропероксид, а

липоксигеназа, выделенная из семян кукурузы преимущественно катализирует образование 9-D-изомера [47]. В работе [48] авторы селективно получили 15-L-гидроперокси-8-*цис*-11-*цис*-13-*транс*-эйкозатриеновую кислоту из 8-11-14-эйкозатриеновой кислоты под действием соевой липоксигеназы. Необходимо отметить, что начальная скорость окисления различных жирных кислот при катализе липоксигеназой практически одинакова и не зависит от количества двойных связей [5].

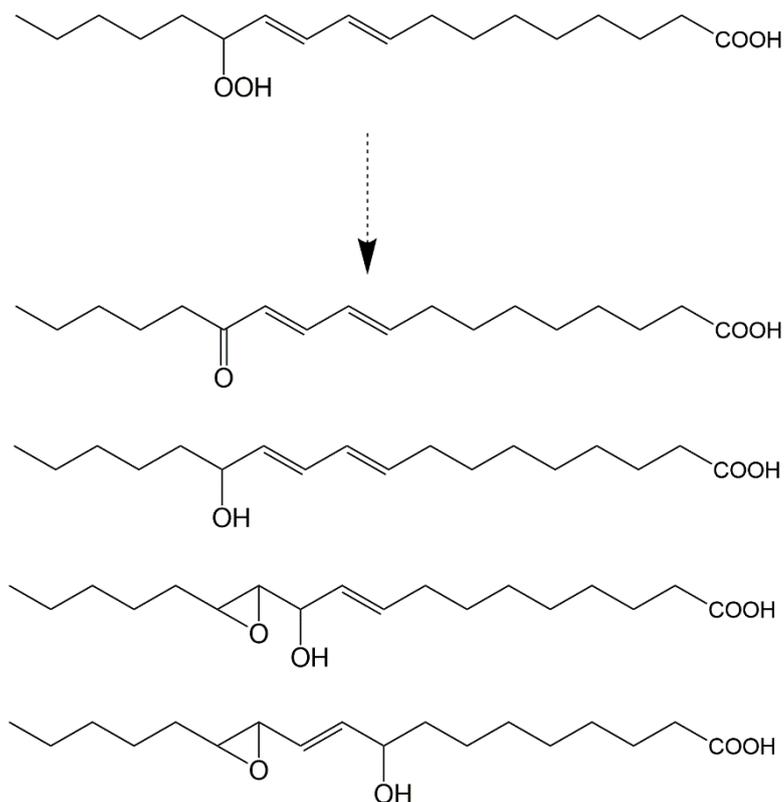
Кроме соевых бобов и кукурузы, липоксигеназы катализируют превращение жиров и жирных кислот до гидропероксидов и в клетках других растений: картофеля, пшеницы, гороха [45, 50-51]. Активность липоксигеназной ферментативной системы зафиксировали также и в крови млекопитающих [45].

Дальнейшие преобразования гидропероксидов в биохимических системах также представляют большой интерес. В ряде исследований отражено влияние условий среды на состав продуктов преобразования гидропероксидов. Так, соевая липоксигеназа совместно с линолевой кислотой в анаэробных условиях при pH 9.0 *in vitro* индуцируют перегруппировку L-13-гидропероксиоктадека-*цис*-9-*транс*-11-диеновой кислоты с последующим расщеплением ее до 13-оксо-тридека-*цис*(*транс*)-9-*транс*-11-диеновой кислоты и *n*-пентана и параллельным образованием 13-оксо-октадека-9,11-диеновой кислоты [52]. Авторы полагают, что в условиях отсутствия кислорода инициируется образование пероксо-радикала, который претерпевает дальнейшие перегруппировки:



В аналогичных условиях отмечено дополнительное образование некоторого количества димеров жирных кислот, чего не наблюдается при участии изомерного гидропероксида D-9-гидропероксиоктадека-*транс*-10-*цис*-12-диеновой кислоты вместо L-13-гидропероксиоктадека-*цис*-9-*транс*-11-диеновой кислоты [33].

Разложение *in vitro* L-13-гидроперокси-9,11-октадекадиеновой кислоты в присутствии гемоглобина приводит к образованию кето- и гидроксид-кислот, а также эпокси-гидроксид-кислот [53]:



При разложении гидропероксидов линолевой кислоты под действием цистеина и FeCl_3 кроме ряда изомерных эпокси-оксо-октадеценовых и эпокси-гидрокси-октадеценовых кислот, показано образование производных с несколькими гидроксигруппами [54-55].

Помимо всего прочего, для разложения гидропероксида линолевой кислоты были опробованы и другие типы каталитических систем, такие как экстракты картофеля [56], гороха [57], пшеничная мука [58] и соевый экстракт [59]. Нетрудно догадаться, что все эти реагенты разлагают гидропероксиды жирных кислот за счет содержащихся в них различных типов липоксигеназ. В работах [56-60] также указано на образование спектра изомерных эпокси-оксо-еновых и эпокси-гидрокси-еновых кислот, а также отмечено образование вторичных гидропероксидов линолевой кислоты, эпокси-гидроперокси и гидроперокси-дигидрокси кислот, при разложении которых гидропероксидная группа может переходить в карбонильную или гидроксильную группу.

Для систем *in vivo* показано сильное влияние множества родственных белков под общим названием цитохром p450 на метаболизм полиненасыщенных жирных кислот: различные формы фермента катализируют образование

биологически активных производных жирных кислот с дополнительными функциональными группами. Ввиду того, что большая часть разновидностей этого фермента экспрессируется в печени, метаболиты жирных кислот чаще всего получают воздействием микросомальной фракции печени на соответствующий субстрат. Известно четыре принципиальных пути преобразования жирных кислот под действием цитохрома p450: эпоксилирование, гидроксипирование с ω -конца углеродной цепи (ω , $\omega 1$ и $\omega 2$ -гидроксипирование), гидроксипирование аллильного или *бис*-аллильного углерода и гидроксипирование с миграцией двойной связи [62-64]. Эпоксилированные производные жирных кислот представляют особый интерес ввиду их высокой реакционной способности, и как следствие, вовлеченности в качестве интермедиатов в дальнейшие биохимические превращения, которые иногда принимают патологический характер [65-67]. Лейкотоксин и изолейкотоксин, представляющие собой метаболиты линолевой кислоты, 9,10(Z)-эпоксиоктадец-12(Z)-еновую и 12,13(Z)-эпоксиоктадец-9(Z)-еновую кислоты, вызывают патологические изменения в органах и тканях и ответственны за развитие острого респираторного дистресс-синдрома [68]. Эти соединения активируются посредством действия фермента, – растворимой эпоксидгидролазы – превращаясь в токсичные диолы [69-71]. Quere V. с соотр. показали другой путь преобразования эпоксилированных жирных кислот: некоторые виды фермента p450, содержащиеся в клетках печени человека (CYP4F2, CYP4F3A, CYP4F3B, CYP4A11), способны гидроксипировать эпокси-производные с ω -конца углеродной цепи, что в конечном итоге приводит к образованию таких соединений, как, например, 18-гидрокси-9,10-эпоксистеариновая кислота из Z-9,10-эпоксистеариновой кислоты. Более того, ω -гидроксипированию также могут подвергаться и соответствующие диолы, образованные из эпоксидов жирных кислот [72].

1.4. Окисление жиров и их производных синглетным кислородом

Ранее было рассмотрено окисление жиров и их производных кислородом, находящимся в своём обычном, наиболее стабильном триплетном состоянии (рисунок 1.16 (а)). Сообщение молекуле кислорода дополнительного количества энергии приводит к тому, что у одного из двух электронов π -разрыхляющих орбиталей (π^*) меняется направление спина. В результате электроны с противоположными спинами либо занимают одну орбиталь (рисунок 1.16 (б)), либо две (рисунок 1.16 (в)). Подобные состояния выше по энергии, чем основное, и такой кислород называют синглетным.

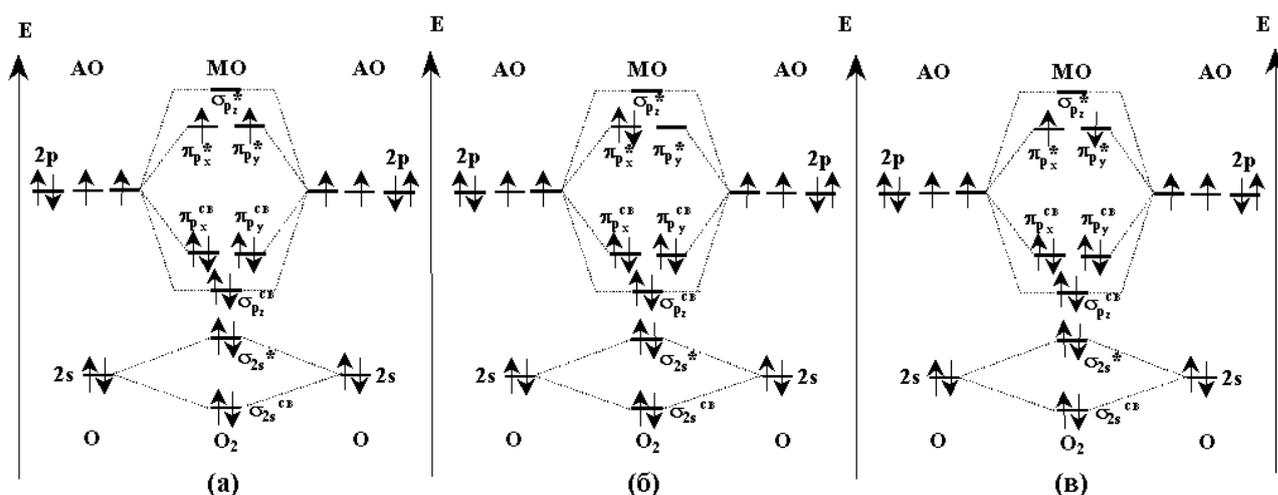


Рисунок 1.16 – Схема молекулярных орбиталей молекулы кислорода в основном (триплетном) (а) и двух возбужденных (синглетных) (б, в) состояниях

[150]

Кислород в таком состоянии является гораздо более реакционноспособным по сравнению с обычным триплетным кислородом. Так, скорость окисления синглетным кислородом метил линолеата в 1500 раз выше, чем кислородом в основном состоянии [1]. Получить кислород в синглетном состоянии можно различными путями: химически (разложение озонидов, пероксида водорода, различных эндопероксидов), путем фотосенсибилизации, то есть введением специальных фоточувствительных веществ, способных легко

поглощать энергию в виде квантов света и передавать её другим молекулам, а также с помощью электрического заряда [73].

Часто в состав растительных масел входят натуральные сенсбилизаторы, такие как гем-содержащие белки, комплексы различных металлов, хлорофилл. Выше было показано, что при автоокислении полиненасыщенных жирных кислот (с тремя и более двойными С-С-связями) образуются эндопероксиды. Они также способны инициировать выделение синглетного кислорода. Два общепринятых механизма сенсбилизированного окисления приведены на рисунке 1.17.

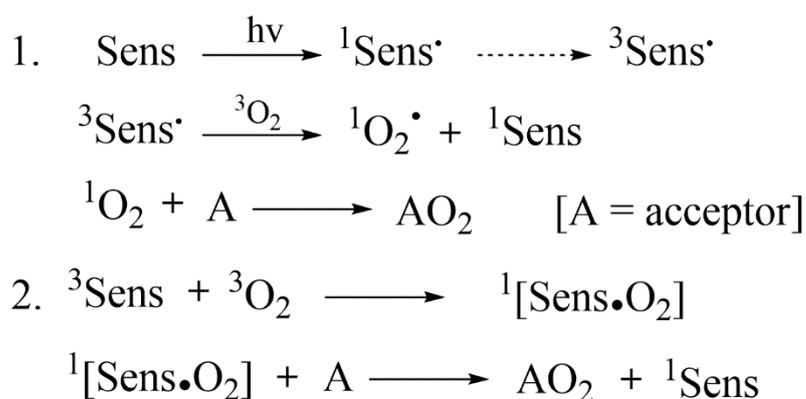
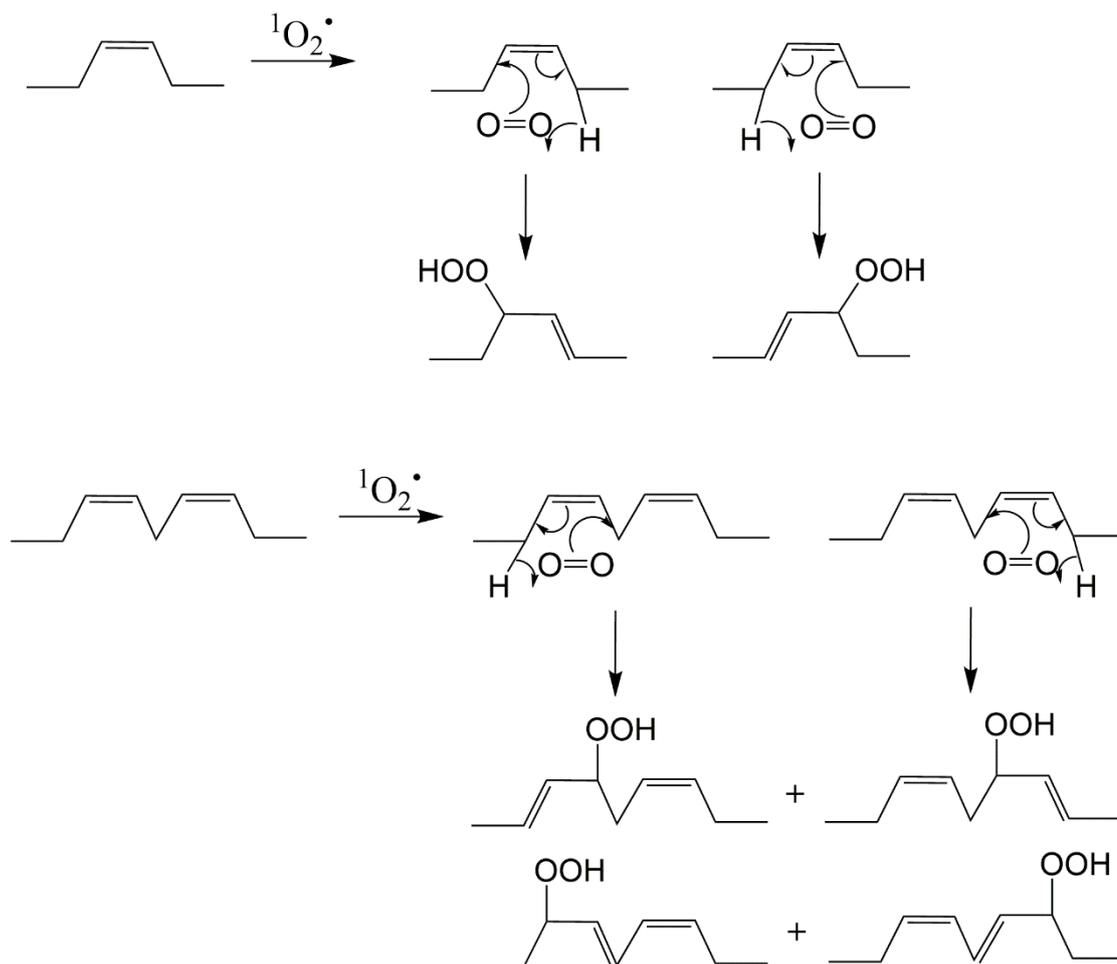


Рисунок 1.17 – Механизмы фотосенсбилизированного окисления

В промышленности проблему порчи масел синглетным кислородом решают с помощью их рафинирования.

Механизмы взаимодействия триплетного и синглетного кислорода с субстратами существенно различаются. При окислении ненасыщенных жирных кислот и их эфиров кислородом в синглетном состоянии протекает так называемая «ёновая» реакция, означающая непосредственное согласованное присоединение молекулы кислорода к двойной С-С-связи. Синглетный кислород присоединяется к одному из двух углеродов олефиновой связи, при этом не происходит делокализация электронной плотности, а двойная связь, смещаясь, приобретает *транс*-конфигурацию. Таким образом, из олеиновой кислоты образуются только 9- и 10-гидропероксиды, в отличие от окисления триплетным

кислородом, где образуются 8-, 9- и 10-гидропероксиды. Аналогично реакция протекает и с другими жирными кислотами [1, 74].

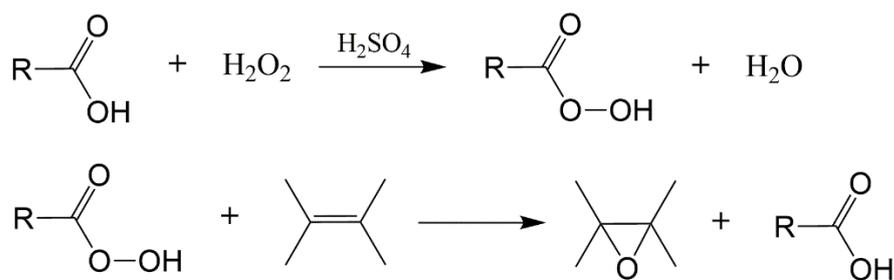


1.5. Эпоксидирование масел и их производных

Эпоксидированные жирные кислоты и масла в настоящий момент рассматриваются как экологически безопасные биоразлагаемые материалы и полупродукты для органического синтеза, в частности, с точки зрения «зеленой» химии – относительно нового и актуального направления в науке, появившегося с целью защиты окружающей среды от загрязнений и вредного воздействия промышленных процессов [75]. К примеру, эпоксидированное соевое масло уже используется в качестве пластифицирующей добавки к поливинилхлориду [76]. В литературе сообщается также о возможности применения эпоксидированных жирных кислот и их производных в качестве мономеров для эпоксидных смол [77], исходного материала при синтезе полиолов, необходимых для производства полиуретанов [78-79]. Модификацию эфиров ненасыщенных жирных кислот с помощью эпоксидирования проводят с целью повышения термоокислительной стабильности, что позволяет впоследствии использовать продукт как смазочный материал [81, 126]. В подобных направлениях ведутся активные исследования.

1.5.1. Надкислотное эпоксидирование

Эпоксидирование с участием надкислот основано на реакции Прилежаева, открытой в 1909 году [88]. Это самый распространенный промышленный метод эпоксидирования жирных кислот и их производных. Чаще всего в качестве эпоксидирующего агента используют надмуравьиную, надуксусную и *m*-хлорнадбензойную кислоты; первые две кислоты, как правило, получают непосредственно в реакционной массе (*in situ*) действием пероксида водорода на соответствующую кислоту (муравьиную или уксусную) при катализе сильной минеральной кислотой или ионообменными смолами (катионитами) [80]:

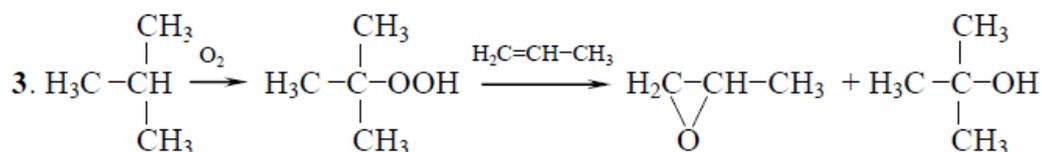
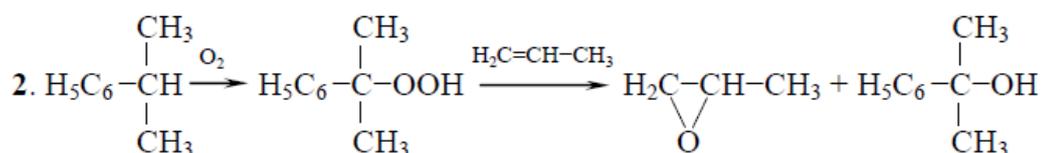
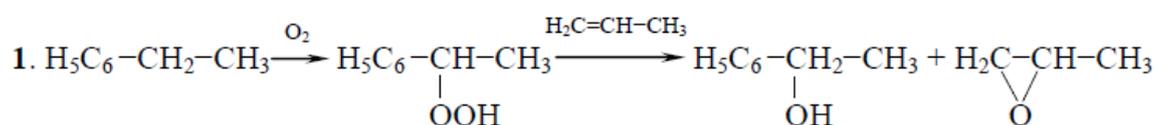


Исследованию надкислотного эпоксидирования различных растительных масел, жирных кислот и их производных посвящено множество работ [80-87]. Для получения надкислоты обычно используют концентрированные растворы пероксида водорода (50-80%); применение раствора пероксида водорода с концентрацией 30% и ниже требует параллельной отгонки воды, в противном случае значительно падает выход эпоксидированных производных [82]. Процесс надкислотного эпоксидирования в целом характеризуется высокими выходами целевых продуктов (84–98,5%) [80-87]. При этом, в отличие от радикального эпоксидирования, образуются только производные жирных кислот *цис*-конфигурации [80].

Несмотря на высокие выходы целевых эпоксидов, процесс надкислотного эпоксидирования масел и их производных не является предпочтительным с точки зрения «зеленой» химии, поскольку параллельно образуются значительные количества кислотных стоков (мольное соотношение образующихся эпоксидов и кислот – 1:1) [80]. Таким образом, экологичность получаемых продуктов нивелируется за счет вредного процесса их производства. Кроме того, надкислоты являются довольно агрессивными агентами, провоцирующими коррозионный износ оборудования для проведения реакции, а концентрированные растворы пероксида водорода – взрывоопасны. В связи с вышесказанным, в настоящее время предпринимаются попытки замены данного метода на более безопасные.

1.5.2. Эпоксидирование органическими гидропероксидами

Процесс эпоксидирования олефинов органическими гидропероксидами, который находит широкое применение в современной химической промышленности, основан на «Халкон-процессе», названном в честь одноименной американской компании-разработчика. Первоначально процесс был направлен на получение оксида пропилена [89], а в последствии его стали применять и для получения других соединений. «Халкон-процесс» реализован в промышленности в трех вариантах, в зависимости от применяемого гидропероксида: гидропероксида этилбензола, гидропероксида кумола и *трет*-бутилгидропероксида:



В роли катализаторов выступают соли или комплексы металлов переменной валентности [91-93], в промышленном синтезе пропиленоксида получили распространение соли молибдена и вольфрама (нафтенаты, резинаты, ацетилацетонаты, гликоляты) [90]. Ведутся исследования по подбору катализаторов для эпоксидирования жирных кислот и их эфиров. В работе [94] авторы исследовали активность различных соединений молибдена в качестве гомогенных катализаторов реакции эпоксидирования олеиновой кислоты органическим гидропероксидом: нафтената молибдена, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{H}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (где ox – оксалат анион), $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ (где

асас – ацетилацетон) и $[\text{MoO}_2(\text{SAP})(\text{EtOH})]$ (где SAP – дианионное основание Шиффа). Показано, что наибольшей эффективностью обладает комплекс $[\text{MoO}_2(\text{SAP})(\text{EtOH})]$ (рисунок 1.18), способ приготовления и свойства которого описаны в работе О.А. Rajan и А. Chakravorty [95]; селективность образования 9,10-эпоксистеарата в процессе эпоксидирования олеиновой кислоты достигает 86,8% при 67%-й конверсии *трет*-бутилгидропероксида. Результаты испытаний остальных катализаторов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Каталитическая активность соединений молибдена в реакции эпоксидирования олеиновой кислоты гидропероксидом кумола^a [94]

Катализатор	Время реакции, мин	Конверсия (%) ^b	Селективность (%) ^c	Выход (%) ^d
Нафтенат Мо	240	80,6	31,7	41,2
$\text{MoO}_2(\text{асас})_2$	140	48,4	50,3	37,5
$\text{H}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{ох})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	280	23,2	54,3	22,5
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	270	40,3	56,9	41,5
$[\text{MoO}_2(\text{SAP})(\text{EtOH})]$	260	55,1 (67,0) ^e	60,1 (86,8) ^e	53,7 (83,7)

^a Олеиновая кислота (4,1 ммоль) и гидропероксид кумола (6,15 ммоль) реагировали в среде хлорбензола (17,2 мл) в присутствии катализатора (0,02 ммоль) при 80°C в атмосфере аргона;

^b Конверсия гидропероксида кумола;

^c Селективность эпоксидирования в расчете на прореагировавший гидропероксид;

^d Выход эпоксида в расчете на исходную концентрацию олеиновой кислоты;

^e Значения в скобках даны для эпоксидирования олеиновой кислоты гидропероксидом *трет*-бутила.

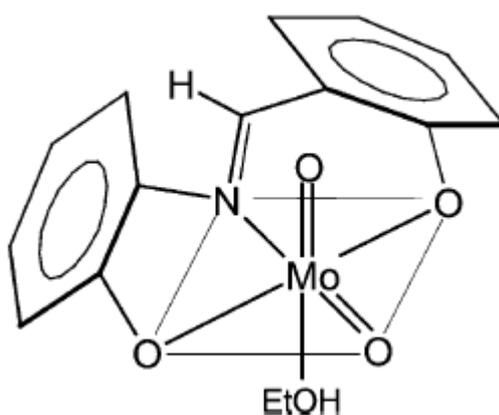


Рисунок 1.18 – Структура комплекса $[\text{MoO}_2(\text{SAP})(\text{EtOH})]$ [94]

Высокую эффективность проявляют и гетерогенные молибденовые катализаторы. Так, в работе [96] проводили эпоксидирование метиловых эфиров

жирных кислот с одной двойной С-С-связью (олеиновой, элаидиновой, петрозелиновой, эруковой, рицинолевой и 10-ундеценовой) гидропероксидами кумола и *трет*-бутила при 115°C и катализе оксидом молибдена, нанесенным на окись алюминия. В случае жирных кислот с внутренней двойной связью наблюдали высокие выходы целевых эпоксидов – 93-99%. В случае 10-ундеценовой кислоты с менее нуклеофильной концевой двойной связью наблюдалось падение скорости реакции и выход эпоксидов снижался до 66-79% (при более длительном времени пребывания в реакторе по сравнению с другими кислотами).

Таблица 1.2 – Показатели эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот органическими гидропероксидами при 115°C и катализе MoO₃, нанесенным на окись алюминия [96]

Метилловый эфир (МЭ)	Гидро-пероксид	Время реакции, ч	Конверсия МЭ, %	Селективность, %	Выход, %
Олеиновой кислоты	Кумола	3,0	98,4	99,3	97,7
	<i>Трет</i> -бутила	4,5	99,2	99,8	99,0
Элаидиновой кислоты	Кумола	3,5	97,0	99,9	96,9
	<i>Трет</i> -бутила	8	98,4	96,0	94,5
Петрозелиновой кислоты	Кумола	4	99,2	99,1	98,3
	<i>Трет</i> -бутила	9	98,9	99,8	98,7
Эруковой кислоты	Кумола	3,5	96,1	98,1	94,3
	<i>Трет</i> -бутила	5,5	95,5	95,5	93,6
10-ундеценовой кислоты	Кумола	6,0	79,5	99,7	79,3
	<i>Трет</i> -бутила	9,0	79,5	93,3	66,2
Рицинолевой кислоты	Кумола	1,5	99,0	94,0	93,1
	<i>Трет</i> -бутила	5	98,6	98,5	95,1

*Селективность и выход эпоксидов вычислены из расчета на метиловый эфир

Сравнивая активность нанесенных оксидов молибдена, хрома и вольфрама в реакции эпоксидирования соевого биодизеля, соевого масла и олеиновой кислоты *трет*-бутилгидропероксидом, авторы работы [98] выявили наибольшую эффективность оксида молибдена, в то время как оксиды других металлов, наряду с эпоксидированием, катализируют разложение гидропероксида, снижая селективность образования эпоксидированных производных жирных кислот. Неплохие показатели также демонстрирует оксид

меди, нанесенный на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или поливинилпиридин [138]: при эпексидировании метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного, соевого и рапсового масел при 100°C гидропероксидом кумола, образующимся *in situ* действием молекулярного кислорода на кумол, конверсия ненасыщенных эфиров и селективность образования эпексидов варьируются в пределах 81-99% и 78-89% соответственно.

Известны также некоторые недавние исследования, направленные на разработку гетерогенных молибденсодержащих каталитических систем для эпексидирования растительных субстратов органическими гидропероксидами. М. Нонг с сотр. получили нанесенный на кукурузный крахмал комплекс ацетилацетоната молибденила [97] и испытали в процессе эпексидирования масла стилингии *трет*-бутилгидропероксидом. Селективность образования эпексидов составила 85,5% при конверсии ненасыщенных соединений 78,5%.

Ряд работ посвящен изучению активности титансодержащих катализаторов в процессе эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот органическими гидропероксидами [99-101]. Высокие показатели эффективности, исходя из числа оборотов каталитического цикла и селективности образования эпексидов, демонстрируют гетерогенные мезопористые титаносиликатные катализаторы типа Ti-MCM-41 и крупнопористые титансодержащие цеолиты типа Ti- β [99-100], в то время как титаносиликаты с неупорядоченной матрицей пор и непористые титаносиликаты проявляют недостаточную эффективность для рассматриваемого процесса [100]. Гомогенные комплексы титана были рассмотрены в работе [101], где с их помощью проводили стереоселективное эпексидирование метил рицинолеата гидропероксидом *трет*-бутила (рисунок 1.19).

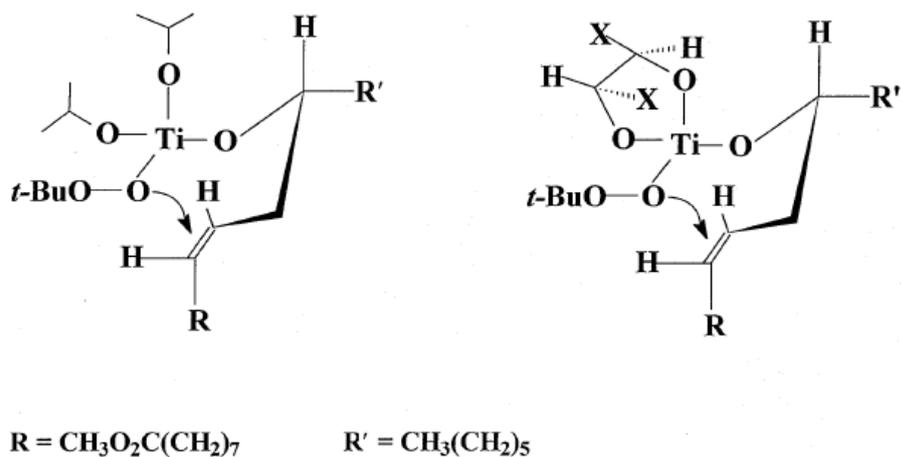


Рисунок 1.19 – Стереоселективное эпоксирирование метил рицинолеата *трет*-бутилгидропероксидом, катализируемое комплексами титана (IV) [101]

Имеются данные о ферментативном гидропероксидном эпоксирировании жирных кислот [102, 134]. На примере олеиновой кислоты была продемонстрирована активность ферментов ωб-липоксигеназы и гидропероксид-зависимой эпоксигеназы в реакции эпоксирирования двойной С-С-связи [102]. В качестве гидропероксида выступали 13(S)-гидроперокси-9(Z),11(E)-октадекадиеновая кислота и гидропероксид кумола.

1.5.3. Эпоксидирование пероксидом водорода

С точки зрения «зеленой» химии пероксид водорода является наиболее предпочтительным эпоксидирующим агентом по сравнению с надкислотами и органическими гидропероксидами: он не токсичный, доступный, при этом единственный сопутствующий продукт при эпоксидировании – вода. Один недостаток, который можно было бы отметить, – это взрывоопасность концентрированных растворов H_2O_2 .

Несмотря на достоинства пероксида водорода как эпоксидирующего агента, в промышленном варианте на текущий момент реализован только процесс получения оксида пропилена по технологии «the direct hydrogen peroxide process» или НРРО компаний Evonik и Uhde, где в качестве катализатора применяют титаносиликат TS-1 [104]. Однако, известно, что подобным образом возможно получить и другие эпоксидированные производные, например, эпоксины ненасыщенных дикарбоновых кислот: малеиновой, фумаровой, кротоновой, как это описано в [114]. Разрабатывая процесс эпоксидирования производных жиров пероксидом водорода, ученые испытывают различные каталитические системы [105-113, 115-117].

Гетерогенные титаносиликатные катализаторы, а также нанесенные на окись алюминия и кремния окислы молибдена, вольфрама и титана исследовали в реакции эпоксидирования масел и производных жиров пероксидом водорода [108, 117]. При проведении эпоксидирования метил олеата в среде ацетонитрила при 50°C наибольшую эффективность показал промышленный катализатор TS-1: конверсия эфира 93% и селективность образования эпоксинов 87% достигались спустя 24 часа (рисунок 1.20) [108]. В то же время при температуре 90°C и в присутствии *трет*-бутилового спирта А. Campanella с сотр. [117] отметили относительно неплохие результаты на аморфном гетерогенном Ti/SiO_2 катализаторе в процессе эпоксидирования соевого масла: конверсия двойных связей составила 89,22%, а выход эпоксидированных соединений 87,75%.

Y. Itoi с сотр. в работе [105] привели результаты эпоксирирования этиловых эфиров жирных кислот пероксидом водорода при 50°C в среде 2-пропанола при катализе оксидом молибдена на угле, где трибутилхлорид олова выступал в роли сокатализатора. Наибольшая эффективность такой системы проявляется для эфиров мононенасыщенных жирных кислот (олеиновой и эруковой): выход эпокси-производных составил 76-77% после 15 часов синтеза.

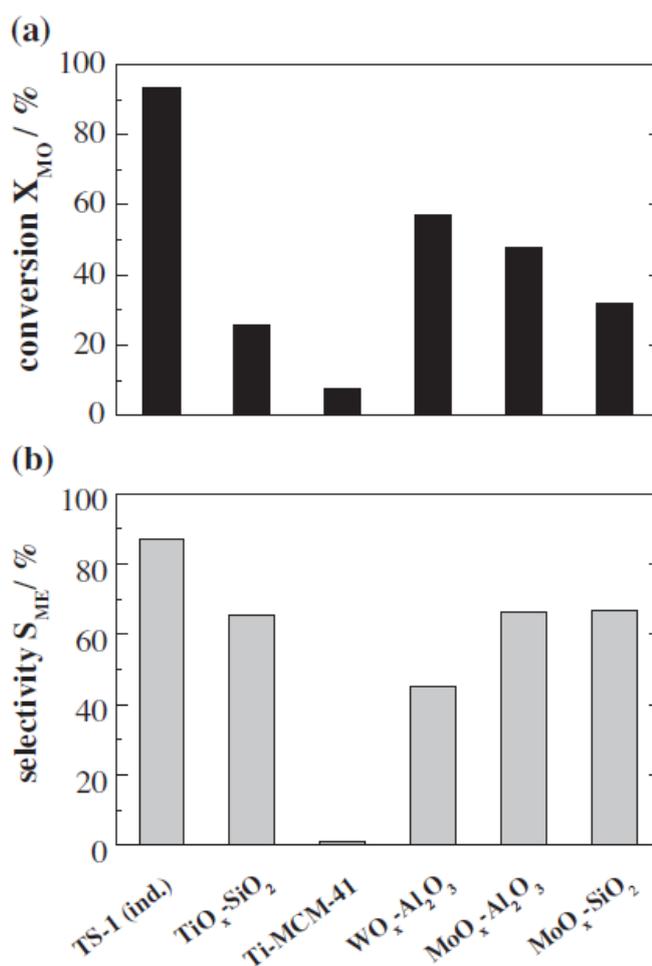


Рисунок 1.20 – Конверсия метил олеата X_{MO} (a) и селективность образования эпоксидов S_{ME} (b) при эпоксирировании метил олеата при 50°C в среде ацетонитрила в течение 24 часов в присутствии различных гетерогенных катализаторов [108]

Неплохие показатели эффективности при эпоксирировании метил олеата водным пероксидом водорода получили авторы работы [110] на катализаторе, содержащем комплекс ниобия (V), нанесенный на диоксид кремния.

Селективность образования эпоксидов составила 87-95% при конверсии олеата 62-81% после 4 часов синтеза.

Известны работы по эпоксидированию эфиров жирных кислот пероксидом водорода в присутствии гомогенных комплексных катализаторов. D. Mandelli с сотр. для осуществления этого процесса предложили использовать комплекс марганца (рисунок 1.21) и щавелевую кислоту в качестве сокатализатора [113]. Реакцию проводили при 25°C в среде ацетонитрила. Данная каталитическая система показала высокую эффективность при эпоксидировании метил олеата пероксидом водорода: селективность и выход эпоксида составили почти 100% после 10 часов синтеза. Ускорение процесса за счет присутствия небольших количеств щавелевой кислоты авторы объяснили возможным образованием более активного аддукта с комплексом марганца.

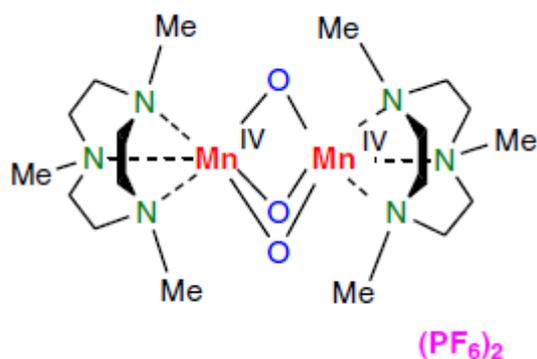


Рисунок 1.21 – Комплекс марганца, катализирующий реакцию эпоксидирования метил олеата пероксидом водорода [113]

Хороших показателей достигли авторы работы [112], где для эпоксидирования смеси метил олеата и метил линолеата пероксидом водорода использовали гомогенный катализ комплексом молибдена (VI) с сокатализатором бикарбонатом натрия. Эффект бикарбоната натрия заключается во взаимодействии его с пероксидом водорода с образованием пероксомонокарбоната HCO_4^- , который является более нуклеофильным и реакционноспособным эпоксилирующим агентом по сравнению с пероксидом водорода, таким образом, реакция эпоксидирования протекает с более высокой

скоростью. Вместо растворителя процесс эпексидирования проводили в различных ионных жидкостях, упростив тем самым процедуру регенерирования катализатора: фазу ионной жидкости, содержащую комплекс Mo(VI), необходимо лишь промыть диэтиловым эфиром и высушить. Одновременно продлевается срок службы катализатора. Максимальные наблюдаемые в этом случае конверсия метиловых эфиров и селективность эпексидирования достигают 92% и 95% соответственно.

Е. Poli с сотр. в своих работах исследуют каталитическую систему на основе пероксофосвольфраматных комплексов, при этом реакцию проводят в отсутствие растворителя [115-116]. Высокая эффективность процесса эпексидирования эфиров жирных кислот пероксидом водорода (выход эпексипроизводных достигает 94% при эпексидировании метил олеата при 40°C) обусловлена присутствием в реакционной массе катализаторов фазового переноса, в роли которых выступают четвертичные аммониевые соли.

Весьма активным катализатором эпексидирования эфиров ненасыщенных жирных кислот является соединение рения – метилтриоксорений [107, 109]. Процесс, катализируемый метилтриоксорением, проводят в бифазной системе, в качестве растворителя используют хлористый метилен. Наличие двух фаз в системе предотвращает реакции раскрытия эпексидных циклов за счет отсутствия постоянного контакта с кислой водной фазой (метилтриоксорений – сильная кислота Льюиса). В некоторых случаях для предотвращения последовательных реакций с участием эпексидов в реакционную массу вводят пиридин или его производные [107].

Интересная каталитическая система представлена в работах [106, 111]. Гомогенным катализатором реакции эпексидирования эфиров ненасыщенных жирных кислот пероксидом водорода служит производное селениновой кислоты – бис[3,5-бис(трифторметил)дифенил] диселенид. Согласно схеме процесса, изображенной на рисунке 1.22, катализатор активируется путем взаимодействия с H₂O₂ с образованием арилнадселениновой кислоты, которая селективно эпексидирует двойные связи жирной кислоты, после чего арилселениновая

кислота снова окисляется пероксидом водорода. Принципиально для данной системы наличие фторированных растворителей, которые активируют пероксид водорода, тем самым значительно ускоряя реакцию. Таким способом достигается более, чем 99%-й выход эпоксидов уже после 10 минут синтеза, катализируемого диселенидом при комнатной температуре в среде 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанола. Кроме того, использование вышеупомянутых растворителей позволяет легко экстрагировать из реакционной смеси продукты реакции недорогим углеводородным растворителем, например, гексаном, оставляя фазу фторированного растворителя, содержащую катализатор, для повторного использования.

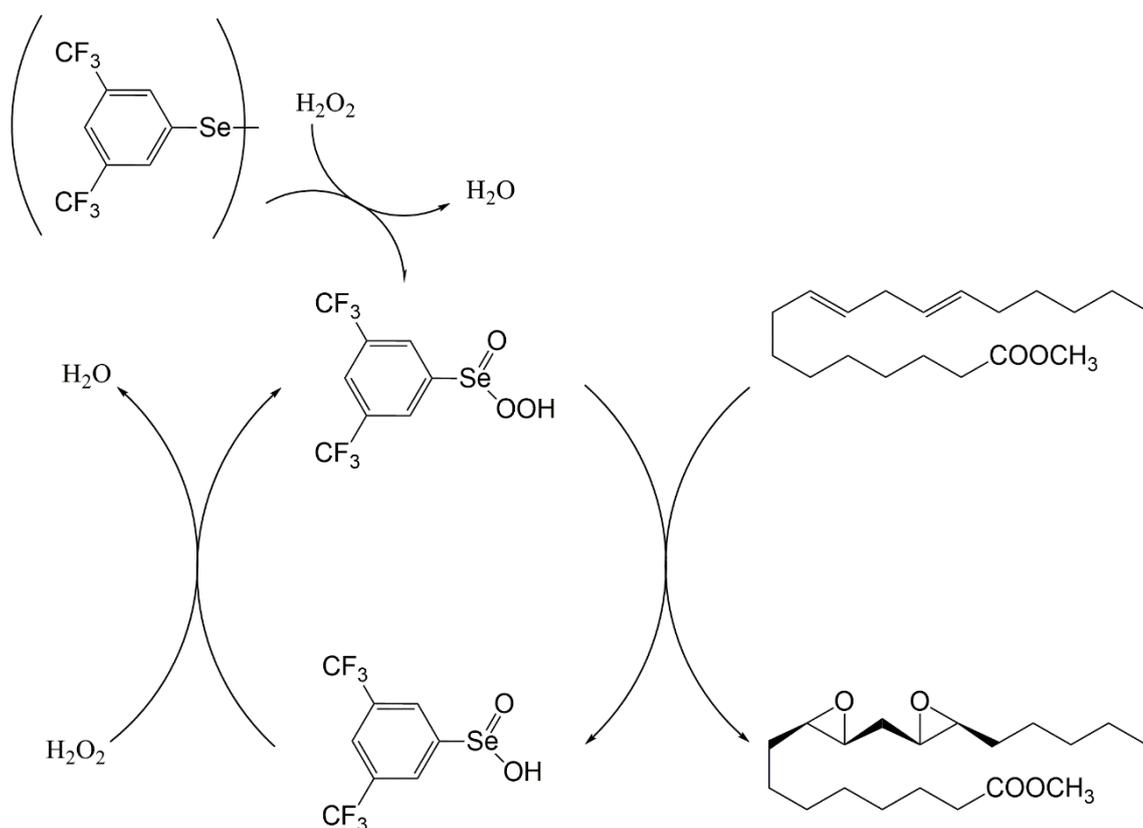


Рисунок 1.22 – Схема эпоксирирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью системы ‘арилселениновая кислота – пероксид водорода’ в среде фторированных растворителей [106]

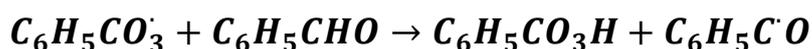
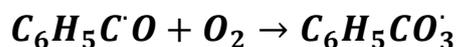
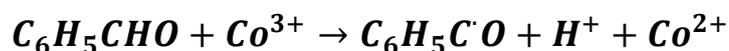
1.5.4. Эпоксидирование молекулярным кислородом

Самый известный и единственный реализованный в промышленности процесс эпоксидирования молекулярным кислородом – это процесс получения оксида этилена путем прямого окисления этилена кислородом на серебряном катализаторе [118]. Предпринятые попытки осуществить подобный процесс для получения других соединений [119-122, 137] остались лишь на уровне научных работ, поскольку пока не удастся разработать такой процесс, который не уступал бы в эффективности эпоксидированию с участием специальных агентов (надкислот и пероксидов).

Немного работ посвящено получению эпоксидированных производных жирных кислот путем окисления чистым кислородом или кислородом воздуха. Одна из таких работ выполнена в Волгоградском техническом университете [123]: окислению подвергали подсолнечное и горчичное масла, которые взаимодействовали с кислородом воздуха в тонкой пленке при 6-10°C и инициировании процесса ультрафиолетовым светом (с помощью люминесцентной лампы 60В, 4000-7000 ангстрем). УФ-излучение обуславливает образование активных форм кислорода, которые затем начинают радикально-цепной процесс окисления растительного масла. Степень конверсии двойных С-С-связей в таком процессе составляет 78-92%, эпоксидное число 3,6-7,2%. Несомненными достоинствами такого метода являются отсутствие отходов (сточных вод) и отсутствие токсичных и опасных реагентов. Тем не менее, способ малоприменим для оформления в промышленном масштабе, так как аппаратное оформление осложнено необходимостью проведения процесса в очень тонких пленках (0,6-1,8 мм) и поддержания низкой температуры в реакторе.

Эпоксидирование эфиров жирных кислот молекулярным кислородом в значительной степени протекает в присутствии альдегидов, которые при катализе соединениями Co^{3+} способны легко окисляться до надкислот. Последние, в свою очередь, являются эффективными эпоксидирующими

агентами (см. выше). Например, в работе [23] в систему окисляемой кислородом олеиновой кислоты вводят бензальдегид, что в результате дает 88%-ю селективность образования эпоксидов при 75%-й конверсии олеиновой кислоты.



1.6. Выводы и цели

Анализ литературных данных выявил значительное количество публикаций, посвященных разработке процессов получения различных веществ из возобновляемого масложирового сырья, в частности путем окислительной модификации производных ненасыщенных жирных кислот. Наиболее интересным направлением преобразования жирового сырья является эпоксидирование. Путем введения эпоксидных циклов в жирнокислотные цепи можно получить химикаты для непосредственного использования или интермедиаты для производства других важных продуктов. В настоящее время основным способом получения эпоксидированных производных жирных кислот является надкислотное эпоксидирование. Помимо этого, разработаны процессы, основанные на применении органических гидропероксидов и пероксида водорода. О недостатках таких реагентов упоминалось в соответствующих разделах литературного обзора.

Путем радикально-цепного окисления масел молекулярным кислородом в настоящее время получают только олифы. Но имеются данные о возможности получения таким путем экологичных битумов или пленкообразователей. Более того, свободно-радикальное окисление производных жиров все еще остается темой для активных исследований, поскольку любое изменение условий процесса приводит к образованию все новых продуктов и, как следствие,

выявлению иных путей протекания реакций. Были предприняты некоторые попытки воздействия на ход свободно-радикального окисления для направленного получения определенных продуктов, но данная область нуждается в дополнительных исследованиях. Принимая во внимание достоинства потенциальных процессов получения промышленных химикатов путем окисления липидных субстратов кислородом воздуха без использования специальных агентов, становится очевидно, что исследования и разработки в этой области на текущий момент актуальны и перспективны.

В связи с вышесказанным в рамках данного диссертационного исследования были поставлены следующие цели:

- 1) выявить пути преобразования исходных веществ путем изучения кинетических закономерностей процесса окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха и анализа образующихся продуктов;
- 2) установить состав всех продуктов, образующихся в ходе процесса окисления МЭЖК кислородом воздуха;
- 3) разработать и проверить математическую модель, описывающую основные реакции, протекающие в процессе окисления МЭЖК кислородом воздуха;
- 4) выявить возможности потенциального применения продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха.

Глава 2. Характеристики исходных веществ и методики исследования

2.1. Характеристики исходных веществ

В качестве исходного сырья использовали метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) различных растительных масел. МЭЖК пальмового, рапсового масел и пальмового олеина были предоставлены компанией ООО «АВК-Хим», МЭЖК льняного, подсолнечного и оливкового масел были синтезированы из пищевого сырья путем переэтерификации с метанолом при катализе гидроксидом калия по стандартной методике [159]. Синтезируемые смеси МЭЖК после отгонки избытка метанола под вакуумом подвергали очистке от примесей на установке молекулярной дистилляции. Жирнокислотный состав исходных смесей МЭЖК и свойства метиловых эфиров представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Реактивы, которые были использованы в ходе исследования, представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.1 – Состав исходных смесей МЭЖК

Растительное масло – источник МЭЖК	Жирнокислотный состав, % масс.						
	C _{16/0}	C _{16/1}	C _{18/0}	C _{18/1}	C _{18/2}	C _{18/3}	C _{20/0}
Льняное	5,8	0	0	30,4	21,4	42,1	0,3
Подсолнечное	6,8	0,0	3,1	22,4	67,7	0,0	0,0
Рапсовое + подсолнечное (1:1)	5,9	0,0	2,3	45,5	45,7	0,0	0,6
Рапсовое	4,1	0,0	1,6	64,8	27,5	0,0	2,0
Оливковое	11,9	1,0	3,0	75,2	7,3	0,8	0,8
Пальмовый олеин	7,5	0,0	0,0	92,5	0,0	0,0	0,0
Пальмовое	42,8	0,0	8,5	36,8	11,8	0,1	0
Пальмовое + рапсовое (1:1)	25,1	0,0	7,8	41,9	22,9	2,3	0

C_{16/0} – метиловый эфир пальмитиновой кислоты;

C_{16/1} – метиловый эфир пальмитолеиновой кислоты;

C_{18/0} – метиловый эфир стеариновой кислоты;

C_{18/1} – метиловый эфир олеиновой кислоты;

C_{18/2} – метиловый эфир линолевой кислоты;

C_{18/3} – метиловый эфир линоленовой кислоты;

C_{20/0} – метиловый эфир арахидиновой кислоты.

Таблица 2.2 – Свойства метиловых эфиров жирных кислот, входящих в состав исходного сырья, использовавшегося в работе

Метиловый эфир	Формула эфира	М, г/моль	T _{плавл} , °С	t _{кип} при пониженном давлении, °С	t _{кип} при 760 мм Hg, °С	Плот- ность при 25°С, г/см ³
Пальмитиновой кислоты	C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₃	270,45	28-34	211,5 (30 мм Hg)	332,1	0,865
Пальмит-олеиновой кислоты	C ₁₅ H ₂₉ COOCH ₃	268,45	-0,5	160,0 (3 мм Hg)	321,0	0,875
Стеариновой кислоты	C ₁₇ H ₃₅ COOCH ₃	298,50	40	180-182 (4мм Hg)	355,5	0,864
Олеиновой кислоты	C ₁₇ H ₃₃ COOCH ₃	296,49	-19,9	218 (20 мм Hg)	351,4	0,874
Линолевой кислоты	C ₁₇ H ₃₁ COOCH ₃	294,48	-35	215 (20 мм Hg)	373,3	0,885
Линоленовой кислоты	C ₁₇ H ₂₉ COOCH ₃	292,46	-57	182 (3 мм Hg)	364,4	0,896
Арахидиновой кислоты	C ₁₉ H ₃₉ COOCH ₃	326,53	75,5	215 (10 мм Hg)	328	0,824

Таблица 2.3 – Список использовавшихся реактивов

Наименование	Степень чистоты/сорт	Нормативно- техническая документация	Поставщик
Уксусная кислота ледяная	ХЧ	ГОСТ 61-65	ООО «Химмед»
Йодид калия	ХЧ	ГОСТ 4232-74	ООО «Химмед»
Калия гидроксид	ХЧ	ГОСТ 24363-80	ООО «Химмед»
Пропанол-2	ХЧ	ГОСТ 9805-84	ООО «Химмед»
Спирт этиловый ректификованный	Первый сорт	ГОСТ 5962-2013	ООО «ТехноХимЭкспорт»
Оксид молибдена (VI)	> 99% масс.	–	Acros Organics
Натрия тиосульфат	ЧДА	ГОСТ 244-76	ООО «Химмед»
Пропиленгликоль (пропандиол-1,2)	99,9% масс.	Стандарт USP	BASF
Оксид кобальта (III)	> 99% масс.	–	Acros Organics
Соляная кислота	ХЧ	ГОСТ 3118-77	ООО «Химмед»
Хлороформ (трихлорметан)	Высший сорт	ГОСТ 20015-88	ООО «Химмед»
Ацетон	ХЧ	ГОСТ 2768-84	ООО «Химмед»
Аммиак водный	ХЧ	ГОСТ 3760-79	ООО «Химмед»

2.2. Методика проведения процесса окисления МЭЖК кислородом воздуха

Аэробное окисление смесей МЭЖК проводили в стеклянном реакторе колонного типа объемом 100 см³, снабженном обратным холодильником. Осушенный воздух подавали в нижнюю часть реактора. Нагрев реакционной массы производили с помощью термообмотки, подключенной к контрольно-измерительному прибору. Контролировали температуру с помощью термопары (рисунок 2.1).

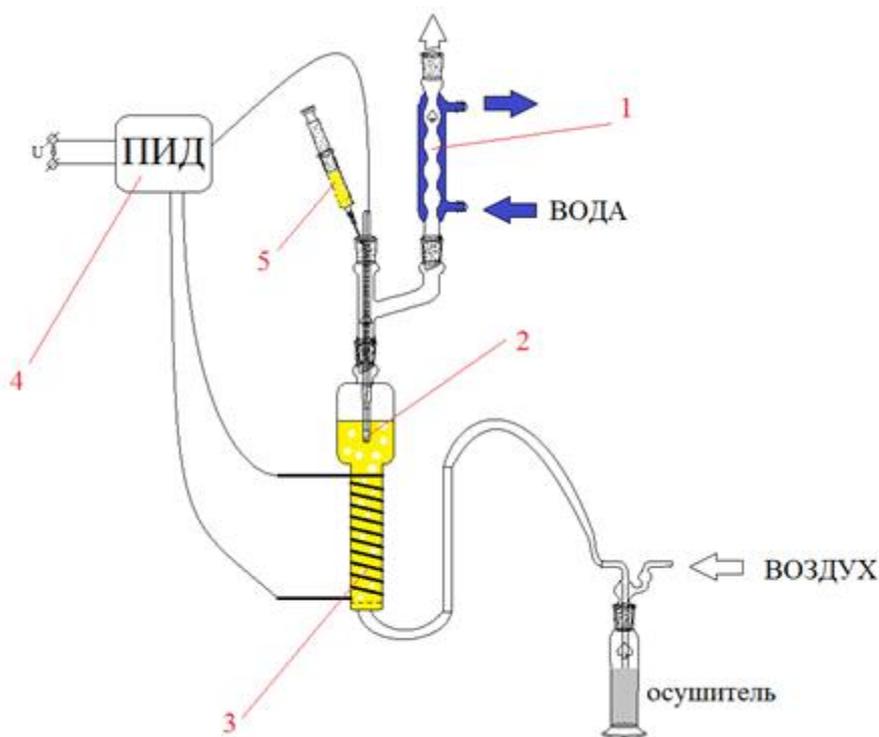


Рисунок 2.1 – схема установки аэробного окисления МЭЖК:

1 – обратный холодильник; 2 – термопара; 3 – реактор; 4 – ПИД-регулятор температуры; 5 – пробоотборник

Процесс окисления осуществляли следующим образом: исходную смесь объемом 50 см³ загружали в реактор, включали компрессор и начинали подачу осушенного воздуха с объемной скоростью 5-30 мл/с. Затем устанавливали температуру реакции (60-120°С); после нагрева реакционной массы до заданной температуры начинали отсчет времени реакции. В случае изучения

каталитической реакции после нагрева до заданной температуры в реакционную массу вводили комплекс металла (концентрация катализатора в реакционной массе составляла $3,3 \cdot 10^{-5} - 1,2 \cdot 10^{-3}$ мг-ат Мо/литр из расчета на металл). С необходимой периодичностью производили отбор проб для анализа реакционной смеси.

2.3. Методика приготовления гомогенного катализатора

В качестве гомогенного катализатора окисления применяли комплекс Мо (VI) с пропиленгликолем, приготовление которого осуществляли по следующей процедуре: в двугорлую круглодонную колбу взвешивали необходимое количество порошка MoO_3 , затем добавляли водный раствор аммиака и перемешивали до образования водорастворимой аммонийной соли. После этого по каплям добавляли пропиленгликоль и производили нагрев смеси до $150-160^\circ\text{C}$. Синтез проводили при атмосферном давлении в течение 3 часов. По окончании реакции смесь подвергали дистилляции под вакуумом для удаления воды и избыточного пропиленгликоля.

2.4. Гидролиз смеси продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха

Для установления строения продуктов, образующихся в ходе радикально-цепного окисления метиловых эфиров жирных кислот, реакционную массу по окончании процесса подвергали гидролизу водно-спиртовым раствором гидроксида калия: к навеске оксидата массой 5 г добавляли 50 мл 5% масс. водно-спиртового раствора КОН (вода/спирт = 1:1 об.), после чего перемешивали смесь на магнитной мешалке при 40°C в течение 30-40 минут до момента образования прозрачного раствора. Далее снижали pH раствора до значения 3-3,5. К полученной смеси добавляли 100 мл хлороформа и тщательно встряхивали в делительной воронке, затем оставляли на двое суток для разделения слоев. По истечении этого времени нижний органический слой

сливали и оставляли в чаше Петри на двое суток для испарения хлороформа. Полученные таким образом органические соединения собирали и подвергали комплексу физико-химических методов анализа.

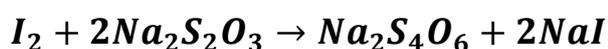
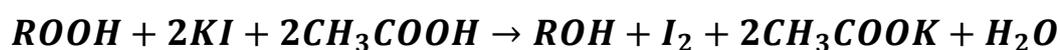
2.5. Вакуумная дистилляция продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха

Для удаления легколетучих соединений, образующихся в качестве побочных продуктов аэробного окисления смесей МЭЖК путем деструкции исходных углеводородных цепей жирных кислот, оксидат подвергали дистилляции под вакуумом. Смесью загружали в остродонную двугорлую колбу, нагрев вели с помощью колбонагревателя, при этом обеспечивая минимизацию потерь тепла с помощью асбестовой кошмы. Для предотвращения дальнейших преобразований веществ, содержащихся в смеси продуктов окисления МЭЖК, температуру в кубе поддерживали в диапазоне 80-90°C. Отгон легколетучих примесей производили при давлении 3-50 мм рт. ст. Одновременное продувание в жидкость азота через специальный капилляр позволило отогнать легколетучие примеси в количестве до 5% масс.

2.6. Методики анализа реакционной массы

2.6.1. Йодометрическое определение органических пероксидов

Йодометрический метод определения пероксидного числа основан на реакции восстановления молекулярного йода, выделившегося в результате реакции йодида калия с окислителем – пероксидом. Суть метода заключается в следующих двух реакциях:



Порядок определения пероксидного числа:

- 1) в коническую колбу объемом 100 см³ помещают навеску анализируемой смеси. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью 0,0002 г. Исследуемые пробы должны быть представительными, то есть соответствующий объем титранта, пошедший на титрование, должен обеспечивать достаточную точность анализа;
- 2) к навеске приливают 10 мл ледяной уксусной кислоты, 2 мл 50% масс. водного раствора йодида калия, хорошо перемешивают и оставляют в темном месте на 15 минут;
- 3) выделившийся йод титруют 0,1н раствором тиосульфата натрия. Делают по 2 параллельных измерения; концентрацию пероксидных соединений (в г[ООН]/100г смеси) вычисляют по формуле:

$$\text{ПЧ} = \frac{(V_{\text{титр}} - V_{\text{хол}}) \cdot 0,165}{m_{\text{нав}}},$$

где $V_{\text{титр}}$ – объем титранта, пошедший на титрование анализируемой пробы (мл);
 $V_{\text{хол}}$ – объем титранта, пошедший на титрование холостой пробы (мл); 0,165 – коэффициент, равный произведению молярной концентрации тиосульфата натрия на молярную массу пероксидной группы и на фактор эквивалентности $\frac{1}{2}$;
 $m_{\text{нав}}$ – масса навески (г).

2.6.2. Определение концентрации карбоновых кислот и надкислот методом потенциометрического кислотно-основного титрования

Анализ проводили с помощью титратора автоматического потенциометрического Аквилон АТП-02. В стакан объемом 50 см³ помещали навеску 0,1-0,5 г (массу навески постепенно уменьшали с увеличением глубины окисления) и растворяли в 30 мл изопропилового спирта, после чего при интенсивном перемешивании титровали раствор 0,2н водным раствором гидроксида калия. Кривую титрования получали с помощью программы Titrate

5.0 Base (рисунок 2.2). Как видно на типичных кривых титрования реакционной смеси, получаемой в ходе окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха, присутствуют две точки эквивалентности на интегральной кривой или два пика на дифференциальной кривой, которые, судя по всему, относятся соответственно к органическим надкислотам и кислотам. Причем первый пик, соответствующий довольно небольшому содержанию титруемого вещества в навеске, вероятно, относится именно к надкислотам.

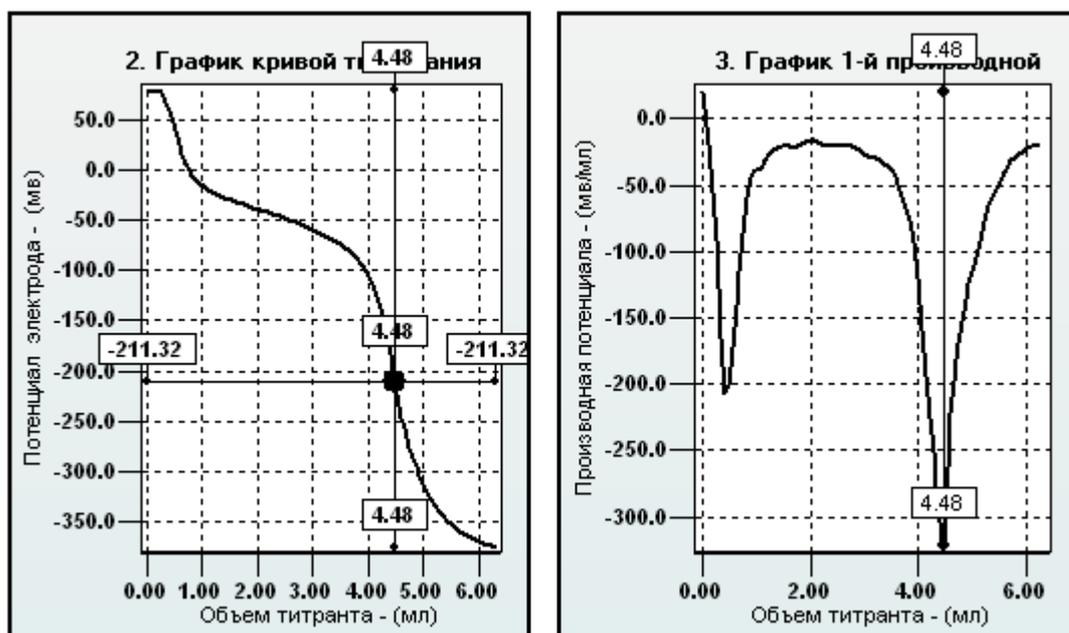


Рисунок 2.2 – Типичные кривые титрования смеси окисленных МЭЖК: интегральная кривая (слева) и дифференциальная кривая (справа)

Расчет содержания кислот (в ммоль эквивалент/г смеси) в образце проводили по формуле:

$$КЧ = \frac{C_{\text{кон}} V_{\text{кон}}}{m_{\text{нав}}},$$

где $V_{\text{кон}}$ – объём раствора гидроксида калия, пошедший на титрование навески (мл); $C_{\text{кон}}$ – молярная концентрация раствора гидроксида калия (моль/л); $m_{\text{нав}}$ – масса навески (г).

2.6.3. Определение содержания сложных эфиров

Для установления содержания сложных эфиров в реакционной массе предварительно определяли кислотное число. Эфирное число определяли по разнице между числом омыления и кислотным числом:

$$\text{ЭЧ} = \text{ЧО} - \text{КЧ},$$

где ЭЧ, ЧО и КЧ – эфирное число, число омыления и кислотное число соответственно в ммоль эквивалент/г смеси.

Число омыления определяли путем обратного титрования избытка гидроксида калия, оставшегося после гидролиза сложных эфиров, содержащихся в образце. Титрование проводили с помощью автоматического потенциометрического титратора Аквилон АТП-02, кривые титрования получали с помощью программы Titrate 5.0 Base.

Порядок определения числа омыления:

- 1) в коническую колбу объемом 100 см³ помещают навеску анализируемой смеси массой 0,1-0,2 г и приливают 20 мл 0,1н спиртового раствора КОН;
- 2) на колбу надевают воздушный холодильник и помещают на водяную баню, выдерживают в течение 1 часа;
- 3) далее образец снимают с водяной бани, охлаждают и титруют 0,2н раствором НСl. Делают по три параллельных измерения. Расчет числа омыления (в ммоль эквивалент/г смеси) проводили по формуле:

$$\text{ЧО} = \frac{(V_{\text{хол}} - V_{\text{титр}}) \cdot 56,1 \cdot C_{\text{НСl}}}{m_{\text{нав}}},$$

где $V_{\text{хол}}$ – объём раствора соляной кислоты, пошедший на титрование холостой пробы (мл); $V_{\text{титр}}$ – объём раствора соляной кислоты, пошедший на титрование анализируемой пробы; $C_{\text{НСl}}$ – молярная концентрация раствора соляной кислоты (моль/л); $m_{\text{нав}}$ – масса навески (г).

2.6.4. Газо-жидкостная хроматография

Содержание в системе метиловых эфиров жирных кислот, а также их эпоксицированных производных определяли с помощью газо-жидкостной хроматографии. Методика анализа подробно описана в [139-140], где также указано, что получаемые данные хроматографии хорошо коррелируют с результатами классического ручного титрования йодного числа и эпоксицидного числа по методу Дурбетаки. Однако, применение инструментального метода существенно упрощает и повышает точность определения концентраций эпоксицидов и ненасыщенных соединений в системе по сравнению с методами ручного титрования. Более того, хроматографический анализ позволяет идентифицировать содержание каждого компонента системы, в то время как йодное и эпоксицидное числа показывают лишь концентрацию соответствующих функциональных групп.

Анализ смесей МЭЖК проводили на газо-жидкостном хроматографе «Кристалл 4000 Люкс» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (DB-23 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Условия хроматографирования следующие:

- газ носитель – азот: поддув – 90 мл/мин, сброс – 20 мл/мин;
- водород: 65 мл/мин;
- воздух: 400 мл/мин;
- температура детектора: 250°C, температура испарителя: 275°C;
- начальная температура колонки: 140°C, скорость нагрева: 5°/мин, конечная температура колонки: 220°C;
- время анализа 40 мин;
- объём вводимой пробы 0,1 мкл.

2.6.5. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) определяли присутствие в смеси окисленных МЭЖК различных олигомеров, то есть веществ с большей молекулярной массой, чем у исходных эфиров. Прибор устанавливали в режим гель-проникающей хроматографии с соответствующей колонкой, заполненной пористыми частицами сорбента. Согласно методу, в начале из колонки выходят наиболее крупные молекулы, которые не проникают в поры сорбента, а время удерживания на колонке возрастает с уменьшением молекулярной массы соединения. В данном исследовании анализ выполняли на хроматографической системе для ВЭЖХ BISCOFF с хроматографической колонкой Shodex ODP2 HP-4E (полигидроксиметакрилат) 250 мм × 4,6 мм × 5 мкм (размер пор 40Å), RI-детектором (рефрактометр) и компьютером с программой МультиХром ГПХ. Пробу растворяли в ацетонитриле для ВЭЖХ, Macron CAS 75-05-8; скорость тока элюента устанавливали 0,8 мл/мин.

2.6.6. Инфракрасная спектроскопия

В качестве одного из методов идентификации побочных продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха использовали инфракрасную спектроскопию (ИК), которая позволяет получить сведения о функциональных группах органических соединений, содержащихся в смеси. ИК-спектры снимали на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им Д.И. Менделеева: ИК Фурье-спектрометр Nicole 380 со спектральным диапазоном 400 – 4000 см⁻¹ и разрешением 1 см⁻¹. Проба исследуемой смеси представляла собой таблетку с KBr. Для ее получения образец тщательно перемешивали с бромидом калия в агатовой ступке, после чего смесь прессовали в специальной пресс-форме.

2.6.7. ^1H ЯМР-спектроскопия

Реакционную массу анализировали также с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Спектры регистрировали на приборе Bruker AVANCE III 400 при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ фирмы Bruker. Пробу массой несколько миллиграмм растворяли в дейтерированном хлороформе CDCl_3 (чистота более 99,9%) в стандартной ампуле с внешним диаметром 5 мм и длиной 178 мм. Остаточный сигнал протона в CHCl_3 использовали в качестве внутреннего стандарта. ЯМР-спектроскопия позволяет зафиксировать наличие *цис-транс*-изомерных соединений в системе, появление эпоксидированных производных, а также продуктов с карбонильными и гидроксигруппами в образцах окисленных МЭЖК.

2.6.8. Хромато-масс-спектрометрия

Продукты, образующиеся в ходе окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха, анализировали с помощью метода хромато-масс-спектрометрии на установке «Хроматэк-Кристалл 5000.1» с МСД (масс-спектрометрический детектор) Trace DSQ, кварцевой капиллярной колонкой THERMO TR-5MS (50m-0,25ID-1,0um) и программным обеспечением Xcalibur с масс-спектрометрической библиотекой данных органических веществ NIST11 и Wiley9.

Режим анализа:

- начальная температура термостата: 50°C , скорость нагрева: $10^\circ/\text{мин}$, конечная температура термостата: 290°C ;
- газ носитель – гелий (ОСЧ, массовая доля основного вещества – 99,99999%); $0,8$ мл/мин; сброс потока: 26 мл/мин;
- температура МСД: 200°C , температура испарителя: 250°C ;
- начальное давление: 36 мторр;

- диапазон массы m/z : 15 – 650;
- энергия ионизации: 70 эВ;
- время анализа 60 мин.

2.7. Анализ пластифицирующей способности продуктов окисления МЭЖК

Необходимым условием применения пластификаторов при изготовлении изделий из полимеров является их соответствие требованиям нормативной документации. В рамках данного исследования получаемые образцы окисленных МЭЖК были испытаны в качестве пластификаторов поливинилхлорида в соответствии с требованиями ГОСТ 8727-88 «Пластификаторы. Технические условия» [141]. Анализ пластифицирующей способности смесей, полученных путем аэробного окисления МЭЖК, производили по следующим показателям:

- 1) критическая температура растворения поливинилхлорида;
- 2) массовая доля летучих веществ;
- 3) цветность;
- 4) температура вспышки в открытом тигле;
- 5) вязкость в композиции с ПВХ;
- 6) вид полимерной пленки после терможелирования композиции ПВХ с пластификатором.

Для испытаний образцов пластификаторов применяли поливинилхлорид марки ЕП-6602-С.

Критическая температура растворения (КТР) является одним из базовых показателей, который позволяет выявить наличие пластифицирующих свойств у исследуемого вещества по отношению к тому или иному полимеру. Определение КТР поливинилхлорида в продуктах окисления МЭЖК проводили следующим образом: в пробирку диаметром 2 см помещали 0,5 г полимера и 12,5 г оксидата МЭЖК, тщательно перемешивали смесь термометром до получения однородной

суспензии. Затем пробирку помещали в стакан с полиметилсилоксановой жидкостью (число олигомеризации – 200), при этом часть пробирки с полимерной суспензией была полностью погружена в полиметилсилоксан. Медленно нагревали силиконовую баню при тщательном перемешивании смеси в пробирке до образования в ней прозрачного раствора, в момент образования которого фиксировали критическую температуру растворения ПВХ. Скорость нагревания оказывает решающее влияние на величину КТР, поэтому нагрев осуществляли настолько медленно, чтобы перемешивание обеспечивало равномерное распределение тепла и увеличение температуры повышало растворяющую способность пластификатора по всей массе в пробирке.

Массовая доля летучих веществ – важный нормированный показатель качества пластификаторов. Превышение заданного уровня содержания легколетучих примесей создает сложности при переработке полимера и приводит к снижению качества получаемой продукции. Измерение массовой доли летучих веществ проводили следующим образом: взвешивали сухой бюкс с крышкой на аналитических весах с точностью 0,0001 г, затем добавляли 10 ± 1 г пластификатора и записывали полученную массу бюкса с крышкой и пластификатором. Накрывали бюкс крышкой и переносили в термошкаф, предварительно прогретый до $100 \pm 2^\circ\text{C}$, оставляли бюкс с уже открытой крышкой на асбестовом картоне на 6 часов. По истечению этого времени бюкс накрывали крышкой, вынимали из термошкафа и помещали в эксикатор с прокаленным хлористым кальцием и охлаждали в течение 30 минут. Охлажденный стаканчик взвешивали и рассчитывали массовую долю летучих веществ (в %) по формуле:

$$\omega_{\text{л}} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_0} \cdot 100,$$

где m_1 – масса бюкса с крышкой и пробой пластификатора до прогрева (г); m_2 – масса бюкса с крышкой и пробой пластификатора после прогрева (г); m_0 – масса

пробы пластификатора (г). При определении массовой доли летучих веществ проводят три параллельных измерения.

Необходимый уровень цветности пластификатора зависит от типа изделия, при изготовлении которого планируется его применять, в связи с чем существуют и различные нормативы для каждого сорта пластификатора. Цветность определяли фотоколориметрическим методом по платино-кобальтовой шкале в единицах Хазена: для цветности до 100 единиц Хазена применяли кювету с толщиной слоя 50 мм; для цветности от 100 до 300 единиц Хазена – кювету с толщиной слоя 30 мм. Светофильтр использовали синий с длиной волны 400 нм.

Температуру вспышки в открытом тигле определяли по ГОСТ 4333-2014: заполняли тигель образцом при комнатной температуре таким образом, чтобы верх мениска точно совпадал с меткой на тигле; зажигали испытательное пламя и регулировали так, чтобы диаметр пламени был 3,2-4,8 мм. В начале испытания нагревали образец со скоростью 14-17°/мин, и примерно за 50° до предполагаемой температуры вспышки снижали скорость нагрева до 5-6°С. Во время проведения испытания исключали все потоки воздуха в помещении. Начиная с температуры не менее, чем на 25°С ниже предполагаемой температуры вспышки, каждый раз при повышении температуры образца на 2° применяли зажигательное устройство. За температуру вспышки принимали ту температуру, при которой применение источника зажигания вызывало воспламенение паров образца и распространение пламени по поверхности жидкости.

Определение вязкости исследуемого пластификатора в композиции с ПВХ проводили параллельно с анализом для соответствующей композицией ПВХ с эталонным пластификатором, в качестве которого использовали диизононилфталат (ДИНФ). Применение эталонного пластификатора обусловлено необходимостью сравнения свойств разрабатываемого продукта с уже используемым промышленным образцом. Влияние условий окружающей среды на получаемые показатели исключают одновременным замешиванием

композиции полимера с исследуемым пластификатором и с эталонным, таким образом получая значения вязкости относительно эталонного стандарта.

Испытания вязкости образца в композиции с ПВХ проводили следующим образом: в керамический стакан последовательно добавляли 100 м.ч. (массовых частей) полимера, 35 м.ч. исследуемого пластификатора, 3 м.ч. термостабилизатора, 6 м.ч. регулятора вязкости и 2 м.ч. дополнительных специальных добавок. Далее смесь тщательно перемешивали в вакуумном смесителе до образования однородной суспензии. Аналогичную композицию замешали с ДИНФ, измерили начальную вязкость полученных смесей на приборе Brookfield LVDV-II-Pro при вращении шпинделя со скоростью 20 об/мин, фиксируя температуру смеси. После этого выдерживали композиции в инкубаторе при 23°C и снимали вязкость после 2, 24 и 48 часов инкубирования. Сравнивали значения вязкости, полученные для разрабатываемого пластификатора, со значениями для эталона.

После 48 часов инкубирования и снятия всех показателей вязкости композиции подвергали терможелированию. Для этого смеси ПВХ с пластификаторами и добавками раскатывали в пленки толщиной 0,35 мм на специальной подложке и оставляли в термошкафу при 190°C на 3 минуты. Затем вынимали полученные полимерные пленки и сравнивали внешний вид полимера, где в качестве пластификатора был введен исследуемый образец, с пленкой, содержащей эталонный пластификатор. Сравнение пленок проводили непосредственно после терможелирования и после выдерживания в инкубаторе при 23°C в течение трех суток.

Глава 3. Закономерности процесса окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха

На первом этапе исследования необходимо было выявить основные закономерности протекания реакций аэробного окисления метиловых эфиров жирных кислот с различным содержанием двойных углерод-углеродных связей, установить влияние параметров проведения процесса, проанализировать получаемые продукты. Исследование проводили в некаталитической системе, а также в присутствии типичного катализатора гидроперекисного эпоксицирования – пропиленгликолята молибдена.

На следующем этапе, на основе полученных результатов по выявлению кинетических закономерностей процесса, а также инструментального физико-химического анализа получаемых продуктов реакций, станет возможным разработать упрощенную схему процесса, учитывающую все основные направления протекающих в системе реакций, и соответствующую математическую модель, которая с достаточной степенью точности описывала бы экспериментальные данные.

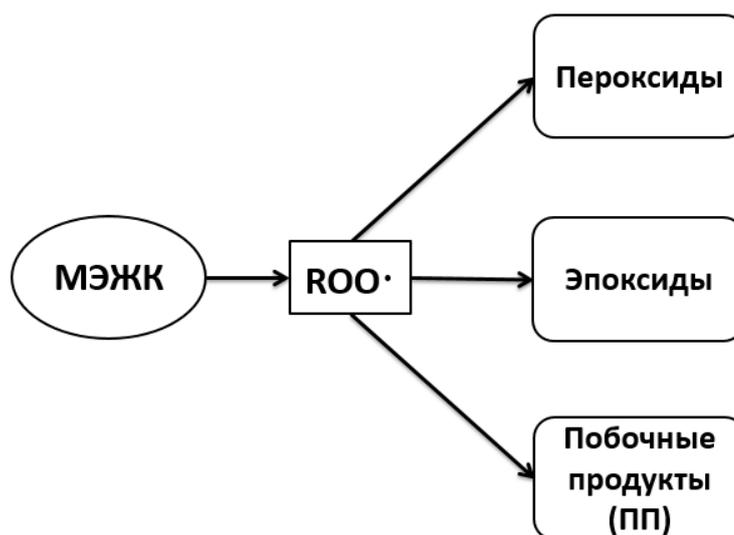
3.1. Предварительные исследования

В литературном обзоре было показано, что основным продуктом первичного аэробного окисления жиров и их производных являются достаточно стабильные перекисные радикалы и различные перекисные соединения, в частности, гидропероксиды, которые, в свою очередь, обуславливают широкий спектр последовательно образующихся вторичных продуктов, среди которых важное место занимают эпоксицированные МЭЖК. Для упрощения обсуждения работы, будем называть все образующиеся пероксиды и гидропероксиды одним словом – «пероксиды», а эпоксицированные производные МЭЖК – «эпоксиды». Следует учитывать также тот факт, что МЭЖК различных растительных масел являются смесью эфиров насыщенных, моно- и полиненасыщенных жирных

кислот в различных соотношениях (см. таблицу 2.1). В зависимости от количества двойных связей в углеводородной цепочке, исходные эфиры значительно различаются по своей реакционной способности [3-4].

Таким образом, учитывая сложную палитру превращений, объединённых под общим названием «окисление МЭЖК растительных масел», на первом этапе исследования процесса в качестве «реперных точек» мы выбрали изменение содержания основных компонентов в реакциях окисления упомянутых эфиров, которые достаточно легко идентифицировать и анализировать. В эту выборку входят: исходные МЭЖК, их перекисные производные (в основном гидропероксиды) и образующиеся эфиры с эпоксидными группами. Остальные продукты, образующиеся, как правило, из первичных продуктов в последующих процессах и представляющие различные классы органических соединений, условно назовем «побочными продуктами» (ПП). Их количество в настоящей работе рассчитывали как разницу между исходным содержанием МЭЖК (100% масс.) и суммой непрореагировавших эфиров, образовавшихся эпоксидированных производных МЭЖК и пероксидных соединений. Полученная разница отражает общее количество пока не идентифицированных продуктов (ПП).

Массовые концентрации упомянутых компонентов сравнимы между собой, но их соотношение изменяется в процессе реакции, что особенно заметно при высоких значениях конверсии МЭЖК – более 60%. Первоначальную схему процесса можно представить в простейшем виде:



Типичное изменение массовых концентраций исходных МЭЖК и образующихся продуктов во время аэробного окисления изображено на рисунках 3.1 (А) и 3.1 (Б), где приведены кинетические кривые процесса окисления смесей МЭЖК оливкового и подсолнечного масел, существенно различающихся по соотношению метиловых эфиров олеиновой и линолевой кислот (см. таблицу 2.1).

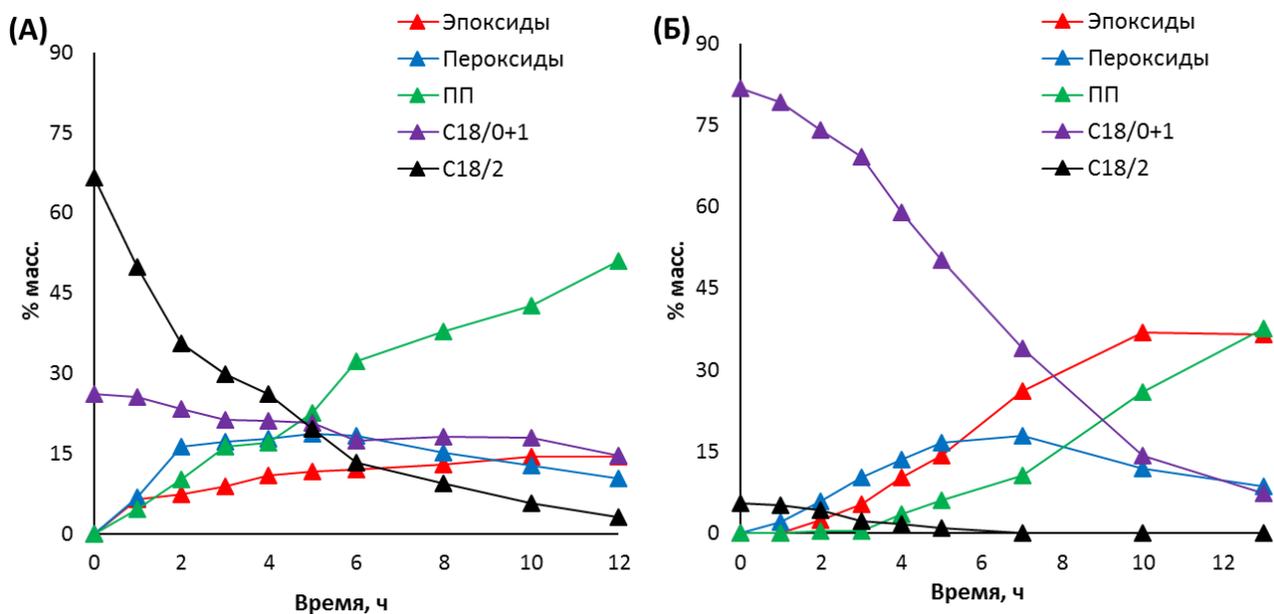


Рисунок 3.1 – Изменение концентраций исходных метиловых эфиров олеиновой и линолевой кислот, и продуктов реакций при окислении МЭЖК: (А) подсолнечного масла и (Б) оливкового масла при 110°C и скорости подачи воздуха 20 мл/с

То есть для МЭЖК оливкового и подсолнечного масел очевидна принципиальная разница по содержанию моно- и диненасыщенных соединений в составе, что практически охватывает весь диапазон изменения исходных концентраций эфиров олеиновой и линолевой кислот для используемых смесей МЭЖК, где эти вещества являются основными компонентами. В конечном итоге подобные различия в составе выражаются в противоположности получаемых кинетических закономерностей.

Уже простой визуальный анализ кинетических кривых, приведенных на рисунках 3.1 (А) и 3.1 (Б) показывает, что в зависимости от вида используемого сырья соотношение скоростей образования и последующего расходования эпоксидов и пероксидов может быть различным. Этот же вывод относится и к образованию ПП. Например, при окислении МЭЖК оливкового масла четко прослеживается наличие индукционного периода в образовании ПП, что свидетельствует о последовательном его образовании из первичных продуктов окисления. Однако, те же данные, полученные при окислении МЭЖК подсолнечного масла, скорее свидетельствуют об образовании ПП по маршруту, параллельному образованию эпоксидов и перекисных соединений. Следует также отметить, что рост содержания эпоксидированных МЭЖК идет параллельно накоплению перекисных соединений, а интенсивное образование ПП наблюдается параллельно с распадом пероксидов.

Окисление реакционной массы до глубоких конверсий МЭЖК (более 95%) приводит к практически полному исчерпанию в системе пероксидных и эпоксидных соединений, как это показано на рисунке 3.2 для МЭЖК оливкового масла.

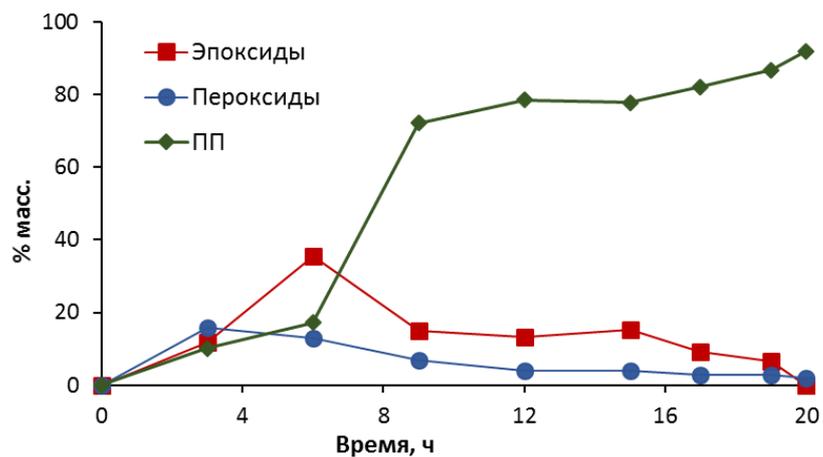


Рисунок 3.2 – Изменение концентраций продуктов при окислении МЭЖК оливкового масла при 120°C и скорости подачи воздуха 30 мл/с

3.2. Окисление метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха в присутствии комплекса молибденила

Накопление значительных количеств гидропероксидов в системе при низких и средних конверсиях МЭЖК (рисунки 3.1 (А)-(Б)) дает теоретическую возможность направленного эпоксицирования ими двойных связей исходных эфиров жирных кислот. С этой целью исследовали влияние добавок типичного катализатора гидроперекисного эпоксицирования – комплекса молибденила [151-153] – на процессы окисления МЭЖК подсолнечного и оливкового масел.

3.2.1. Влияние молибденового катализатора

В качестве субстрата эпоксицирования первоначально выбрали МЭЖК подсолнечного масла, ввиду содержания оптимального (с точки зрения конечных продуктов в виде эпоксицированных МЭЖК) количества двойных углерод-углеродных связей. Катализатором гидроперекисного эпоксицирования выбрали концентрированный раствор пропандиолата молибденила (см. раздел 2.3).

Анализ эффективности молибденового катализатора произвели с помощью кривых изменения концентраций основных продуктов окисления МЭЖК подсолнечного масла кислородом воздуха при 110°C, расходе воздуха 20 мл/с и при концентрациях пропиленгликолята молибденила, различающихся более, чем в 35 раз (0,033 и 1,2 мг-ат Мо/л соответственно). Сравнение полученных кривых изменения концентраций пероксидов, эпоксидов и ПП представлено на рисунках 3.3 (А)-(В).

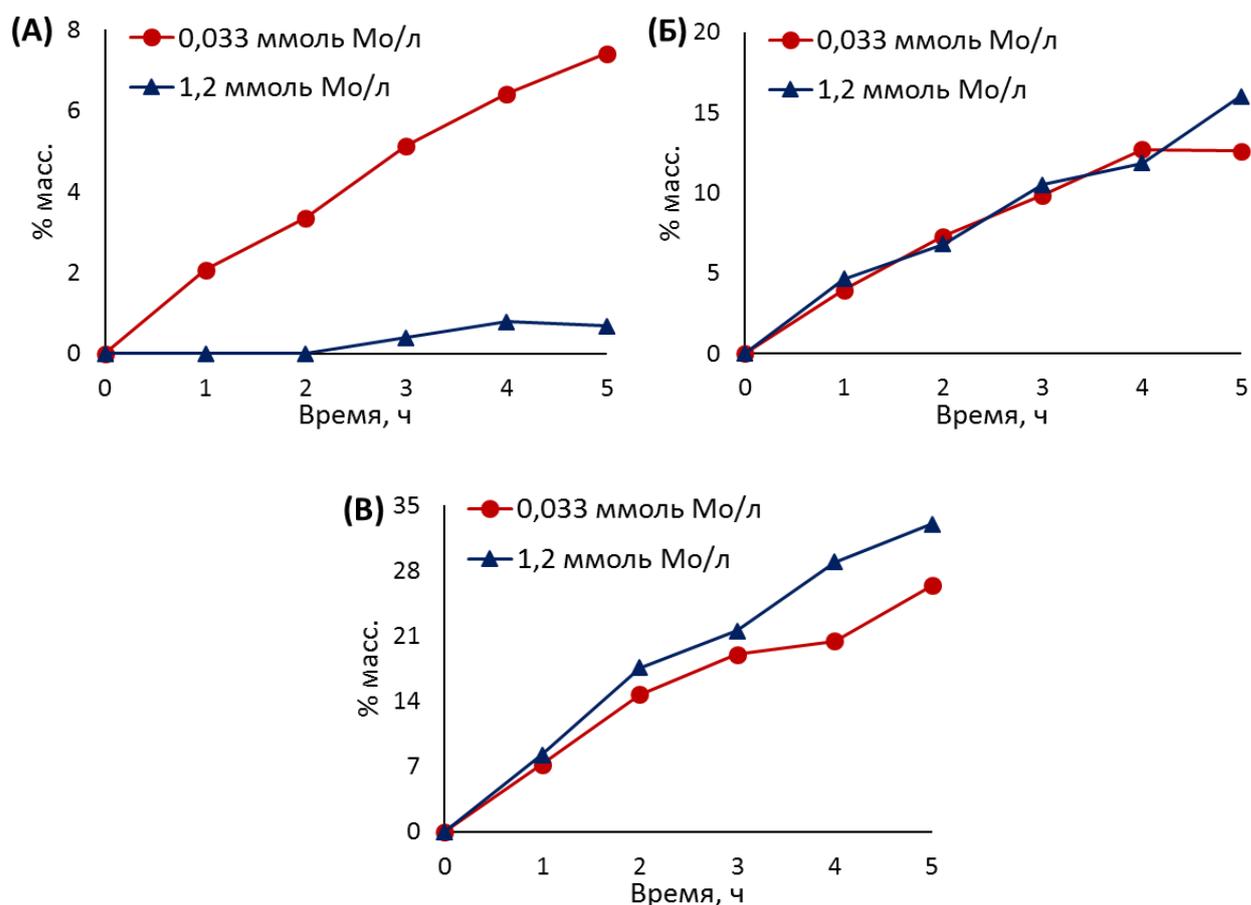


Рисунок 3.3 – Изменение концентрации (А) пероксидов, (Б) эпоксицированных МЭЖК и (В) побочных продуктов в ходе аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла при 110°C, расходе воздуха 20 мл/с и в присутствии пропандиолата молибдена в различных концентрациях

Проведенное тестирование молибденового катализатора показало, что увеличение его концентрации приводит к интенсивному расходованию пероксидов (рисунок 3.3 (А)) и к эквивалентному увеличению количества ПП (рисунок 3.3 (В)), тогда как выход эпоксидных соединений остается без изменения (рисунок 3.3 (Б)). Потеря активности молибденового катализатора в реакции гидропероксидного эпоксицирования требовала своего объяснения. Поэтому мы подробнее изучили влияние катализатора на характер расходования исходных эфиров и реакций образования продуктов в серии опытов по аэробному окислению МЭЖК подсолнечного масла при температуре 110°C, расходе воздуха 20 мл/с и при введении в реакционную среду раствора пропиленгликолята молибдена в интервале концентраций

0,033-1,2 мг-ат Мо/л. Кривые изменения концентраций реагентов и продуктов во времени приведены на рисунке 3.4.

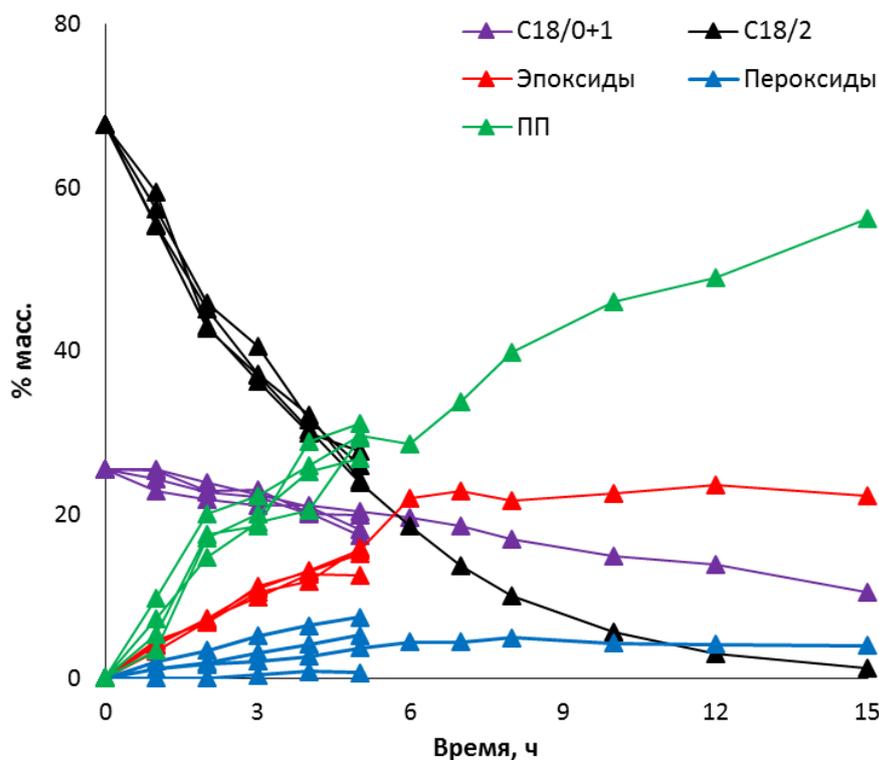


Рисунок 3.4 – Изменение концентраций исходных метиловых эфиров олеиновой и линолевой кислот, и продуктов реакций в ходе аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла при 110°C, расходе воздуха 20 мл/с, в присутствии пропандиолата молибденила в количествах 0,033; 0,165; 0,5 и 1,2 мг-ат Мо/литр

На рисунке 3.4 четко видно практически полное совпадение экспериментальных данных (в пределах погрешности определения концентраций) по изменению концентраций метилового эфира линолевой и олеиновой кислот с кинетическими кривыми их расходования в отсутствие катализатора (рисунок 3.1 (А)). Этот факт указывает на то, что катализатор не принимает участия в стадии образования первичных продуктов реакции. Другими словами – скорость расходования эфиров олеиновой и линолевой кислот не зависит от присутствия молибденового катализатора. Тот же вывод можно сделать и в отношении скорости накопления эпоксидных соединений при малых конверсиях МЭЖК. Скорость образования эпоксидов при конверсии

исходных эфиров менее 50% практически не зависит от присутствия катализатора в реакционной системе, в то время как скорость накопления гидропероксидов резко падает уже в присутствии минимальной концентрации катализатора, вызывая соответствующий рост образования ПП. Более подробно эти процессы представлены на рисунке 3.5.

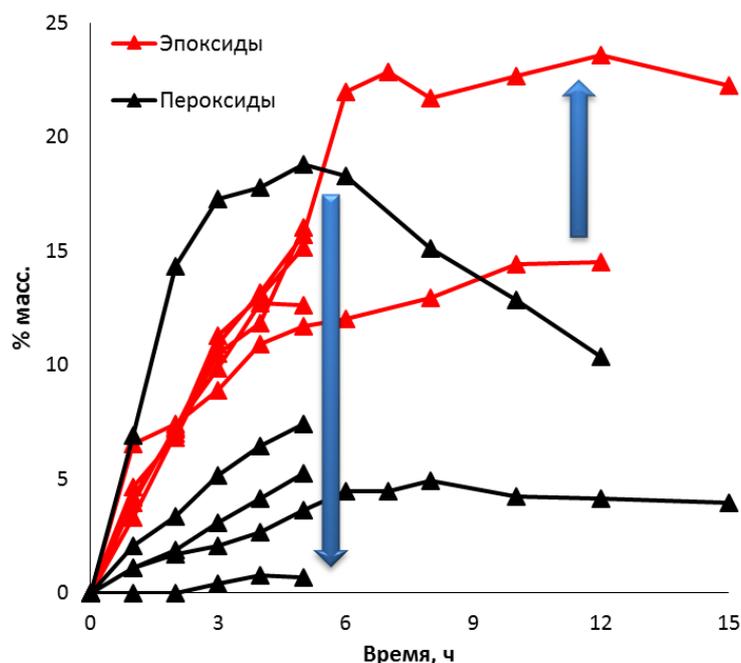


Рисунок 3.5 – Изменение концентраций пероксидов и эпоксидов при концентрации пропандиолата молибдена в системе от 0 до 1,2 мг-ат Мо/литр в процессе аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла при 110°С и расходе воздуха 20 мл/с (стрелками показана тенденция изменения концентраций пероксидов и эпоксидов при увеличении количества молибденового катализатора)

На рисунке 3.5 стрелками показана тенденция уменьшения скорости накопления пероксидов и рост скорости образования эпоксидов по мере увеличения концентрации пропандиолата молибдена. Это свидетельствует о том, что используемый катализатор гидропероксидного эпоксидирования действительно проявляет активность при аэробном окислении МЭЖК, используя часть перекисных соединений для эпоксидирования ненасыщенных жирных кислот. Следует подчеркнуть, что для реакции эпоксидирования

используется лишь часть перекисных соединений, поскольку массовый процент израсходованных пероксидов значительно меньше, чем массовый прирост эпоксицированных производных МЭЖК, хотя молекулярные веса их практически совпадают (отличие в 0,5% относительных). Другая, примерно равная, часть пероксидов непосредственно превращается в ПП.

Таким образом, можно сделать заключение, что в данном случае классическое эпоксицирование олефинов органическими гидропероксидами (по механизмам Шелдона, Шарплесса или Мимона [151-153]) протекает либо с низкой селективностью, либо в реакционной массе находятся различные пероксидные структуры, и лишь часть из них может вступать в молибден катализируемую реакцию гидроперекисного эпоксицирования.

Смесь МЭЖК подсолнечного масла, реакционная способность которой была рассмотрена выше, содержит сравнительно большое количество эфиров диненасыщенной линолевой кислоты. Как следует из литературного обзора, реакционная способность пероксидных радикалов и гидропероксидов эфиров олеиновой и линолевой кислот в значительной степени различается. В связи с этим представляет интерес проследить влияние соотношения эфиров моно- и полиненасыщенных жирных кислот на процесс образования эпоксицированных производных. Для этой цели мы провели сравнительный анализ закономерностей окисления МЭЖК оливкового масла, содержащих в основном эфиры олеиновой кислоты.

Как было отмечено ранее, для систем, состоящих преимущественно из мононенасыщенных соединений, наблюдаются практически те же самые закономерности аэробного окисления, как и в случае МЭЖК со значительным содержанием эфиров полиненасыщенных ЖК. На рисунке 3.1 (Б) были представлены экспериментальные данные по изменению концентраций исходных эфиров, пероксидных и эпоксидных соединений, а также ПП в случае некаталитического окисления МЭЖК оливкового масла. В этом случае максимальная концентрация пероксидов примерно совпадает с их максимальной концентрацией при окислении МЭЖК подсолнечного масла (рисунок 3.1 (А)).

Следовало бы ожидать, что при введении в реакционную систему молибденового катализатора мы получим тот же эффект, который наблюдали на примере каталитического окисления МЭЖК подсолнечного масла.

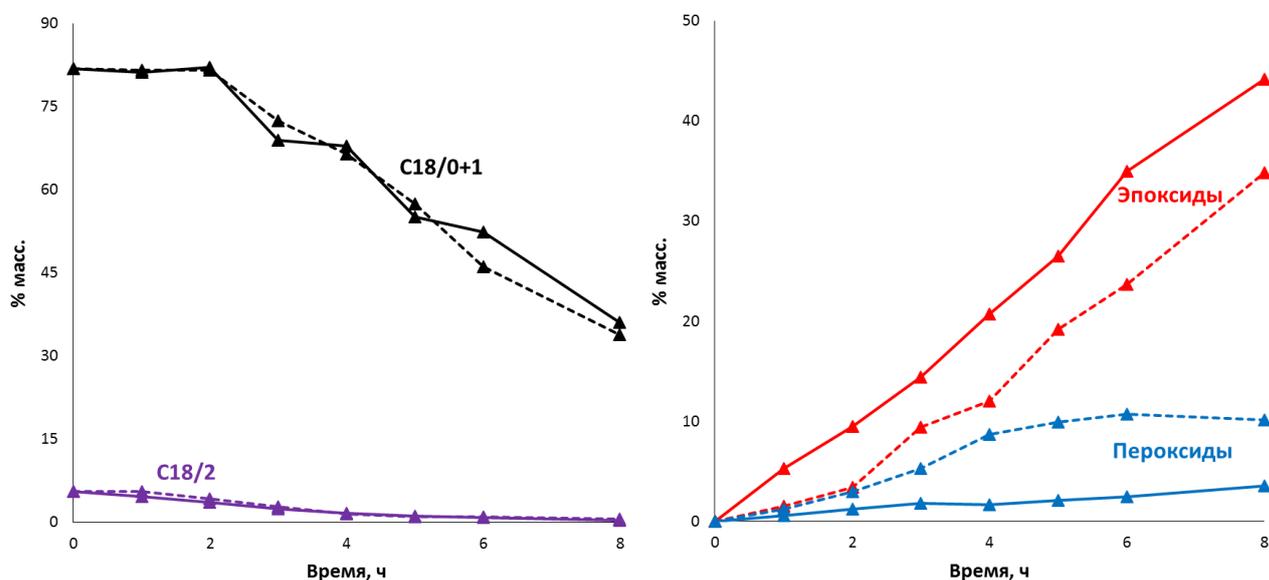


Рисунок 3.6 – Изменение концентраций продуктов аэробного окисления МЭЖК оливкового масла при 110°С и скорости подачи воздуха 20 мл/с (пунктирными линиями показаны кривые, соответствующие некаталитическому процессу; сплошными линиями показаны кривые, соответствующие процессу в присутствии пропандиолата молибдена (0,5 мг-ат Мо/л).

Действительно, при введении катализатора в реакционную среду аэробного окисления МЭЖК оливкового масла, скорость расходования исходных эфиров не изменилась. Однако, наряду с падением концентрации пероксидов, наблюдается более выраженный прирост скорости эпексидирования, тогда как прирост концентрации ПП практически незаметен (рисунок 3.6).

Здесь следует отметить, что в противоположность результатам каталитического окисления МЭЖК подсолнечного масла (состоящих преимущественно из эфиров линолевой кислоты), прирост эпексидных соединений при окислении МЭЖК оливкового масла (преимущественно мононенасыщенной системы) даже несколько превышает убыль пероксидов, что

может указывать, тем самым, на возможность протекания молибденкатализируемого гидропероксидного эпоксидирования. На данном этапе мы говорим о «возможности протекания» такой реакции, поскольку в реакционной смеси не обнаружили сопутствующего продукта, образующегося путем превращения гидропероксида в соответствующий спирт:



3.2.2. Селективность образования эпоксидных соединений

Выявленный эффект молибденсодержащего катализатора дает возможность получить более высокий выход эпоксидированных продуктов окисления МЭЖК растительных масел, который, как было указано ранее, зависит от соотношения эфиров олеиновой и линолевой кислот, то есть моно- и диненасыщенных веществ в исходной смеси.

Действительно, серия экспериментов по аэробному окислению МЭЖК растительных масел и их смесей с различным жирнокислотным составом показала, что доля образующихся эпоксидных соединений увеличивается с ростом соотношения эфиров олеиновой и линолевой кислот в исходном сырье (рисунок 3.7).

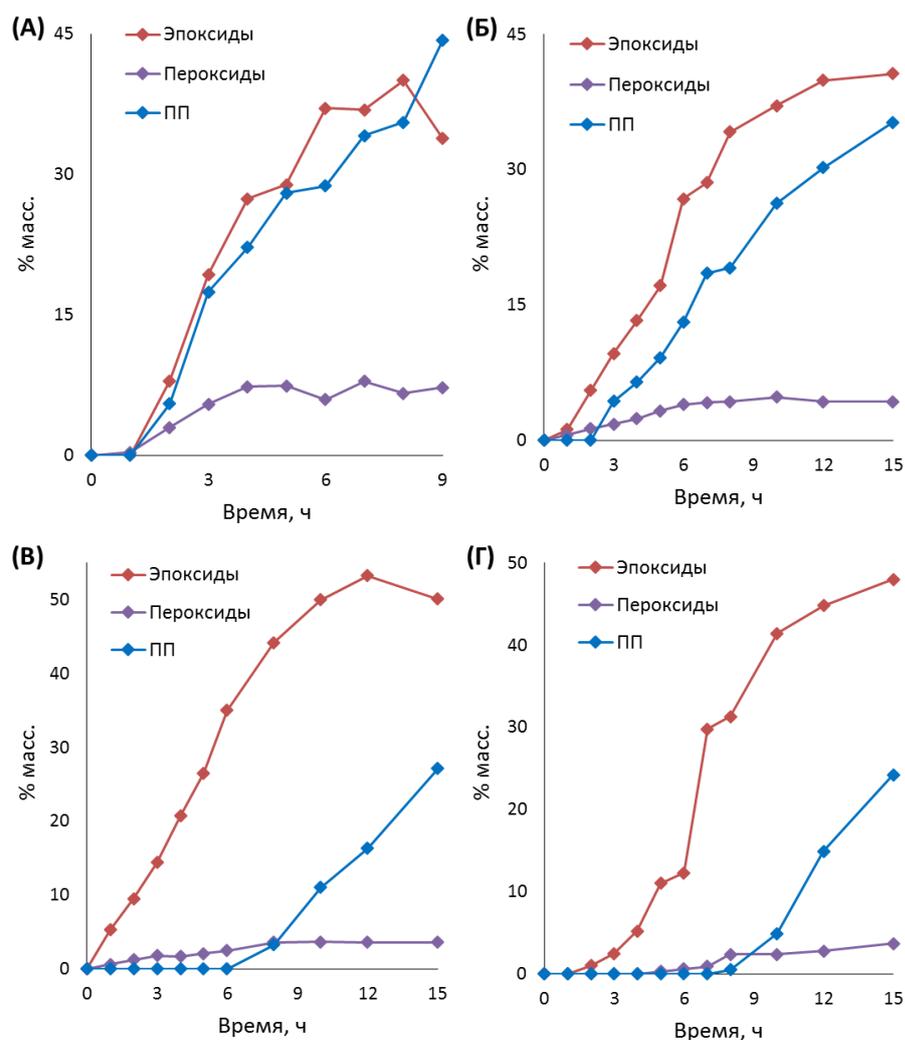


Рисунок 3.7 – Изменение концентраций продуктов аэробного окисления МЭЖК (А) смеси подсолнечного и рапсового масел, (Б) рапсового масла, (В) оливкового масла, (Г) пальмового олеина в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с

Стоит отметить, что подобная закономерность проявляется как для некаталитического окисления, так и для процесса в присутствии пропандиолата молибденила. Расчеты по данным приведенных зависимостей показывают, что с ростом доли эфиров мононенасыщенных жирных кислот в исходной смеси селективность образования эпоксидов увеличивается вплоть до 85% при 50%-й конверсии ненасыщенных соединений (рисунок 3.8).

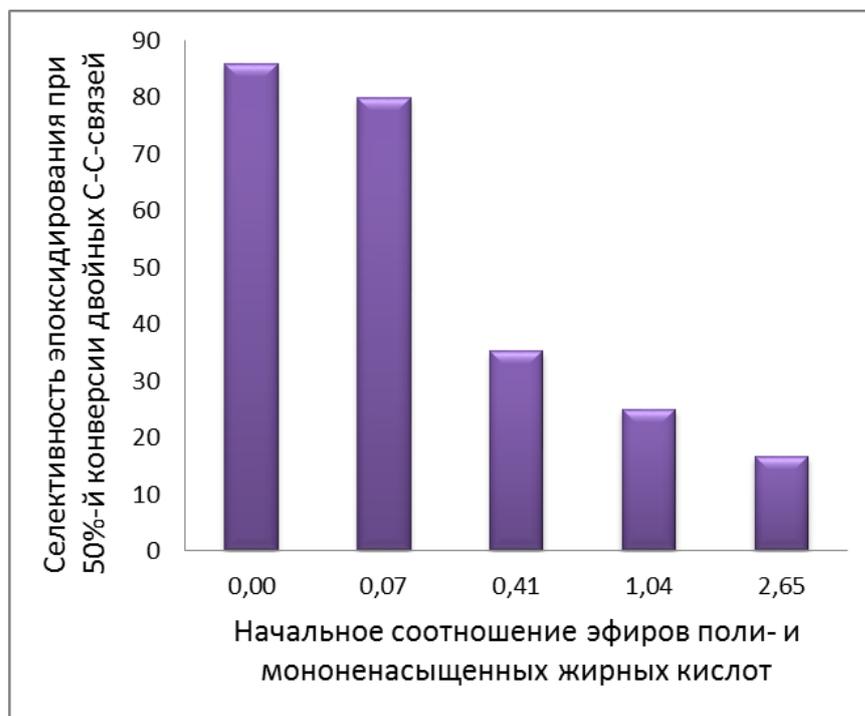
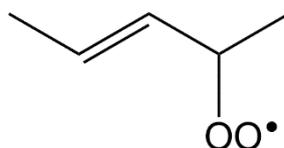
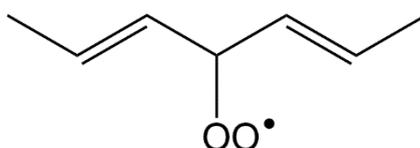


Рисунок 3.8 – Зависимость селективности эпексидирования от соотношения поли-/мононенасыщенных соединений в исходном сырье

Полученные результаты показывают, что доля эпексидов, образующихся путем гидроперекисного эпексидирования при катализе молибденсодержащим комплексом достаточно мала. В основном, образование эпексидов идет путем преобразований перексо-радикалов. По-видимому, перексо-радикалы, образующиеся из эфиров мононенасыщенной олеиновой кислоты,



обладают большей реакционной способностью в реакции эпексидирования двойных углерод-углеродных-связей, в отличие от бис-аллильных перекисных радикалов,



образующихся из эфиров ди- и полиненасыщенных жирных кислот, к которым относятся линолевая и линоленовая кислоты. *Бис*-аллильные пероксо-радикалы, судя по всему, в значительной степени подвержены процессам деструкции и/или сшивки.

3.3. Идентификация продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха

На первом этапе исследования аэробного окисления МЭЖК растительных масел мы установили, что основные пути начальных превращений исходных эфиров сводятся к образованию пероксидных соединений, включая гидроперекиси, эпоксидных соединений, образующихся, по-видимому, непосредственно из исходных эфиров через образование перекисных радикалов, и так называемых побочных продуктов. Присутствие в реакционной массе катализатора гидропероксидного эпоксидирования эффективно лишь при относительно высоком содержании эфиров мононенасыщенных жирных кислот.

В зависимости от соотношения эфиров олеиновой и линолевой кислот в исходном сырье, изменяется скорость образования побочных продуктов, которые, в частности, являются продуктами превращений пероксидов и эпоксидов. В случае высокого содержания эфиров линолевой кислоты, побочные продукты образуются, по-видимому, в ходе реакций, протекающих параллельно реакциям образования пероксидов и эпоксидов.

При высоких конверсиях исходных масел происходит последовательное превращение эпоксидных и пероксидных соединений в ПП. По-видимому, побочные продукты, которые образуются в начале и в конце окисления должны различаться.

Для выявления всех направлений протекания процесса, на следующем этапе исследования необходимо выявить основные типы соединений, образующихся в последовательных и параллельных реакциях в ходе процесса окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха, то есть природу так называемых «побочных продуктов».

3.3.1. Идентификация соединений с гидроксильными группами

Ранее мы говорили о «возможности протекания» каталитического гидропероксидного эпоксидирования, поскольку основного сопутствующего

продукта этой реакции – спирта из соответствующего гидропероксида – мы не обнаружили.

С другой стороны, одна из общепринятых гипотез образования эпоксидов при окислении ненасыщенных соединений основана на предположении о том, что после реакции взаимодействия $\text{ROO}\cdot$ с двойной связью ненасыщенного субстрата должен образоваться $\text{RO}\cdot$ радикал, который, отрывая атом водорода от углеводородной цепочки другой молекулы, образует соответствующий спирт и продолжает, тем самым, радикально-цепной процесс. В случае реализации этой схемы должно образоваться эквимольное количество эпоксидных и гидроксильных производных. Последние, в этом случае, должны составлять часть так называемых побочных продуктов. Однако, исходя из результатов окисления МЭЖК оливкового масла и пальмового олеина (рисунки 3.7 (В), (Г)), то есть сырья, состоящего преимущественно из мононенасыщенных компонентов, при относительно малой конверсии исходных эфиров (менее 30-40 %) образование эпоксидов приближается к количественному. Таким образом, для подобных систем не подтверждается предположение о том, что в случаях гидропероксидного и радикального механизмов эпоксидирования образуются одинаковые продукты, сопутствующие эпоксидам, – гидроксильные производные МЭЖК.

Для случая эфиров мононенасыщенных жирных кислот можно предположить перегруппировку алкокси-радикала в эпоксиаллильный радикал, как это было показано в работе [103], что в совокупности приводит к образованию двух молекул эпоксидированных МЭЖК путем последовательных реакций атаки пероксо-радикалом двойной связи другой молекулы МЭЖК и последующей циклизации образующегося $\text{RO}\cdot$ радикала. Поэтому целесообразно вести поиск гидроксильных производных МЭЖК только для систем со значительным содержанием ди- и полиненасыщенных компонентов. Однако, образование соединений с $-\text{OH}$ группами в радикальных процессах может протекать не только в рамках реакции эпоксидирования, поэтому контроль

появления подобных соединений провели для оксидатов различных смесей МЭЖК.

По ^1H ЯМР-спектрам МЭЖК после аэробного окисления (рисунки 3.9-3.11) сложно идентифицировать протон гидрокси-группы, поскольку область его определения лежит в пределах 0,5-3,0 ppm, где также есть сигналы протонов жирнокислотных цепей, которые присутствуют в молекулах исходных МЭЖК (рисунок 3.9), а также протонов при эпоксидном цикле (2,9 ppm) и протонов метиленовой группы при эпоксидном цикле (1,5 ppm). Более удобным инструментом для поиска функциональных групп органических соединений в нашем случае является ИК-спектроскопия. На ИК-спектрах¹ окисленных МЭЖК в сравнении со спектром исходного сырья наблюдается очень слабый прирост сигнала в области 3200-3600 cm^{-1} , относящейся к гидрокси-группам различных органических соединений [155] (рисунки 3.12-3.13). Такой сигнал, скорей всего, относится не к гидрокси-группам спиртов, а к гидрокси-группам различных изомерных гидропероксидов – первичных продуктов аэробного окисления МЭЖК. Таким образом, появление так называемых «побочных продуктов» связано не с реакцией эпоксидирования, а с другими процессами, протекающими параллельно эпоксидированию. Причем такая особенность характерна для различных смесей МЭЖК, независимо от их исходного жирнокислотного состава. Поэтому, для исследуемой системы логично предположить образование продуктов распада или уплотнения с участием различных радикалов.

¹ Измерения ИК-спектров образцов МЭЖК выполнялись на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

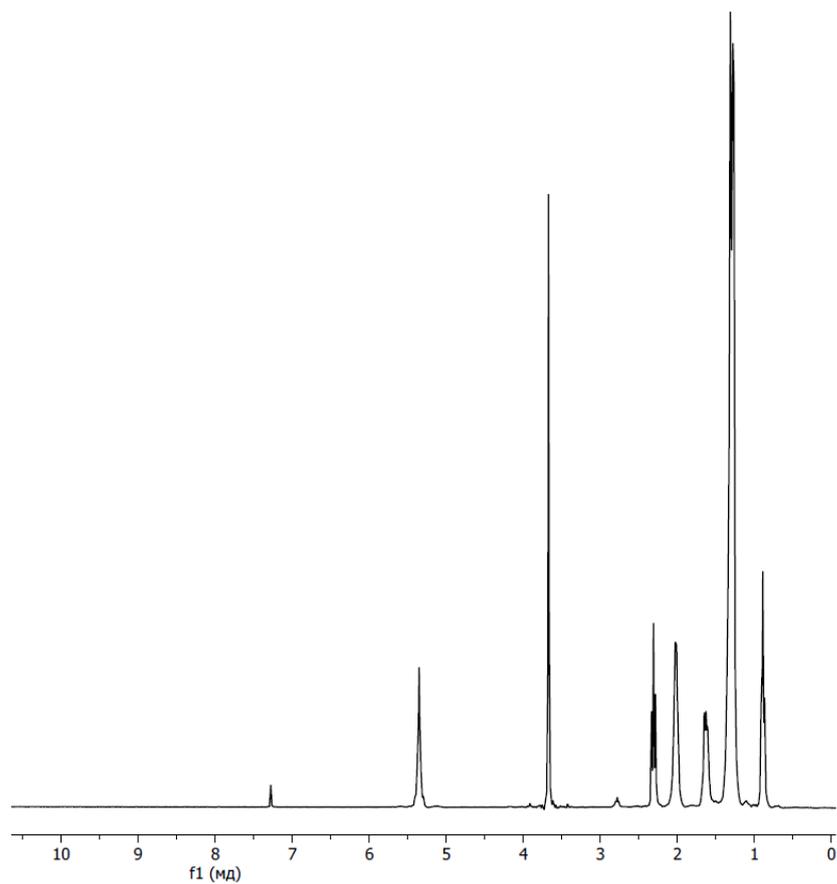


Рисунок 3.9 – ^1H ЯМР-спектр исходной смеси МЭЖК

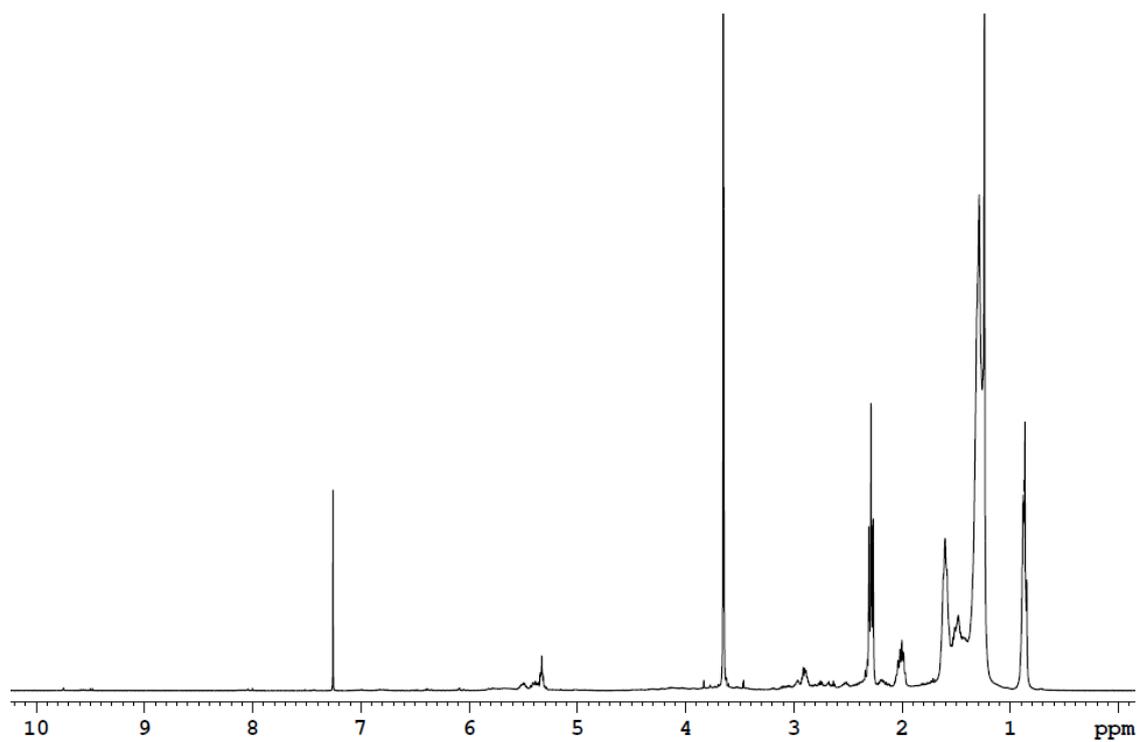


Рисунок 3.10 – ^1H ЯМР-спектр окисленной смеси МЭЖК подсолнечного масла

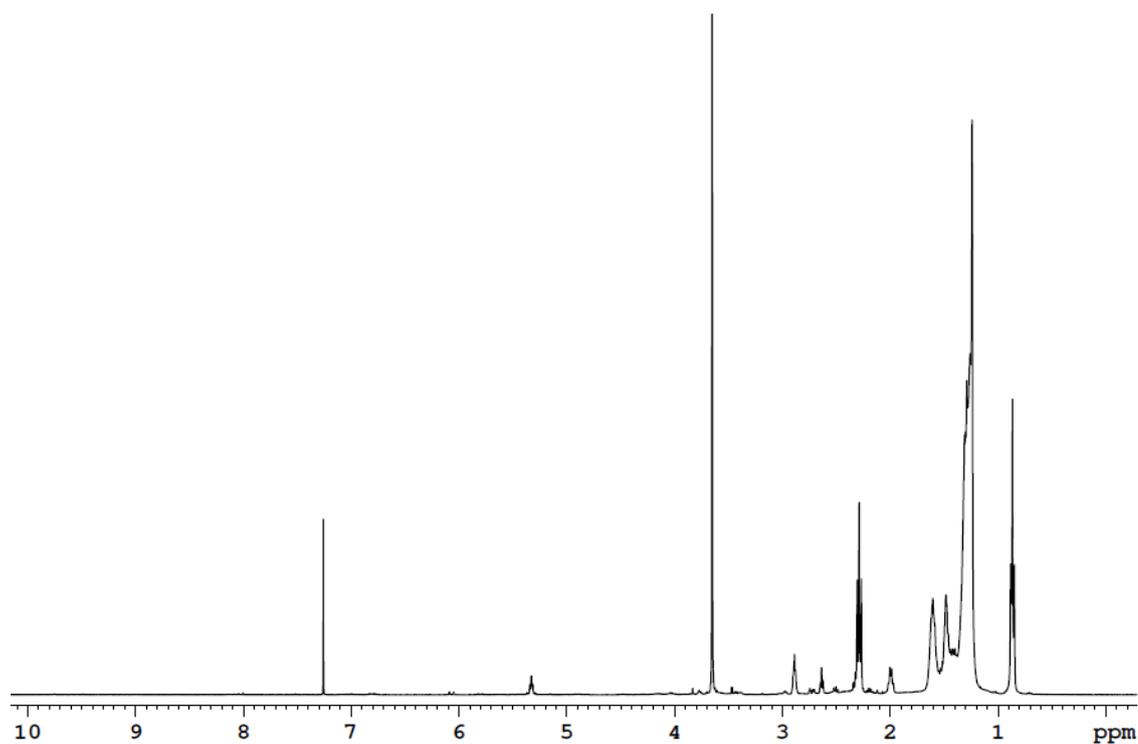


Рисунок 3.11 – ^1H ЯМР-спектр окисленной смеси МЭЖК оливкового масла

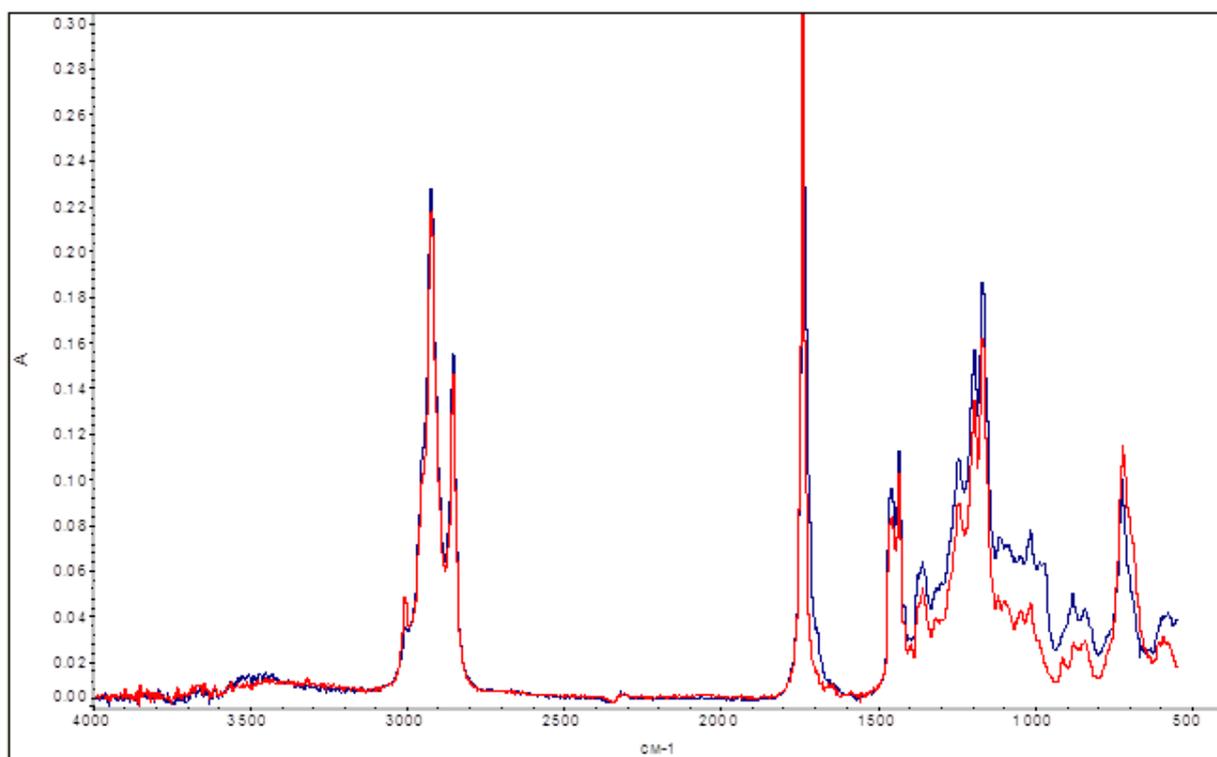


Рисунок 3.12 – ИК-спектры исходной (красная кривая) и окисленной в присутствии пропандиолата молибдена (синяя кривая) смеси МЭЖК подсолнечного масла

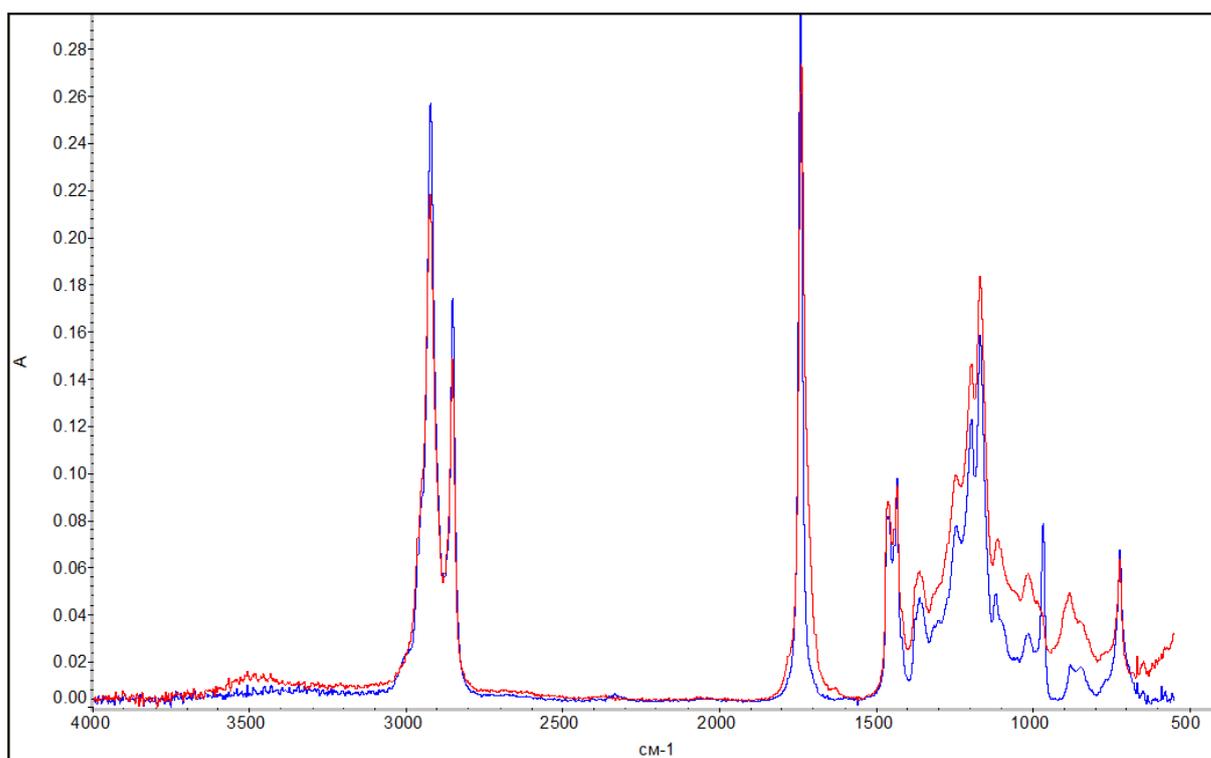


Рисунок 3.13 – ИК-спектры исходной (синяя кривая) и окисленной в присутствии пропандиолата молибденила (красная кривая) смеси МЭЖК пальмового олеина

3.3.2. Идентификация соединений с карбонильными и карбоксильными группами

Результаты потенциометрического титрования кислотного числа образцов реакционной массы спустя различное время окисления согласуются с литературными данными (см. главу 1): в течение аэробного окисления смесей МЭЖК различного состава наблюдается постепенный рост КЧ (рисунок 3.14). В случаях глубоко окисленных МЭЖК кислотное число может достигать чуть более 1 ммоль экв/г смеси. По данным протонной ЯМР-спектроскопии нельзя однозначно судить о наличии в системе карбоновых кислот. Как правило, сигнал протона карбоксильной группы наблюдается в области после 11 ppm.

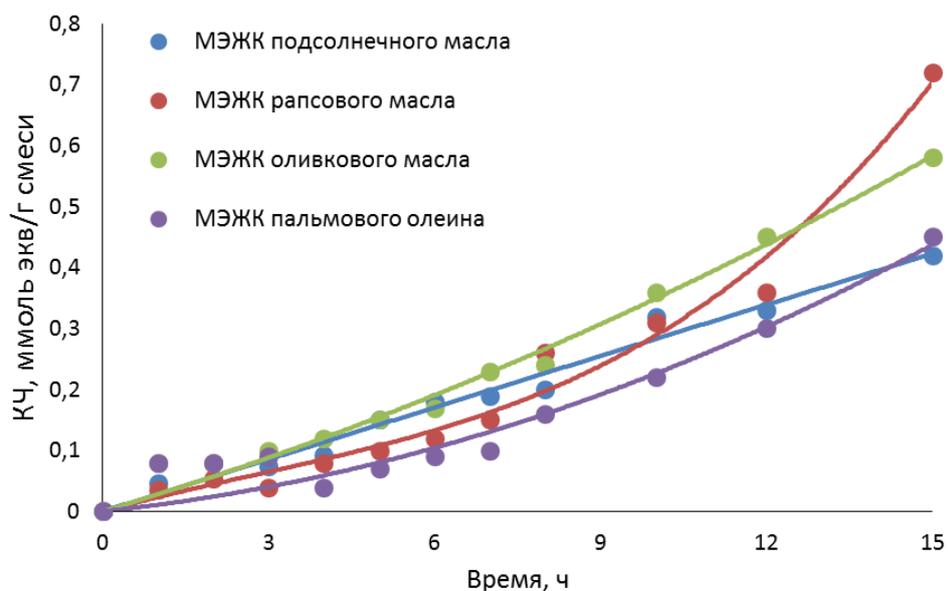


Рисунок 3.14 – Изменение кислотного числа реакционной массы в течение окисления МЭЖК различных масел в присутствии пропандиолата молибдена ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с

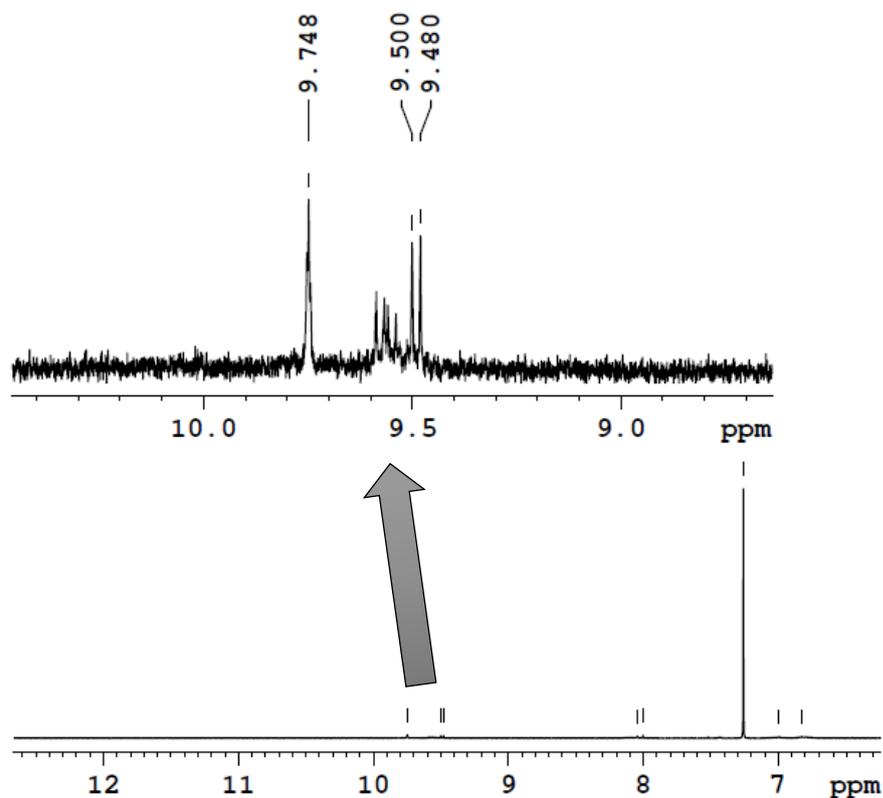


Рисунок 3.15 – Область 7-12 ppm ^1H ЯМР-спектра окисленной смеси МЭЖК подсолнечного масла

Однако, на ПМР-спектрах образцов окисленных МЭЖК наблюдаются лишь слабые сигналы в области 9-10 ppm, которые являются типичными для альдегидных протонов. Для примера, на рисунке 3.15 представлена увеличенная область ПМР-спектра окисленной смеси МЭЖК подсолнечного масла, где четко видно наличие сигналов на 9,48; 9,50 и 9,75 ppm. Идентичные сигналы имеются и на ПМР-спектрах образцов оксидатов МЭЖК других растительных масел.

Присутствие альдегидов подтверждает предположение об образовании некоторых побочных продуктов путем разрыва С-С-связей жирнокислотных цепей. Карбоновые кислоты, вероятно, образуются последовательно через превращения альдегидов. Отсутствие сигналов карбоксильных протонов на ЯМР-спектрах согласуется с литературными данными [155], где сообщается о том, что присутствие в смеси нескольких различных протонов, способных к обмену, вызывает сильное уширение линий, и иногда они становятся недоступными для наблюдений. Кроме того, в исследуемой системе содержание карбоксильных протонов все-таки очень невелико по сравнению с протонами других групп.

Тем не менее, массовая доля побочных продуктов достигает 60% в случае исходного сырья, дающего наименьшую селективность эпоксидирования (МЭЖК подсолнечного и льняного масел), а кислотное число при этом составляет не более 1,1 ммоль экв/г смеси, что в пересчете на карбоновые кислоты с длиной цепи C₆ и C₉, как вероятно образующихся при разрыве углеводородных цепей метил линолеата и метил олеата, или на их смесь в соотношении 1:1 по массе составляет соответственно 12,8; 15,1 и 17,4% масс. При этом содержание альдегидов, основным из которых является гексаналь, по данным ГХМС, как правило, не превышает 3% масс. На рисунке 3.16 представлена хроматограмма оксидата МЭЖК подсолнечного масла, где широкий пик на 11,7 минут относится к продуктам деструкции углеводородных цепочек исходных молекул эфиров жирных кислот, которые в совокупности составляют 1,002 % масс. от всей смеси в данном образце оксидата. Увеличение времени анализа (снижение скорости прохождения смеси через

хроматографическую колонку) позволяет добиться частичного разделения смеси легких продуктов и зафиксировать присутствие некоторых веществ. Необходимо понимать, что полное разделение невозможно ввиду большого разнообразия продуктов деструкции, гомологичности в их структуре и слишком малого их количества в образце оксидата МЭЖК, поэтому можно лишь приблизительно оценить вклад каждого вещества в общую смесь «легких» продуктов. На рисунке 3.17 изображена часть хроматограммы, полученной путем анализа исследуемой смеси при замедленном потоке газа-носителя, и на которой видны пики продуктов деструкции исходных молекул, а в таблице 3.1 приведены вещества, соответствующие каждому пику на хроматограмме с указанием приближенной доли их в общей смеси легких продуктов деструкции, соответствующей пику на 11,7 минут хроматограммы рисунка 3.16.

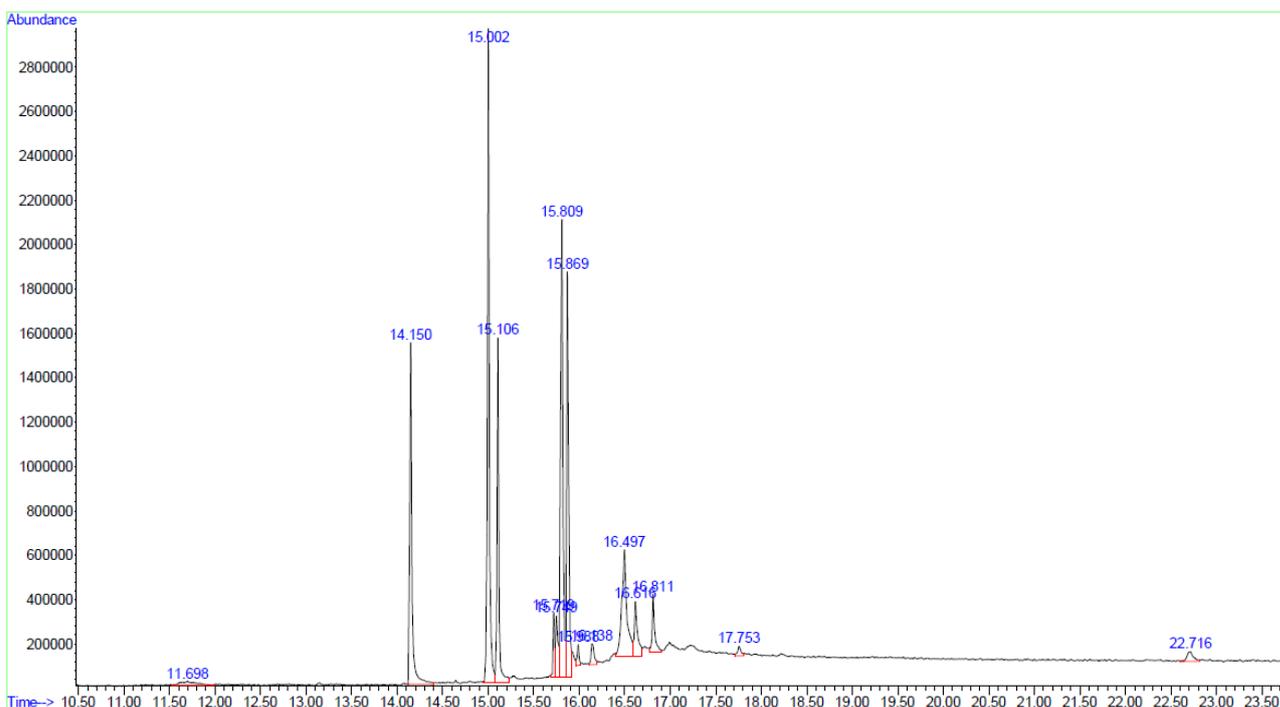


Рисунок 3.16 – Данные ГХ смеси МЭЖК подсолнечного масла, окисленной кислородом воздуха до конверсии непредельных соединений 80%

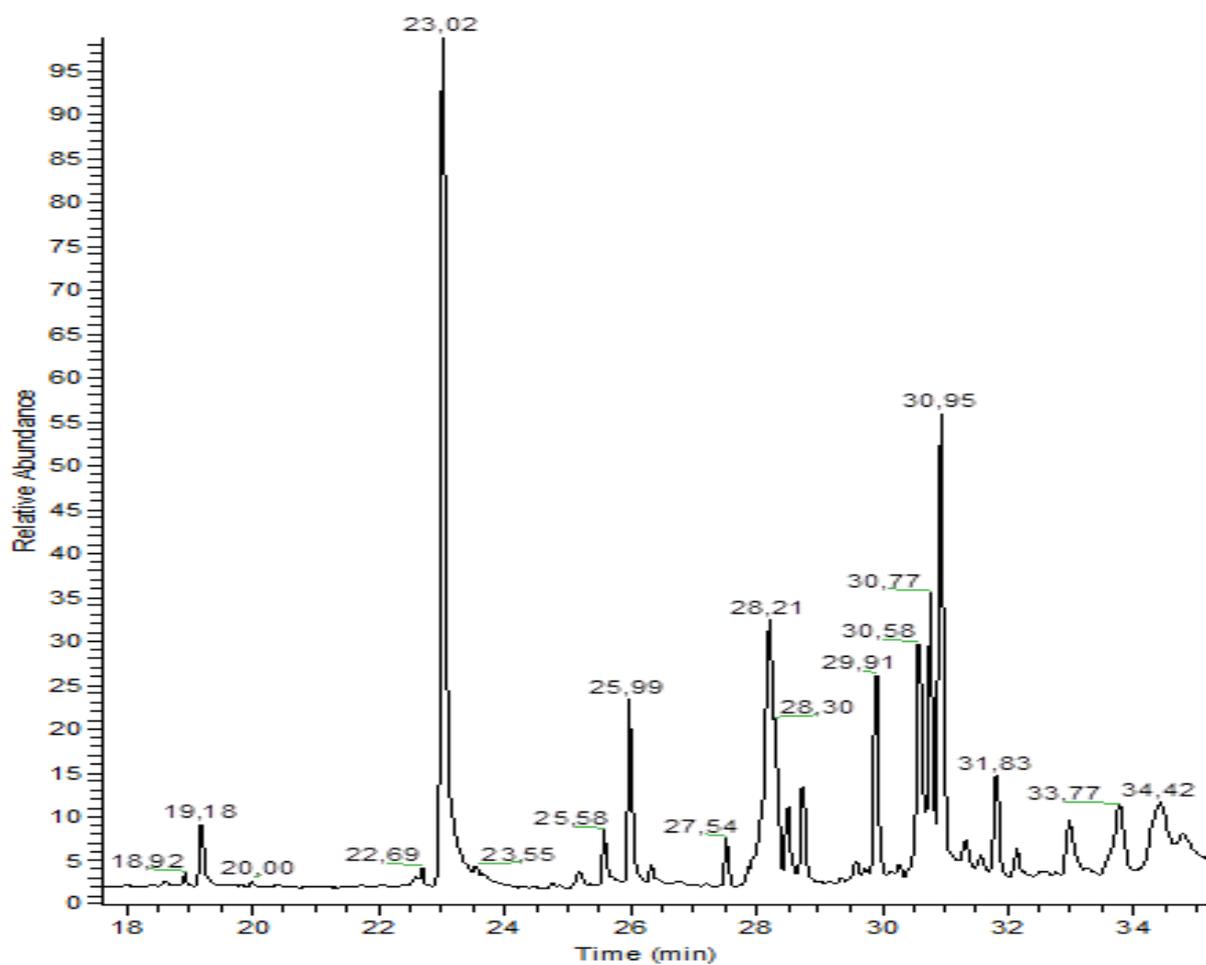
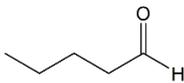
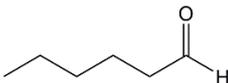
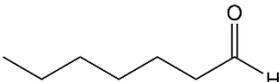
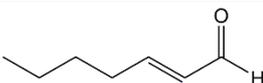
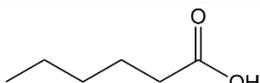
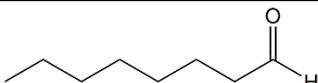
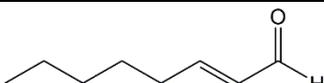
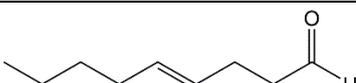
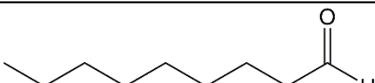
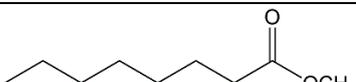
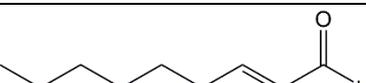
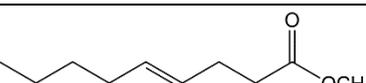
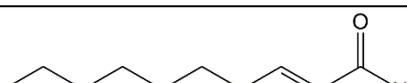


Рисунок 3.17 – Хроматограмма продуктов деструкции, полученных при окислении МЭЖК подсолнечного масла

Таблица 3.1 – Компоненты смеси продуктов окислительной деструкции МЭЖК подсолнечного масла

Соединение	Брутто-формула	Структурная формула	Время выхода, мин	Содержание в смеси продуктов деструкции, % масс.
н-пентаналь	$C_5H_{10}O$		19,18	2,1
н-гексаналь	$C_6H_{12}O$		23,02	30,7
2-гептанон	$C_7H_{14}O$		25,58	1,7
н-гептаналь	$C_7H_{14}O$		25,99	5,0
2-гептеналь	$C_7H_{12}O$		27,54	1,5
н-гексановая кислота	$C_6H_{12}O_2$		28,21	16,1
н-октаналь	$C_8H_{16}O$		28,51	2,3
2-октен-1-аль	$C_8H_{14}O$		29,91	5,3
4-ноненаль	$C_9H_{16}O$		30,58	5,6
н-нонаналь	$C_9H_{18}O$		30,77	4,8
метил октаноат	$C_9H_{18}O_2$		30,95	15,6
2-ноненаль	$C_9H_{16}O$		31,83	3,0
метил 4-ноненоат	$C_{10}H_{18}O_2$		32,97	1,9
2-деценаль	$C_{10}H_{18}O$		34,42	4,2

3.3.3. Идентификация продуктов олигомеризации

Кроме деструкции для систем окисляемых кислородом воздуха липидных субстратов велика вероятность протекания процессов сшивки с образованием каких-либо олигомеров, то есть продуктов с большей молекулярной массой, чем у исходных эфиров жирных кислот. Наиболее эффективным методом определения подобных продуктов является гель-проникающая хроматография. В этом случае колонка заполнена пористым носителем (гелем) с определенным размером пор. Чем выше молекулярная масса вещества, тем быстрее оно проходит через колонку, совсем не проникая в поры носителя или проникая только в наиболее крупные, и, наоборот, чем легче молекула, тем дольше она будет задерживаться при анализе, проходя через каждую пору на пути. На рисунках 3.18 и 3.19 изображены соответственно исходная смесь МЭЖК подсолнечного масла и окисленная до 85%-й конверсии эфиров ненасыщенных жирных кислот смесь МЭЖК подсолнечного масла. Доля побочных продуктов в оксидате составляет около 47% масс., среди которых, как следует из рисунков 3.18-3.19, отсутствуют соединения, образованные в ходе реакций олигомеризации исходных эфиров жирных кислот. Наложение ГПХ-хроматограмм, полученных в различные периоды окисления МЭЖК подсолнечного масла кислородом воздуха (рисунок 3.20), позволяет наглядно продемонстрировать отсутствие принципиальной разницы в молекулярном весе исходных метиловых эфиров и продуктов их окисления. Таким образом, основную часть побочных продуктов при окислении МЭЖК составляют не продукты деструкции и уплотнения, а соединения, получаемые в ходе иных процессов. Прежде всего, необходимо понимать, каковы классы органических соединений, образующихся в ходе аэробного окисления МЭЖК.

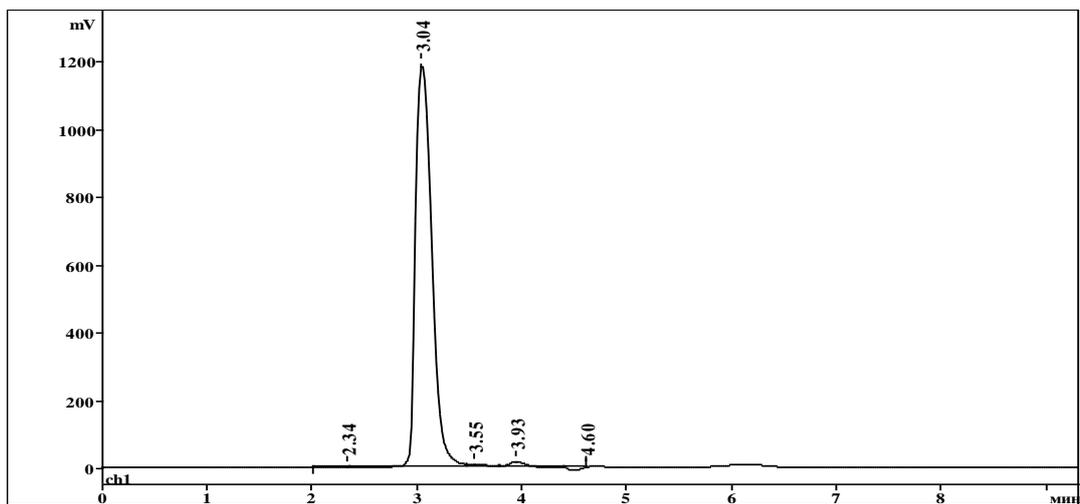


Рисунок 3.18 – ГПХ-хроматограмма исходной смеси МЭЖК подсолнечного масла

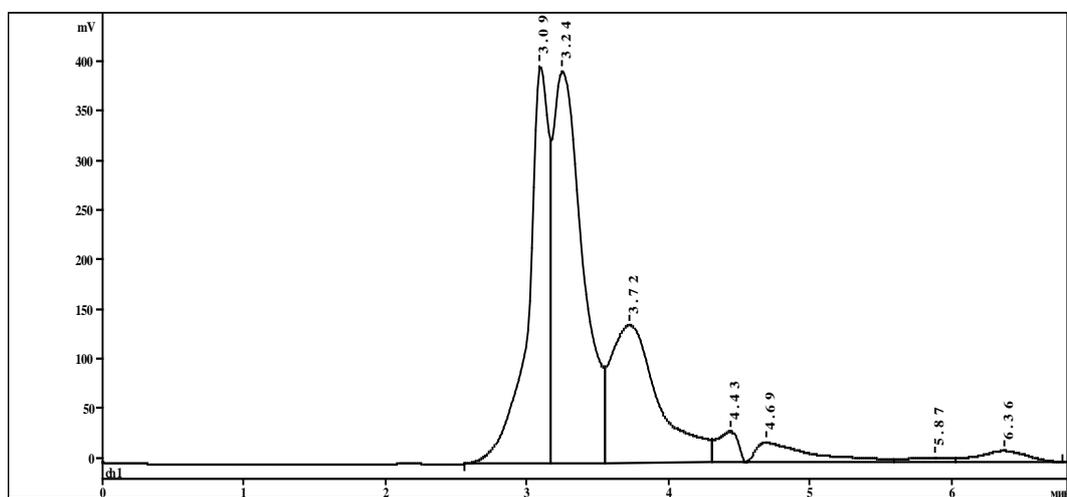


Рисунок 3.19 – ГПХ-хроматограмма окисленной кислородом воздуха смеси МЭЖК подсолнечного масла до 85%-й конверсии ненасыщенных соединений

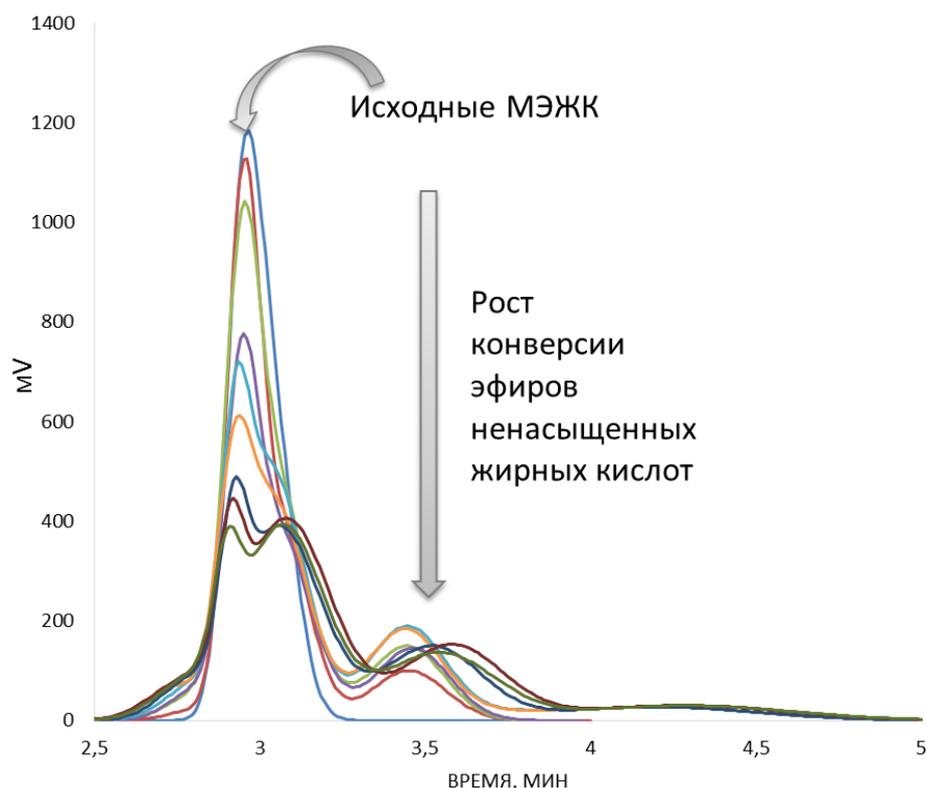


Рисунок 3.20 – Наложение ГПХ-хроматограмм смесей МЭЖК подсолнечного масла, окисленных кислородом воздуха до различной конверсии – от 0 до 85%

3.3.4. Продукты реакции Байера-Виллигера

На представленных ранее ИК-спектрах окисленных МЭЖК подсолнечного масла и пальмового олеина (рисунки 3.12-3.13) необходимо отметить существенное расширение полосы поглощения в области $1765-1645\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы. Такое явление характерно и для других смесей МЭЖК. На рисунке 3.21 показана часть ИК-спектра для исходной и окисленной смеси МЭЖК оливкового масла, где также хорошо видно усиление сигнала группы -CO .

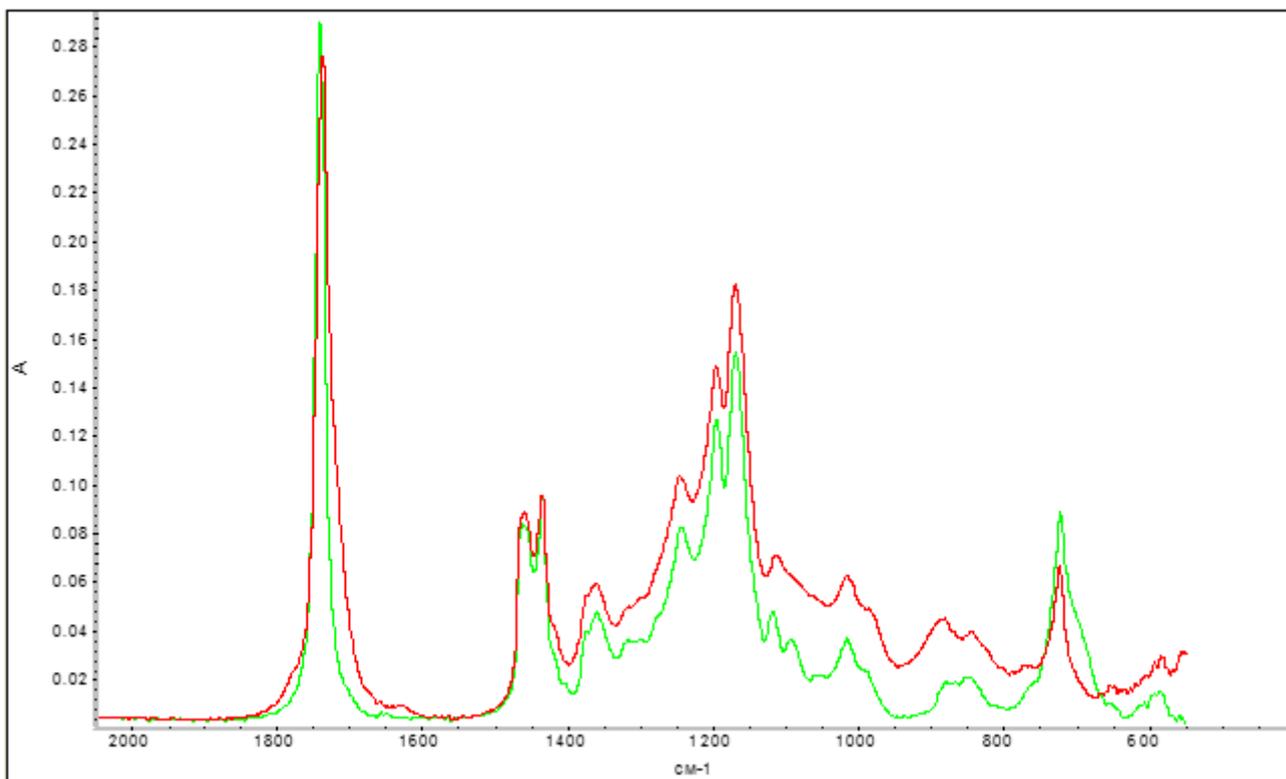


Рисунок 3.21 – ИК-спектры исходной (зеленая кривая) и окисленной в присутствии пропандиолата молибденила (красная кривая) смеси МЭЖК оливкового масла

Предполагая, что все побочные продукты, образующиеся в системе, являются карбонилсодержащими соединениями, необходимо принять во внимание, что концентрации карбоновых кислот недостаточно для того, чтобы свести полный материальный баланс процесса, а альдегиды и кетоны содержатся лишь в ничтожных количествах.

В литературе имеется информация [156], что при автоокислении жиров надкислоты, образующиеся при окислении альдегидов, могут вступать во взаимодействие с кетонами, что приводит к образованию сложных эфиров. Более того, сообщается о протекании такой реакции в ходе жидкофазного окисления различных органических соединений молекулярным кислородом [157]. Реакция носит название реакции Байера-Виллигера. Стоит отметить, что в исследуемой системе реакция может осуществляться только по радикальному пути, в отличие

от традиционного ионного механизма, имеющего место в среде полярного растворителя:

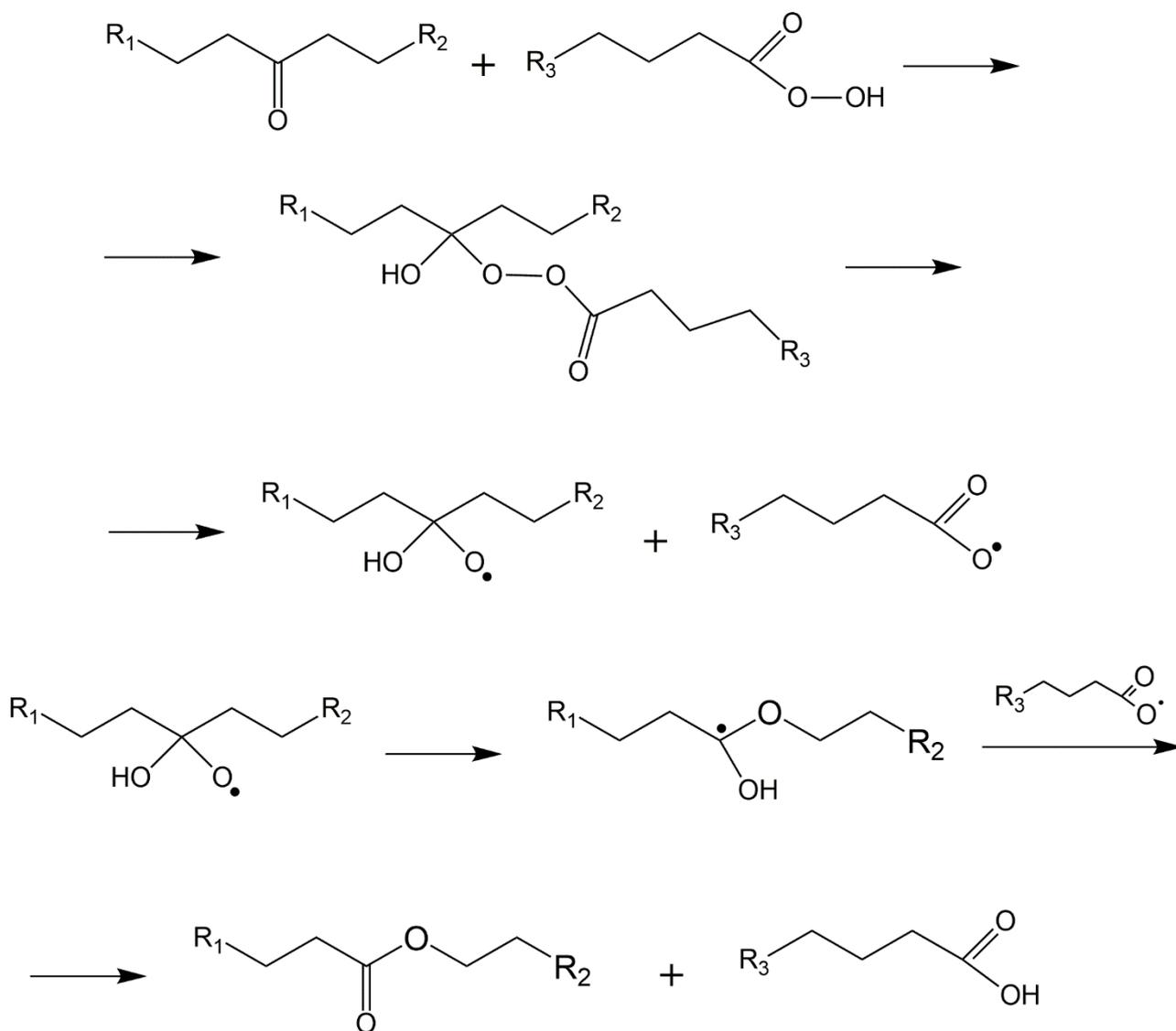


Рисунок 3.22 – Радикальный механизм реакции Байера-Виллигера [156]

С учетом полученных выше закономерностей аэробного окисления МЭЖК различных растительных масел, вышеупомянутое образование сложных эфиров может протекать путем надкислотного воздействия на эпоксидсодержащие соединения напрямую, или через образование промежуточных соединений, поскольку при глубоком окислении в системе можно добиться полного исчерпания эпокси-производных МЭЖК. Сравнение графиков (А) и (Б) рисунка 3.23 наглядно подтверждает приведенные выше соображения о том, что пероксиды и эпоксиды являются интермедиатами при образовании ПП, и с

увеличением температуры и объемной скорости подачи воздуха растет скорость расходования всех промежуточных продуктов в системе. Этот факт оказался особенно очевидным для исходного сырья, состоящего преимущественно из мононенасыщенных компонентов. В мягких условиях (рисунок 3.23 (А)) четко видно совпадение точки начала интенсивного расхода эпоксирированных МЭЖК с началом накопления побочных продуктов, при этом в жестких условиях (рисунок 3.23 (Б)) происходит одновременный, относительно быстрый распад и пероксидных, и эпоксиридных соединений до побочных продуктов.

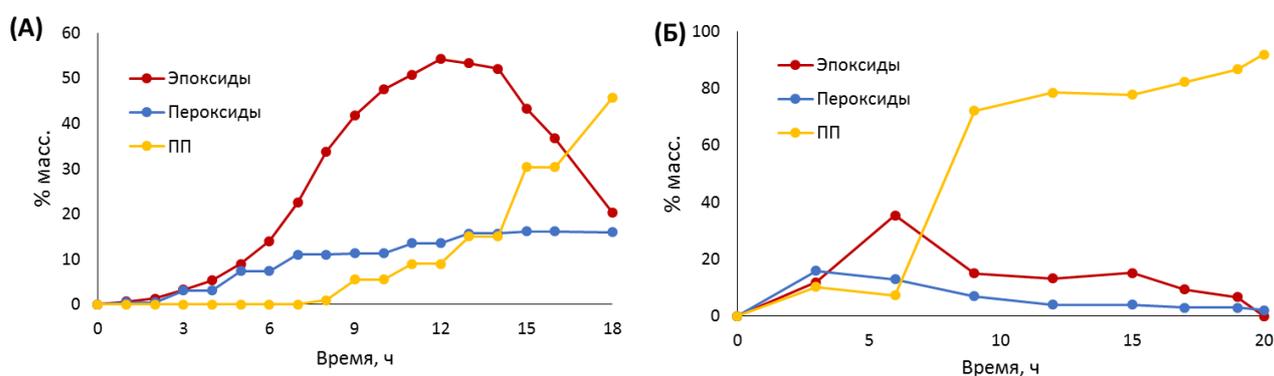


Рисунок 3.23 – Изменение концентраций продуктов аэробного окисления МЭЖК оливкового масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при (А) 110°C и расходе воздуха 20 мл/с, (Б) 120°C и расходе воздуха 30 мл/с

Таким образом, проведение аэробного окисления МЭЖК в максимально мягких условиях может позволить добиться высокой избирательности радикального эпоксирирования. При этом необходимым условием является остановка процесса в момент максимального уровня концентрации эпоксирированных производных МЭЖК с целью исключения протекания последовательных превращений их до конечных продуктов (ПП), особенно учитывая автокаталитический характер побочных реакций (S-образный характер соответствующей кривой).

Образование в системе соединений, содержащих в структуре дополнительные сложноэфирные группы, подтвердили титриметрическим

методом определения эфирного числа. ЭЧ измеряли, начиная с момента образования в реакционной массе побочных продуктов. По графикам рисунка 3.24 можно проследить корреляцию между накоплением в системе сложных эфиров и массовым содержанием ПП. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что концентрацию ПП в массовых процентах рассчитывали как разницу между концентрацией МЭЖК в исходной смеси (100%) и суммой непрореагировавших эфиров с образовавшимися эпоксидами и пероксидами.

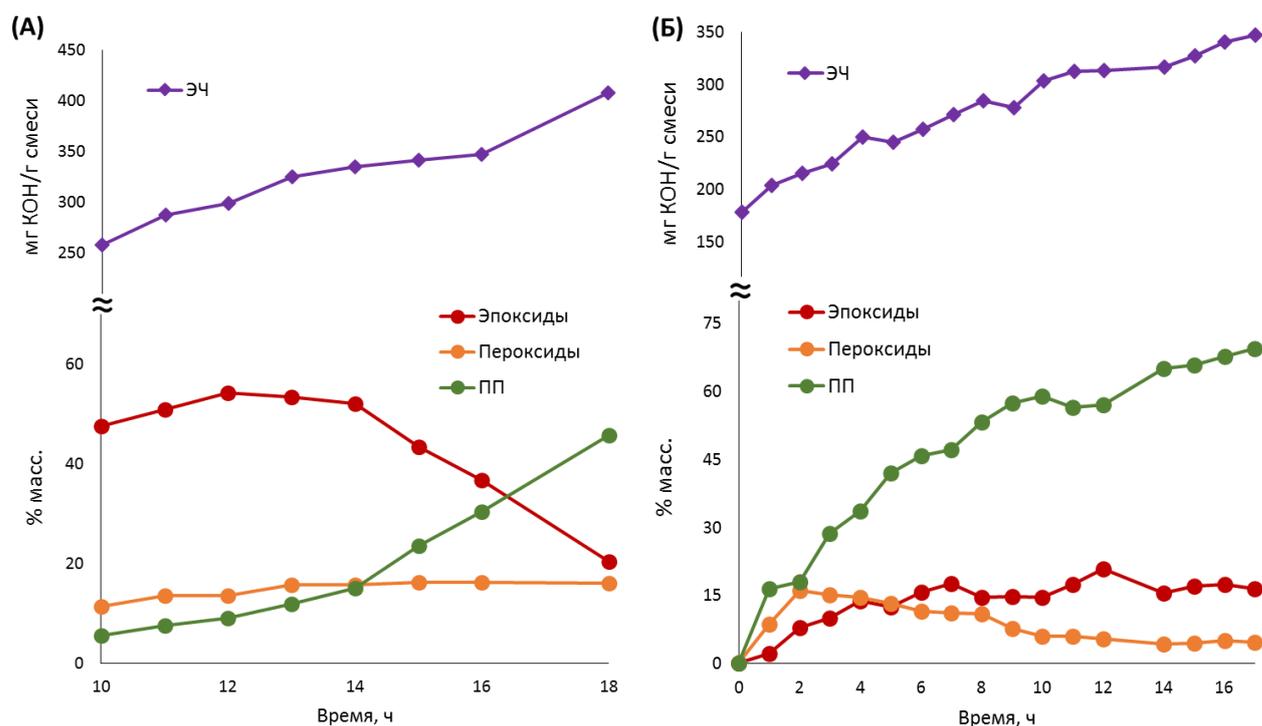


Рисунок 3.24 – Изменение ЭЧ и массового содержания продуктов аэробного окисления МЭЖК: (А) оливкового масла, (Б) подсолнечного масла при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с

Присутствие в реакционной массе лишь следов альдегидов и кетонов, судя по всему, означает, что скорость их расходования по реакции радикального образования сложных эфиров значительно превышает скорость образования самих альдегидов и кетонов. Здесь необходимо добавить, что на хроматограмме образцов смесей МЭЖК, окисленных в течение различного времени, наблюдается снижение интенсивности пика, соответствующего гексаналу (рисунок 3.25).

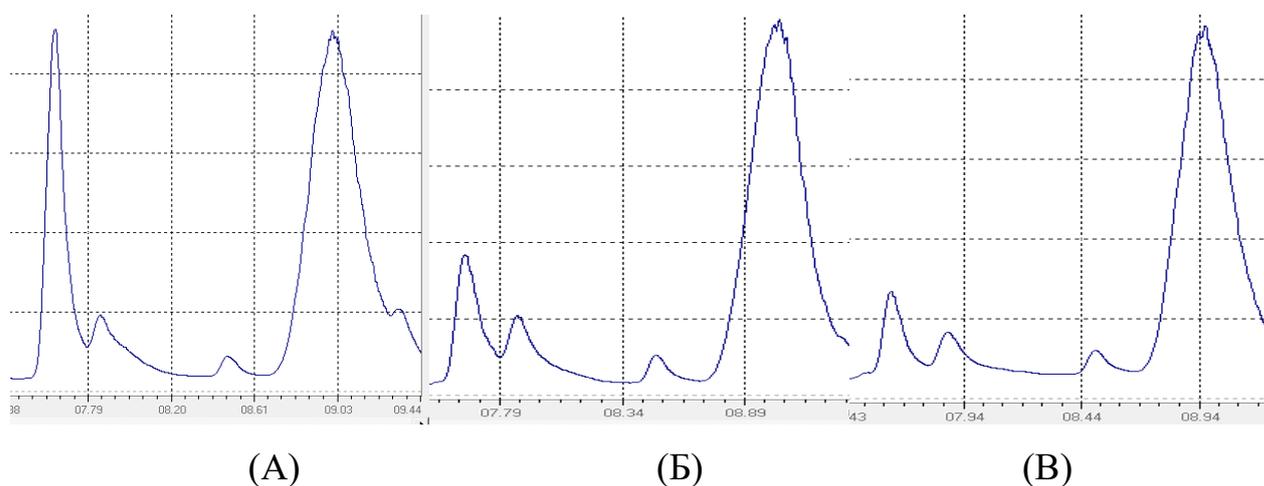


Рисунок 3.25 – Часть хроматограмм смесей МЭЖК подсолнечного масла, окисленных некаталитически в течение: (А) – 2 часов, (Б) – 8 часов, (В) – 16 часов (пик слева – гексаналь; пик справа – метил пальмитат, внутренний стандарт)

Кислоты, найденные методом кислотно-основного титрования, – это продукт, сопутствующий образованию сложных эфиров по реакции Байера-Виллигера с участием надкислот, образующихся путем окисления альдегидов. Кислотное число аналогично эфирному числу возрастает параллельно концентрации побочных продуктов в системе, для примера на рисунке 3.26 изображены кривые изменения КЧ, ЭЧ и массовой доли ПП при аэробном окислении МЭЖК рапсового масла в присутствии пропандиолата молибденила. Таким образом, можно заключить, что основная доля так называемых побочных продуктов в изучаемом процессе приходится на сложные эфиры, образующиеся по радикальной реакции Байера-Виллигера, и карбоновые кислоты, являющиеся сопутствующим продуктом в подобных превращениях.

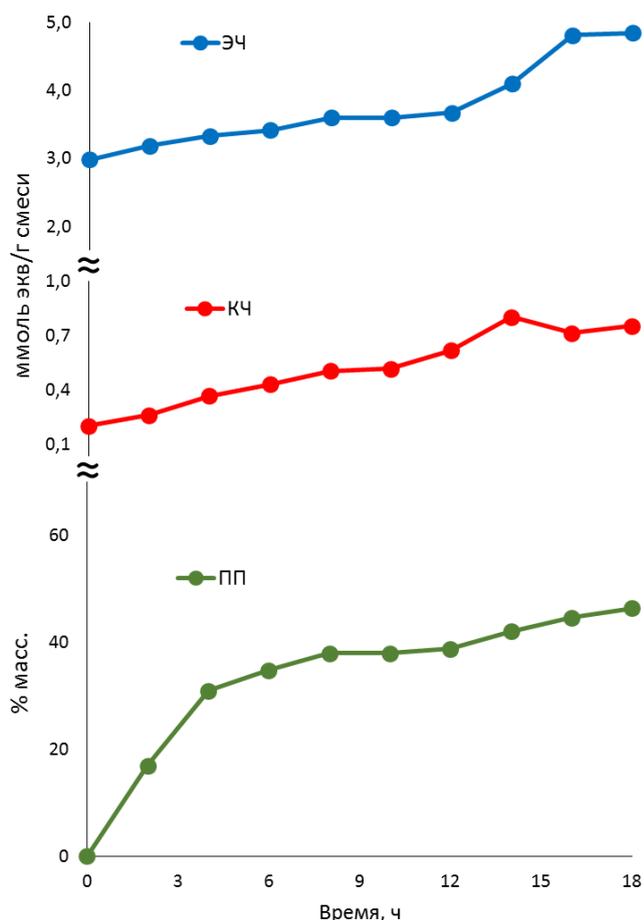


Рисунок 3.26 – Изменение ЭЧ, КЧ и массовой доли побочных продуктов в ходе аэробного окисления МЭЖК рапсового масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с

Стоит заметить, что концентрация надкислот входит в общую концентрацию «пероксидов», приведенную на всех графиках изменения концентраций продуктов аэробного окисления МЭЖК с течением времени окисления, а также надкислоты оказывают влияние на определение КЧ. Тем не менее, учитывая столь стремительное снижение концентрации эпоксидов параллельно с началом расходования пероксидов, можно принять, что скорость расходования надкислот в системе значительно превышает скорость их образования, и текущей концентрацией надкислот допускается пренебречь.

Сравнивая некаталитическое окисление МЭЖК с процессом в присутствии комплекса молибденила (рисунок 3.27), можно заключить, что с уменьшением скорости накопления пероксидных соединений (в частности, первичных

продуктов аэробного окисления – гидропероксидов) существенно возрастает скорость эпокси́дирования (здесь необходимо заметить, что исходя из приведенных выше закономерностей введение в систему комплекса молибденила, очевидно, снижает только наблюдаемую скорость накопления пероксидных соединений, но на самом деле происходит увеличение скорости их расходования, то есть преобразования в эпоксиды или ПП, в зависимости от начального соотношения эфиров моно- и полиненасыщенных жирных кислот в используемом сырье). В случае наибольшей селективности образования эпокси́дированных производных МЭЖК (при использовании в качестве сырья МЭЖК оливкового масла) особенно видно, что скорость побочных процессов значительно снижена. То есть, протекание побочных процессов, а именно образование сложных эфиров, требует наличия в системе надкислот (см. рисунок 3.22), которые образуются из альдегидов. Наличие последних в системе обеспечивается в системе путем преобразования гидропероксидов. То есть, в мононенасыщенной системе введение молибденилсодержащего комплекса обеспечивает ускорение преобразования гидропероксидов в эпоксидные соединения, что снижает общую концентрацию пероксидов и, как следствие, замедляет так называемые побочные процессы. Таким образом, на графике (А) рисунка 3.27 можно наблюдать очень низкую скорость расходования эпоксидов, а, следовательно, и ЭЧ в таком случае возрастает значительно медленнее. И при более длительном времени проведения процесса в присутствии катализатора, по сравнению с некаталитическим окислением (в одинаковых условиях), выход эпоксидов сохраняется на относительно высоком уровне в случае окисления МЭЖК оливкового масла.

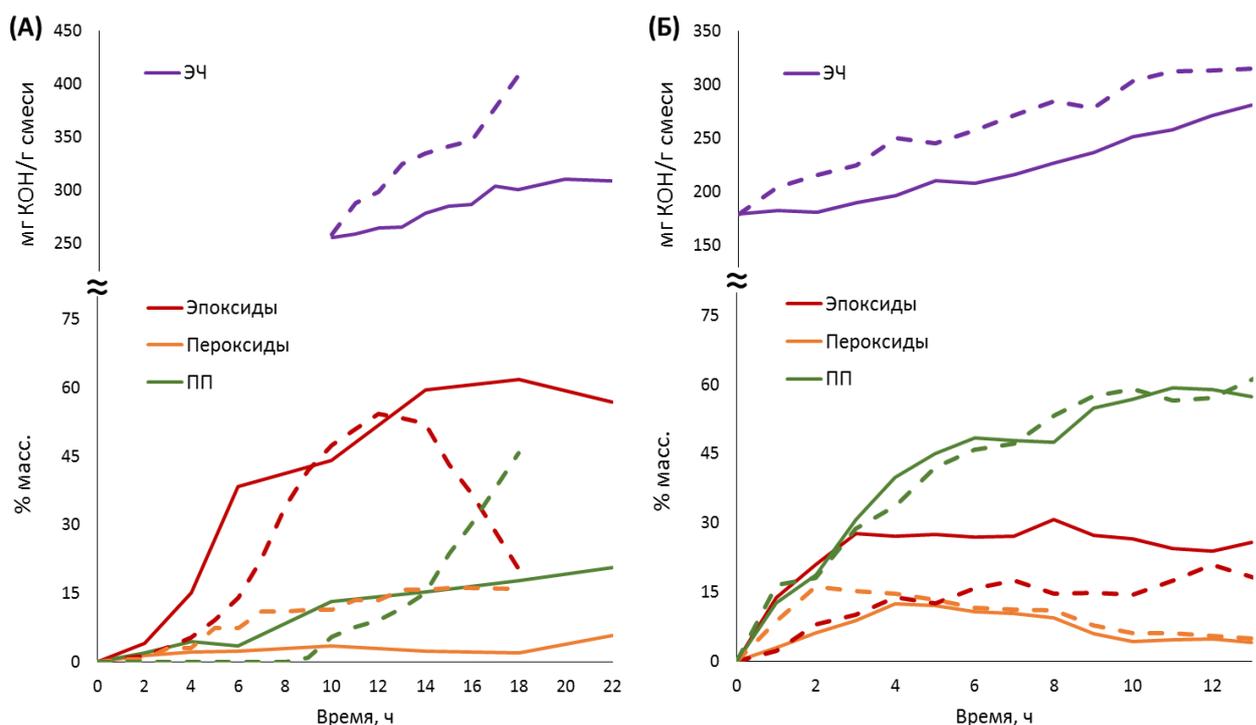


Рисунок 3.27 – Изменение ЭЧ и массового содержания продуктов аэробного окисления МЭЖК (А) оливкового масла (Б) подсолнечного масла* при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с:

- сплошными линиями показаны кривые в случае окисления в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л);
- пунктирными линиями показаны кривые в случае некаталитического окисления

*МЭЖК для этого эксперимента были получены из высокоолеинового подсолнечного масла (массовое содержание метилового эфира олеиновой кислоты в исходной смеси МЭЖК составляет 41,7%)

Также отличительной особенностью селективного по образованию эпоксидов процесса окисления МЭЖК оливкового масла кислородом воздуха является низкая концентрация продуктов деструкции, которые идентифицируются по наличию на хроматограммах пиков соединений, более легких, чем метил пальмитат (рисунок 3.28).

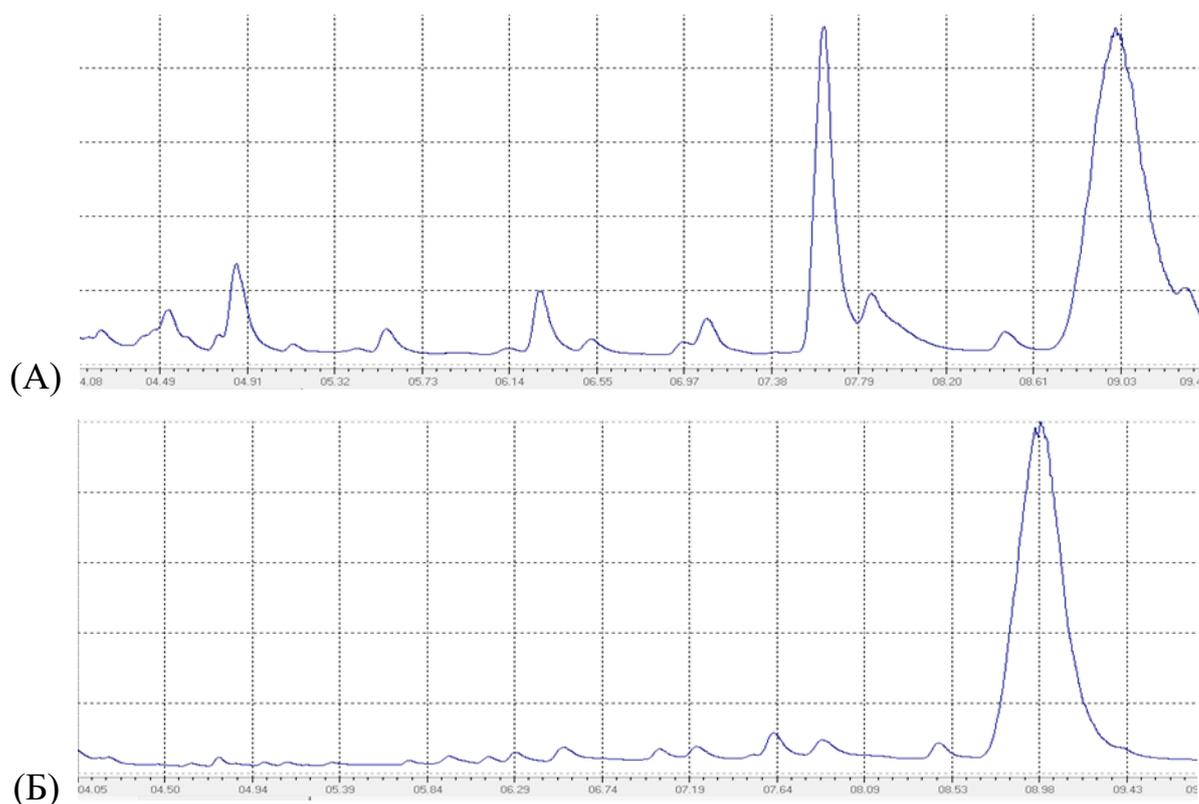


Рисунок 3.28 – Часть хроматограмм смесей МЭЖК (А) подсолнечного масла, (Б) оливкового масла, окисленных до максимально возможной концентрации эпоксидов (крайний правый пик – метил пальмитат)

Для полиненасыщенных систем, в частности МЭЖК подсолнечного масла, начальная скорость образования ПП довольно высока при любых условиях проведения процесса аэробного окисления (рисунок 3.27 (Б)). Вероятно, это связано с большей реакционной способностью полиненасыщенных соединений по сравнению с мононенасыщенными. Как видно, начальная скорость накопления пероксидных соединений в случае окисления МЭЖК подсолнечного масла существенно выше, чем в случае окисления МЭЖК оливкового масла, что по-видимому, и обеспечивает относительно высокую скорость побочных процессов, к которым относятся преобразование пероксидов в карбонильные соединения и дальнейшее участие последних в реакциях образования сложных эфиров с вовлечением эпоксидсодержащих молекул. Значительное различие в селективности эпоксидирования в системах с различным содержанием моно- и полиненасыщенных компонентов в исходной смеси, судя по всему, можно объяснить с точки зрения различной реакционной способности и химических

свойств образующихся в радикальных процессах пероксо- и алкокси-радикалов, пероксидов и эпоксидов.

В пользу реагирования надкислот напрямую с эпоксидированными МЭЖК, а не с продуктами какого-либо их преобразования, говорит тот факт, что во втором случае мы бы наблюдали интенсивное расходование эпоксидов независимо от скорости образования в системе надкислотных агентов. Но эпоксидные соединения вступают в последовательные превращения только при достаточном уровне пероксидных соединений в реакционной массе (рисунок 3.27 (А)).

Радикальный характер образования в системе сложных эфиров по реакции типа Байера-Виллигера, вероятно, обуславливает разнообразие получаемых конечных продуктов (сложных эфиров различного строения), в связи с чем их трудно идентифицировать, например, методом хромато-масс-спектрометрии. По данным ГХМС смесей МЭЖК после аэробного окисления наблюдается появление неизвестных веществ в значительных количествах, не определяемых по базе данных библиотек масс-спектров органических веществ NIST11 и Wiley9, что, вероятно, связано со сложностью их строения и «нетипичностью». К числу таких пиков относятся, к примеру, пик на 16,5 минут на хроматограмме оксидата МЭЖК подсолнечного масла, изображенной на рисунке 3.16. При окислении смесей МЭЖК других растительных масел также наблюдается появление пиков в данной области (рисунок 3.29). Помимо этого, присутствуют и другие пики неизвестных веществ. А судя по масс-спектрам неизвестных пиков масса неидентифицируемых продуктов аэробного окисления МЭЖК сопоставима с массой исходных МЭЖК и их эпоксидированных производных. На рисунке 3.30 изображен масс-спектр вещества, время выхода которого 16,5 минут. Как видно, масса молекулярного иона около 340, что соотносится с данными ГПХ продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха (рисунки 3.18-3.20, где видно отсутствие принципиальной разницы в молекулярном весе исходных МЭЖК и продуктов их аэробного окисления). Увеличение молекулярного веса продуктов аэробного окисления МЭЖК по сравнению с

исходными веществами происходит только за счет присоединения кислорода, а не перекрестной сшивки молекул.

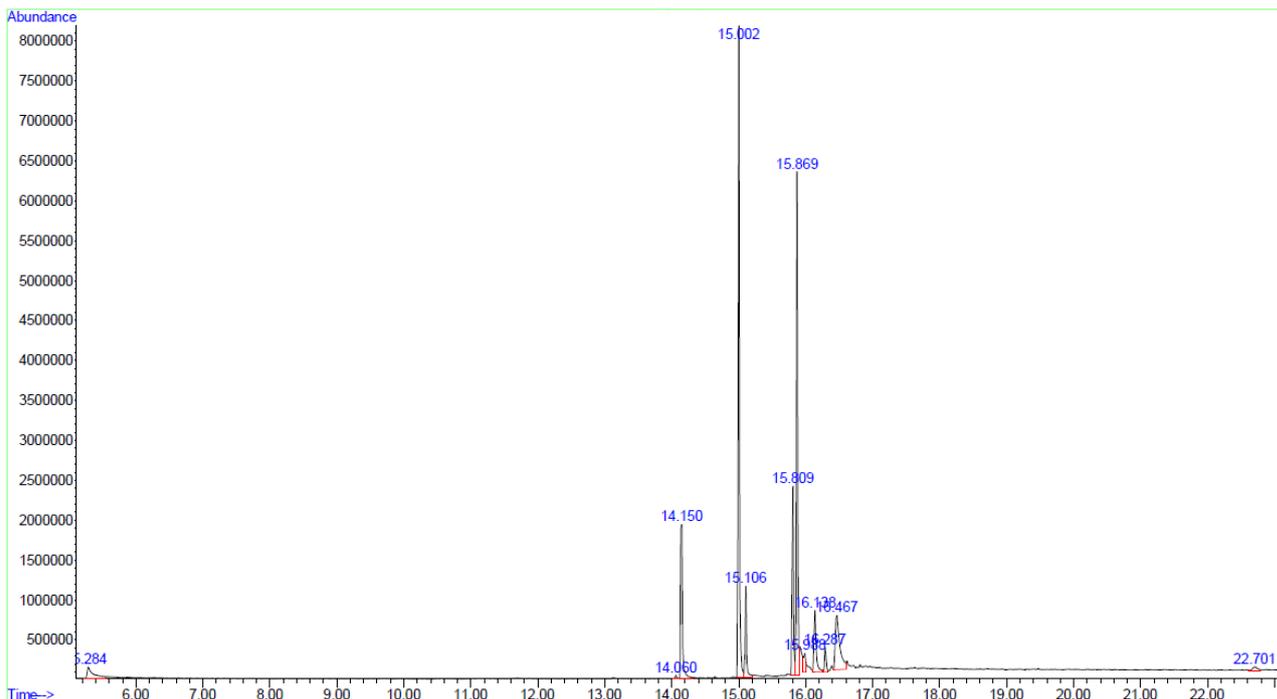


Рисунок 3.29 – Данные ГХ смеси МЭЖК оливкового масла, окисленной кислородом воздуха до конверсии непредельных соединений 60%

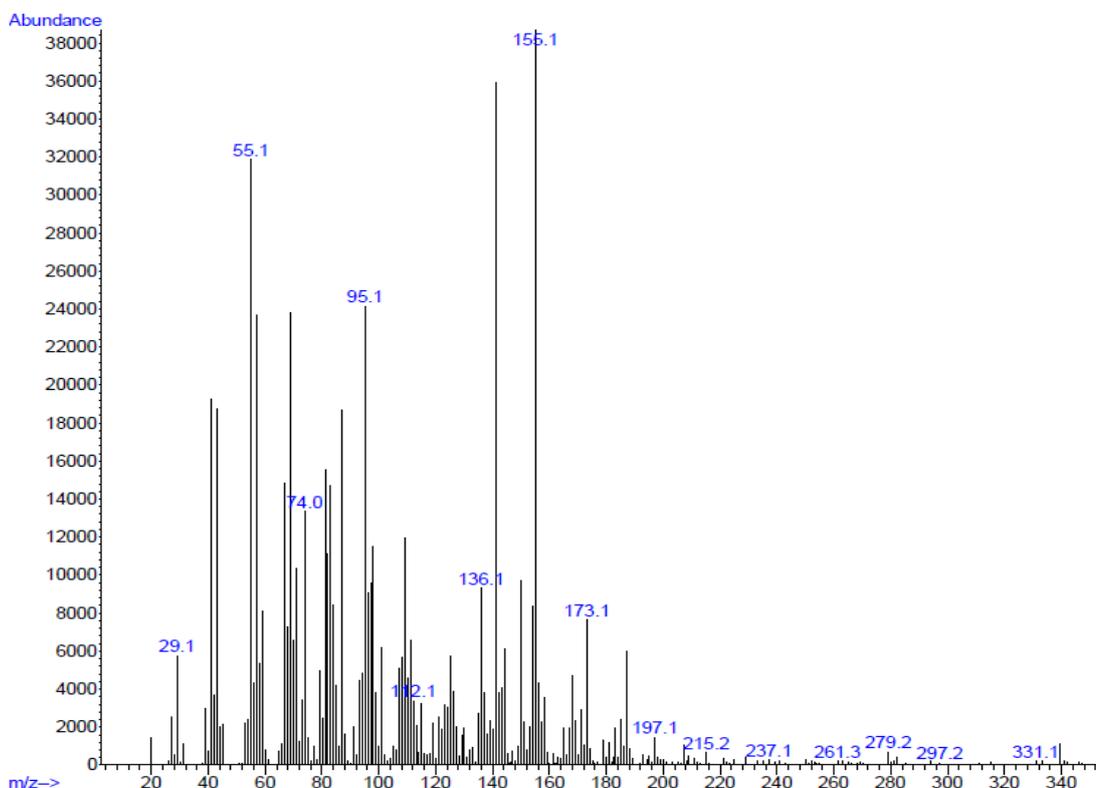


Рисунок 3.30 – Масс-спектр неизвестного вещества – продукта аэробного окисления МЭЖК (пик 16,5 минут хроматограммы рисунка 3.29)

Идентификацию в системе соединений с дополнительными сложноэфирными группами осуществили также путем анализа гидролизата окисленной смеси МЭЖК. Продукт, подвергавшийся гидролизу, предварительно окислили кислородом воздуха в отсутствие катализатора до полной конверсии эфиров ненасыщенных жирных кислот и до полного исчерпания в системе эпоксидных соединений. Затем полученную смесь подвергали гидролизу в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.4. Распределение молекулярных масс продуктов гидролиза оценили с помощью гелепроникающей хроматографии. Для получения максимально возможного разделения компонентов хроматографию для этого случая проводили при замедленном потоке элюента (0,4 мл/мин). Хроматограммы, полученные методом ГПХ, оксидата МЭЖК оливкового масла и соответствующего гидролизата изображены на рисунках 3.31-3.32. Судя по всему, путем гидролиза окисленной смеси МЭЖК в продуктах аэробного окисления можно выявить различные фрагменты, на которые расщепляются исходные молекулы с длиной цепи C_{18} , и которые не удастся зафиксировать в существенных количествах во время окисления, так как скорость их дальнейших превращений по реакции Байера-Виллигера, вероятно, превышает скорость их образования. Как видно по данным ГПХ, молекулярная масса некоторых соединений, содержащихся в гидролизате, значительно ниже массы продуктов, содержащихся в оксидате или в смеси исходных эфиров (предположительно, пики веществ, выходящих на 6,83 и 6,64 минутах, относятся к эфирам насыщенных жирных кислот, содержащихся в некоторых количествах в исходном сырье, – метил пальмитату и метил стеарату – которые не расходуются в условиях изучаемого процесса).

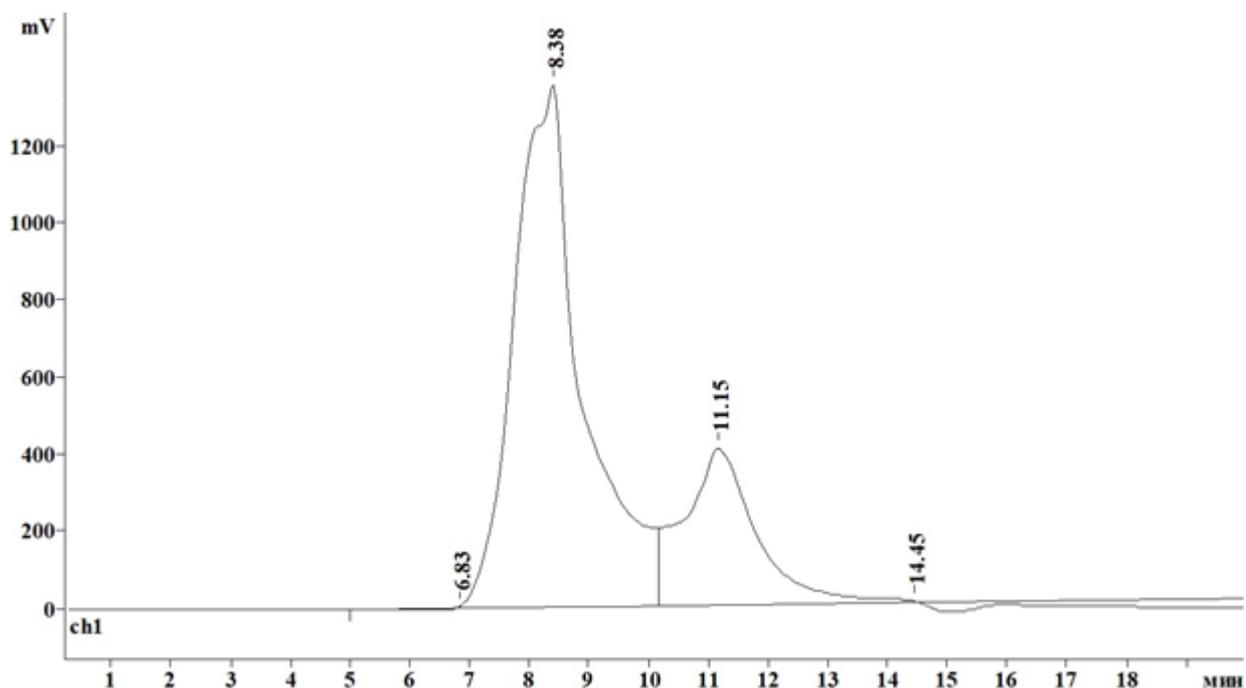


Рисунок 3.31 – Данные ГПХ смеси МЭЖК оливкового масла, окисленной кислородом воздуха до полной конверсии непредельных соединений и полного исчерпания эпоксидных соединений

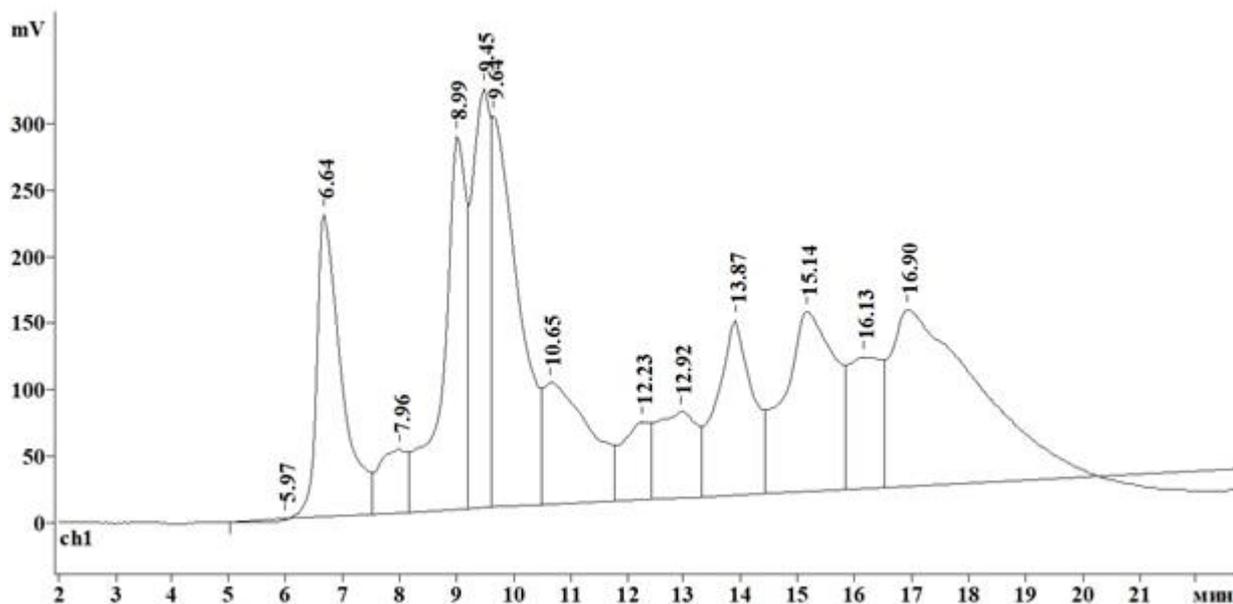


Рисунок 3.32 – Данные ГПХ смеси МЭЖК оливкового масла, окисленной кислородом воздуха до полной конверсии непредельных соединений и полного исчерпания эпоксидных соединений, и гидролизованной в соответствии с методикой, указанной в разделе 2.4

Прирост сложноэфирных групп в смесях МЭЖК после аэробного окисления по сравнению с неокисленной исходной смесью четко идентифицируется с помощью ИК-спектроскопии. Наложение ИК-спектров гидролизатов исходной смеси МЭЖК и её оксидата (рисунок 3.33) наглядно демонстрирует довольно существенное усиление сигнала в области 2500-3650 см⁻¹, соответствующей гидроксильным группам карбоновых кислот и спиртов.

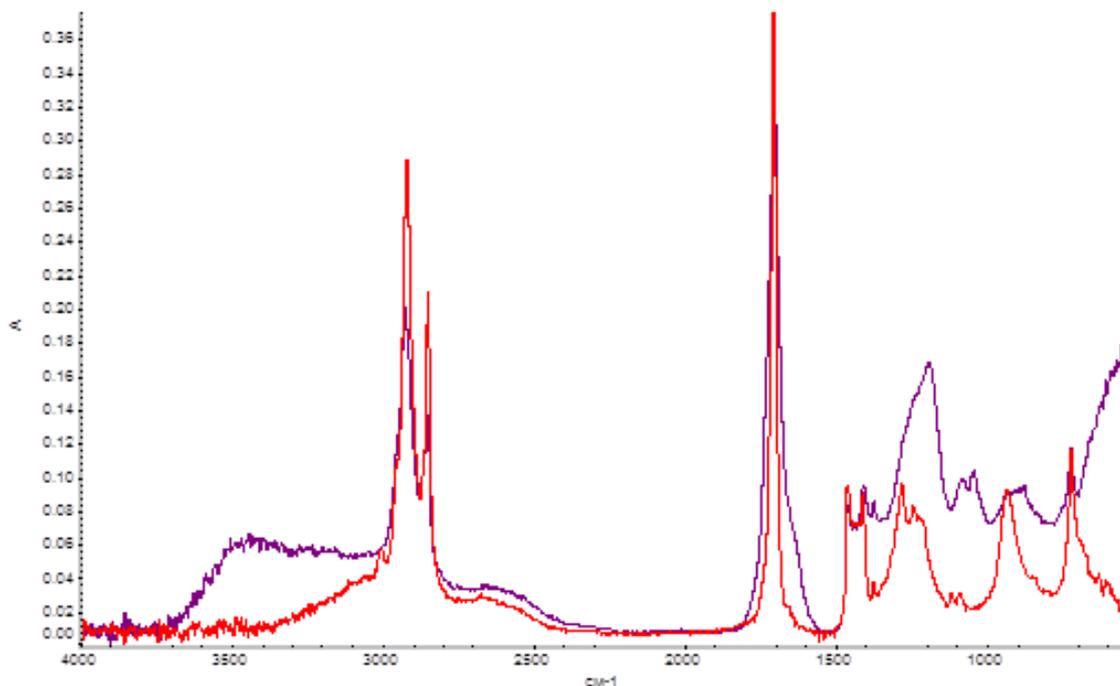


Рисунок 3.33 – Данные ИК-спектроскопии гидролизата исходной смеси МЭЖК оливкового масла (красная кривая) и гидролизата смеси МЭЖК оливкового масла, окисленной кислородом воздуха до полной конверсии непредельных соединений и полного исчерпания эпоксидных соединений (синяя кривая)

Интересны и результаты спектроскопии ¹H ЯМР проб гидролизатов исходной смеси МЭЖК и соответствующего оксидата. На спектре гидролизованной смеси исходных МЭЖК исчез пик на 3,67 ppm, который относится к протонам метоксильной группы сложных эфиров (спектр исходных МЭЖК изображен на рисунке 3.9), однако пик, соответствующий протонам гидроксигрупп жирных кислот и метанола не наблюдается (рисунок 3.34). Возможное объяснение этому аналогично отсутствию сигнала протонов

гидрокси-групп карбоновых кислот, появляющихся в смеси во время проведения аэробного окисления, и приводится в литературе: промежуточные скорости обмена протонами между различными соединениями могут вызывать значительное уширение сигнала, который иногда становится недоступным для наблюдения [155]. Тем не менее, на протонном ЯМР спектре гидролизата смеси МЭЖК, окисленной до полной конверсии ненасыщенных соединений и полного исчерпания в системе эпоксидсодержащих веществ, появился широкий пик на 5,27 ppm (рисунок 3.35).

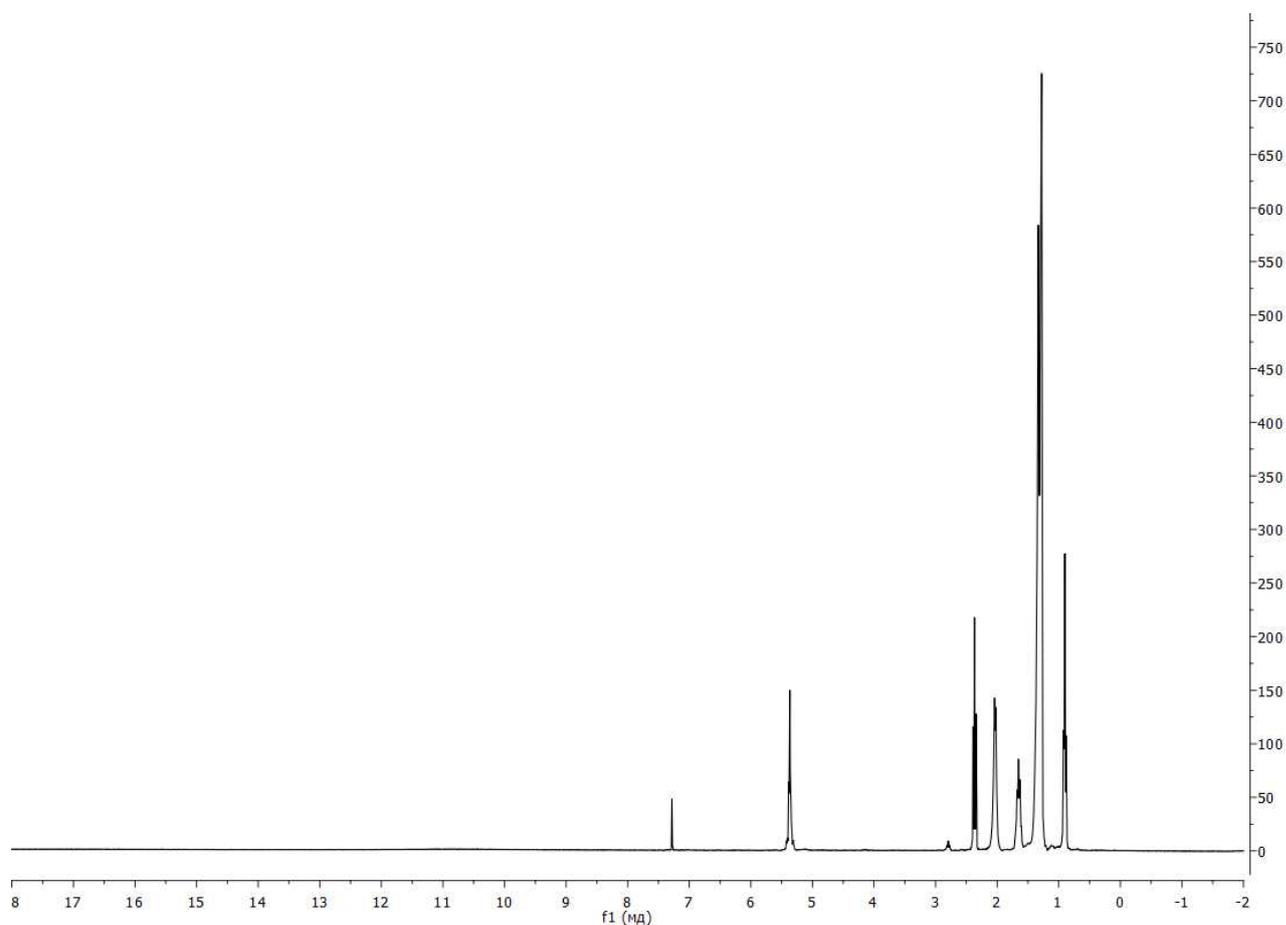


Рисунок 3.34 – Данные ^1H ЯМР-спектроскопии гидролизата исходной смеси МЭЖК оливкового масла

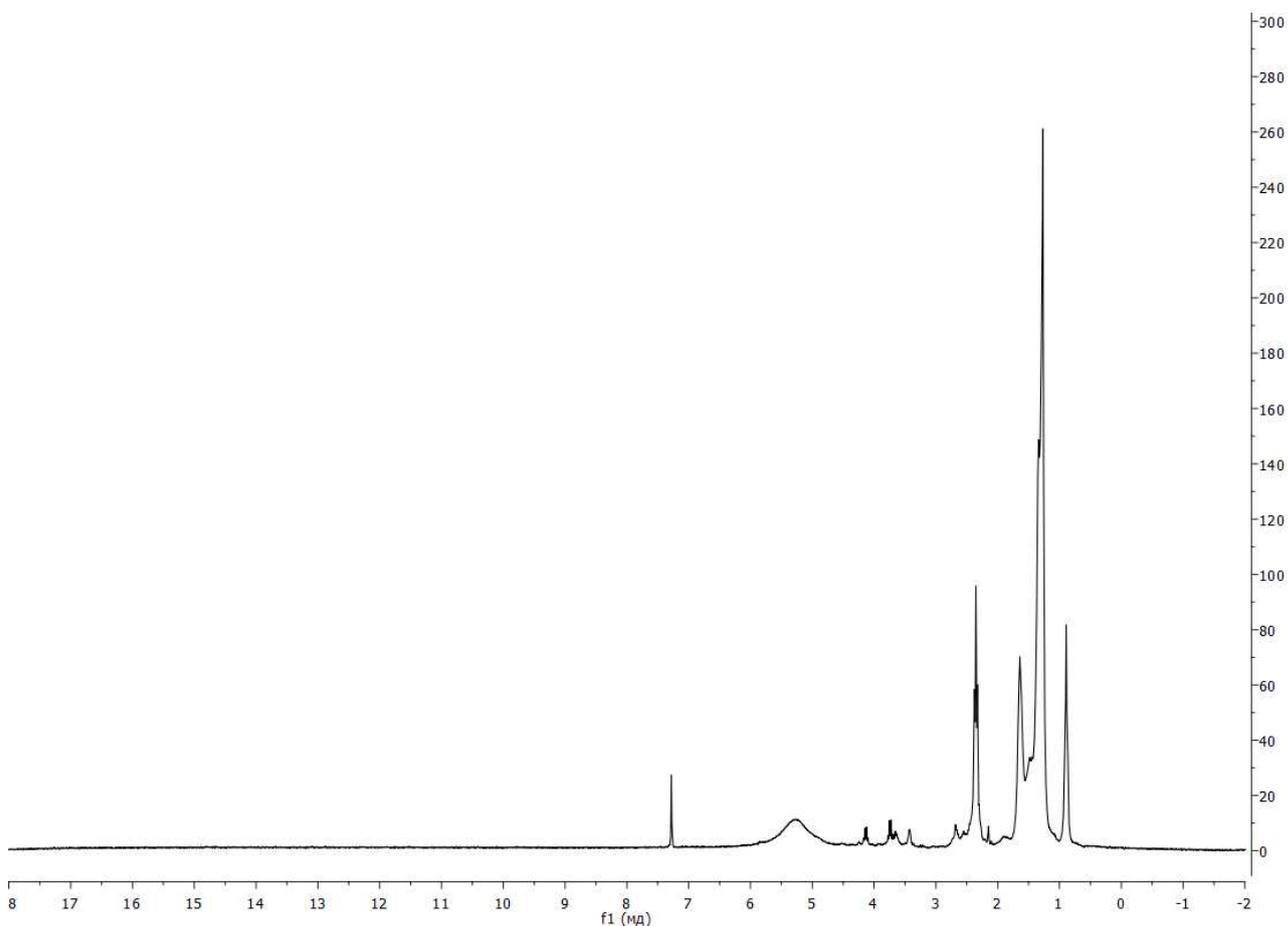


Рисунок 3.35 – Данные ^1H ЯМР-спектроскопии гидролизата смеси МЭЖК оливкового масла, окисленной кислородом воздуха до полной конверсии непредельных соединений и полного исчерпания эпоксидных соединений

Скорее всего, этот сигнал (5,27 ppm) является усредненным для всего спектра карбоновых кислот (среди которых есть и дикарбоновые кислоты) и спиртов, ввиду все той же промежуточной скорости обмена [155], и становится доступным для наблюдения ввиду значительного повышения содержания гидроксильных групп по сравнению с гидролизатом исходной смеси МЭЖК. Таким образом, сравнение ^1H ЯМР-спектров гидролизатов исходной смеси МЭЖК и продуктов аэробного окисления МЭЖК также может послужить доказательством протекания в системе реакций радикального образования сложных эфиров, то есть реакции Байера-Виллигера.

Выявление индивидуальных веществ в гидролизате смеси продуктов аэробного окисления МЭЖК методом ГХМС осложняется ввиду большого разнообразия соединений, на которые распадаются исходные молекулы эфиров

в ходе проведения процесса. С помощью газовой хроматографии представляется невозможным полностью разделить имеющиеся в гидролизате вещества, как видно по рисунку 3.36, где изображена соответствующая хроматограмма. Как следствие, невозможно получить чистые масс-спектры индивидуальных соединений.

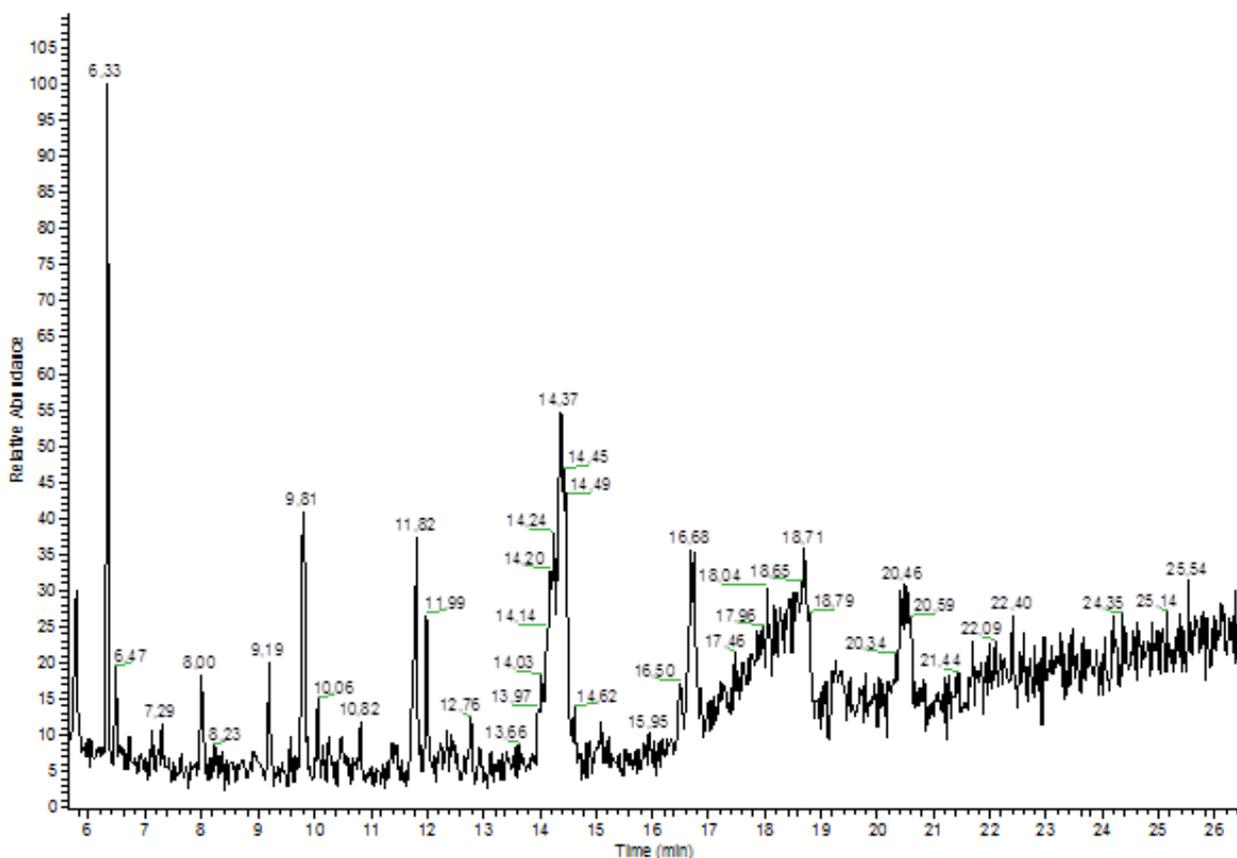


Рисунок 3.36 – Данные ГХ смеси МЭЖК оливкового масла, окисленной кислородом воздуха до полной конверсии непредельных соединений и полного исчерпания эпоксидных соединений, и гидролизованной в соответствии с методикой, указанной в разделе 2.4

Тем не менее, для некоторых наиболее четких пиков веществ, выходящих из хроматографической колонки на 9,81; 14,45 и 18,71 минутах, удалось с достаточной вероятностью (60%) установить принадлежность к трем карбоновым кислотам: гептановой, октановой и нонановой (рисунки 3.37-3.39). Хотя на приведенных масс-спектрах все равно заметно присутствие осколков других веществ.

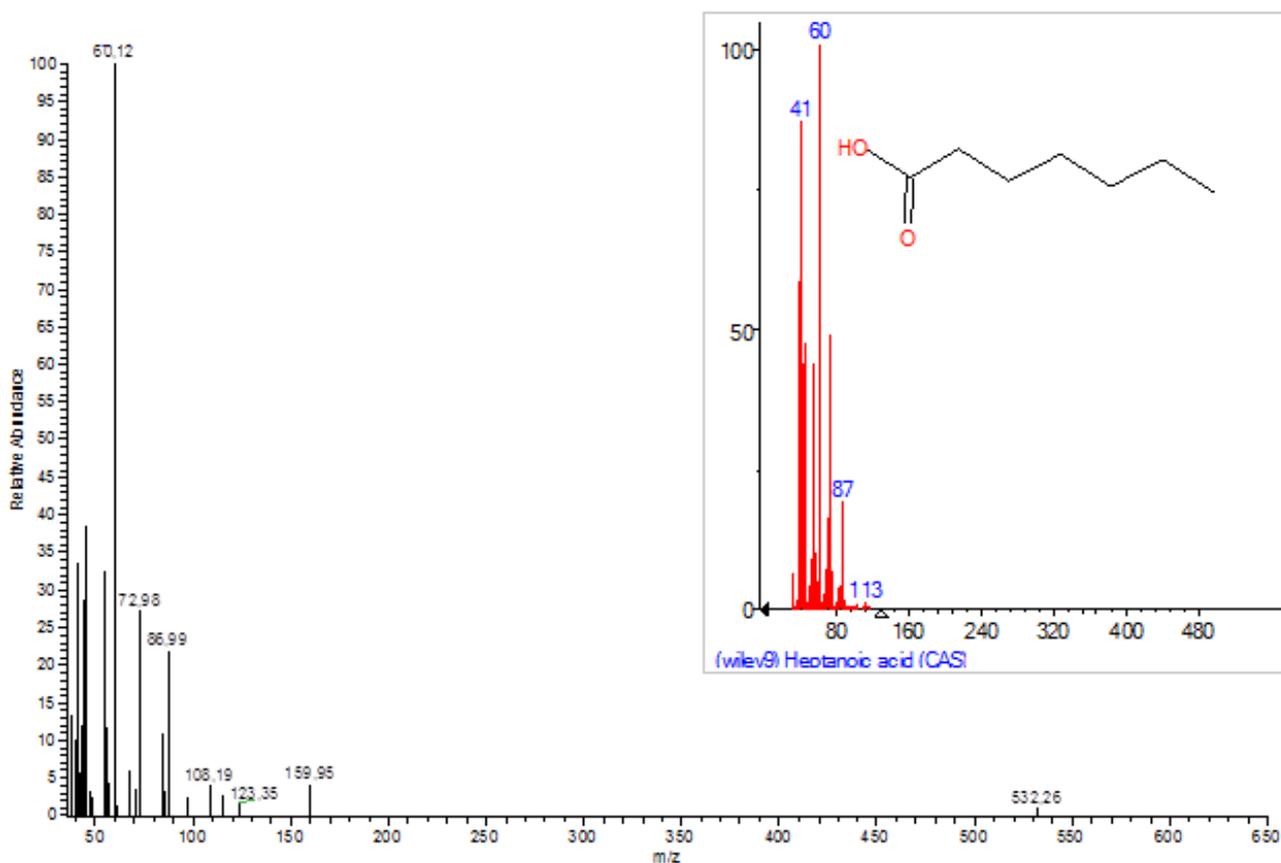


Рисунок 3.37 – Масс-спектр гептановой кислоты, найденной в гидролизате смеси продуктов аэробного окисления МЭЖК (пик 9,81 минут хроматограммы рисунка 3.36)

*в рамке красным цветом показан теоретической спектр гептановой кислоты

Таким образом, на основании различных анализов продуктов аэробного окисления смесей МЭЖК растительных масел, можно заключить, что приведенные на всех временных графиках изменения концентрации побочных продуктов (ПП) аэробного окисления МЭЖК относятся преимущественно к концентрациям сложных эфиров и карбоновых кислот, образующихся в ходе реакции радикального образования сложных эфиров, то есть реакции Байера-Виллигера.

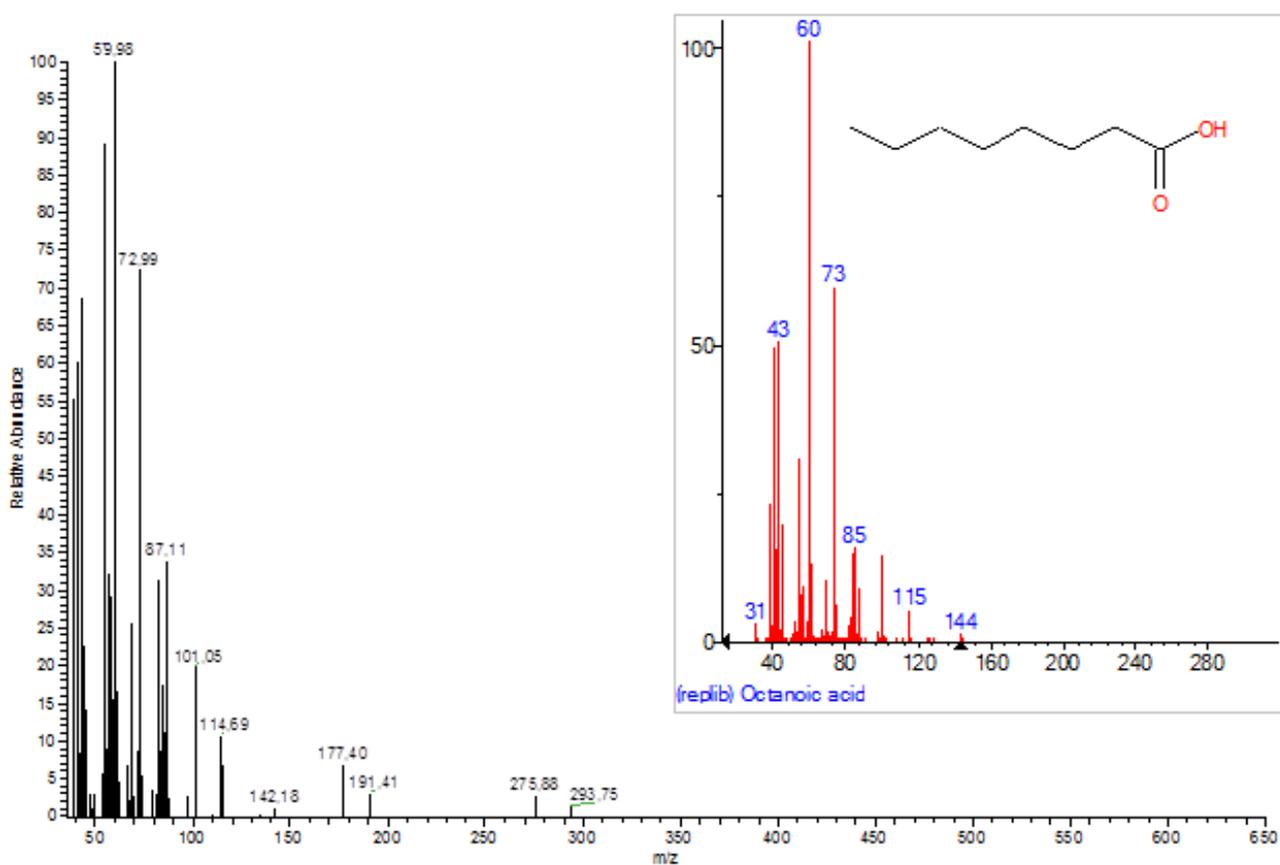


Рисунок 3.38 – Масс-спектр октановой кислоты, найденной в гидролизате смеси продуктов аэробного окисления МЭЖК (пик 14,45 минут хроматограммы рисунка 3.36)

*в рамке красным цветом показан теоретической спектр октановой кислоты

Образующиеся в качестве первичных продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха пероксо-радикалы и гидропероксиды способны легко превращаться в различные по строению альдегиды и кетоны. Альдегиды, в свою очередь, в условиях процесса способны далее окисляться до надкислот, высокая реакционная способность которых обуславливает стремительное накопление побочных продуктов в системе, то есть сложных эфиров и карбоновых кислот.

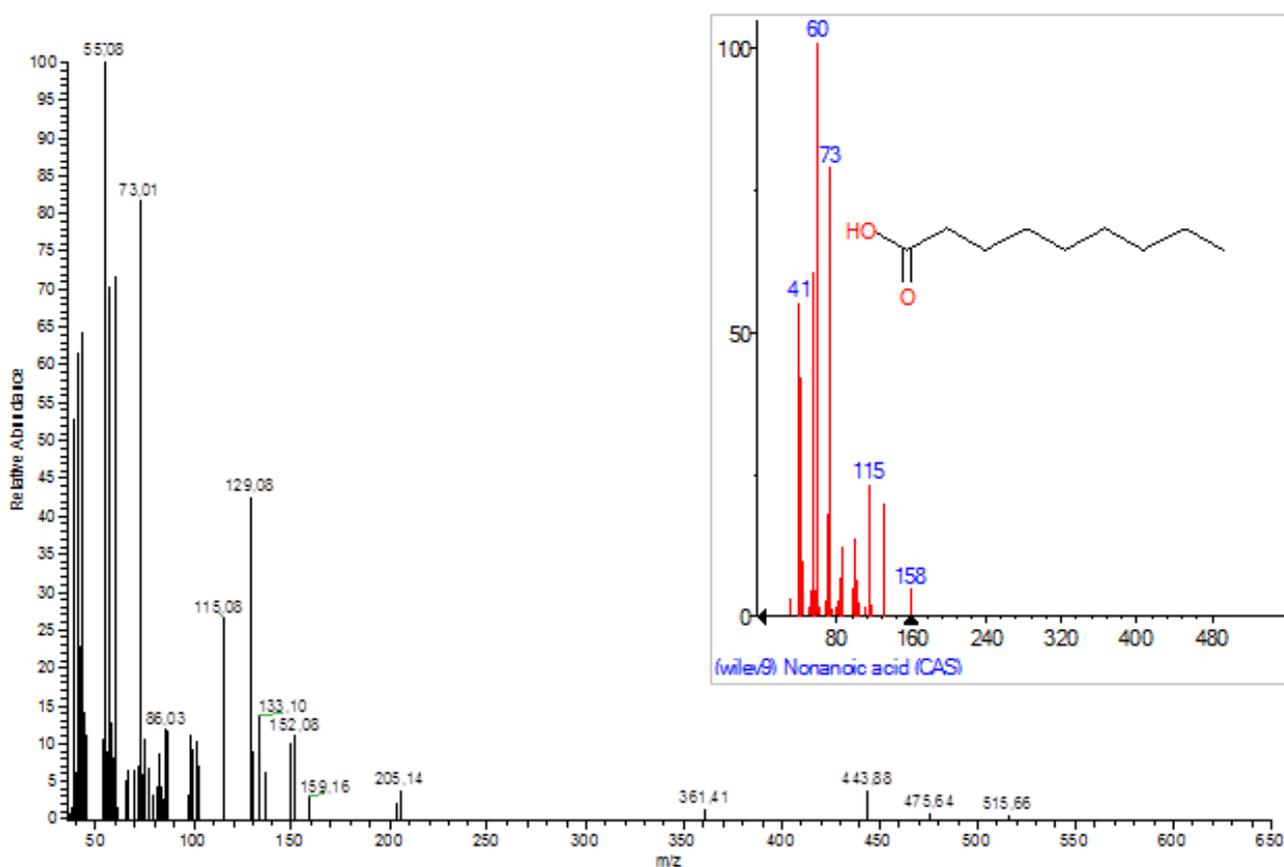


Рисунок 3.39 – Масс-спектр нонановой кислоты, найденной в гидролизате смеси продуктов аэробного окисления МЭЖК (пик 18,71 минут хроматограммы рисунка 3.36)

*в рамке красным цветом показан теоретической спектр нонановой кислоты

Вероятно, в условиях изучаемого процесса, радикальная реакция Байера-Виллигера может протекать не только посредством взаимодействия надкислот с кетонами или альдегидами, но и путем атаки надкислотными агентами эпоксицированных МЭЖК. Для эфиров жирных кислот с различным числом олефиновых связей установлены различия в реакционной способности в различных радикальных реакциях, протекающих в исследуемой системе. Различные химические свойства наблюдаются также и для продуктов превращения исходных эфиров – радикалов, пероксидных и эпоксидных соединений.

3.4. Влияние параметров процесса

Изучение кинетики аэробного окисления производных жиров всегда осложняется влиянием ряда факторов, связанных с получением и очисткой исходного сырья, а также с технологией проведения самого процесса окисления.

Во-первых, получение каких-либо кинетических закономерностей процесса окисления МЭЖК, осложняется наличием в смеси эфиров естественных ингибиторов радикальных реакций, таких как токоферолы, фосфолипиды и каротиноиды. Содержание токоферолов, например, в зависимости от природы растительного масла, изменяется в пределах от 3–7 мг % (оливковое масло) до 100–170 мг % (соевое масло) [160].

Во-вторых, изучение кинетических закономерностей осложняется медленно протекающими диффузионными процессами, вплоть до так называемого «диффузионного контроля» реакции. Особенно заметно влияние диффузии на протекание аэробного окисления органических веществ в аппаратах колонного типа, в которых затруднена массопередача кислорода в жидкую реакционную среду. Как следствие, наличие, с одной стороны, реакций, контролируемых диффузией (в основном, первичные процессы окисления), и, с другой стороны, реакций превращения промежуточных соединений, должно повлиять на селективность образования того или иного продукта при изменении температуры проведения процесса.

Поэтому, прежде чем изучать кинетические закономерности аэробного окисления МЭЖК, необходимо определить, насколько сильное влияние оказывают вышеупомянутые факторы на кинетику окисления метиловых эфиров, полученных из растительного сырья, и селективность образования того или иного продукта.

Кроме того, из литературы известно о влиянии количества двойных связей в жирнокислотной цепи на протекание процесса аэробного окисления жирных кислот и их эфиров [3-5], возможно взаимное влияние моно-, ди- и полиненасыщенных соединений в процессе окисления их смесей,

выражающееся в характере расходования исходных веществ. Следовательно, для исследуемой системы также необходимо определить характер взаимного влияния эфиров жирных кислот с различным числом двойных связей и соответствующих им радикалов.

3.4.1. Влияние следов ингибиторов в исходных МЭЖК

Кинетические кривые расходования МЭЖК, полученных из различных растительных масел, в ходе процесса аэробного окисления зачастую указывают на наличие ингибиторов радикальных реакций в исходном сырье. Эффект ингибирования на начальной стадии реакции, особенно при использовании свежеперегнанных эфиров, выражался в виде характерного увеличения скорости их расходования при малых конверсиях (менее 1–5%) по мере протекания реакции [161], что мы видим, например, на рисунках 3.1 (Б) и 3.6.

При добавлении в реакционную среду следовых количеств гидроперекиси кумола или классических инициаторов радикальных реакций (типа АИБН), эффект пропадал. При использовании смеси МЭЖК, находившейся несколько дней в открытом сосуде, эффект ингибирования либо значительно уменьшался, либо совсем пропадал. Индукционный период снижается и с повышением температуры процесса, что изображено на рисунке 3.40 (В). Однако, зависимость концентраций пероксидов, эпоксидов и ПП от израсходованного количества МЭЖК наглядно показывает, что все закономерности изменения концентраций продуктов аэробного окисления МЭЖК остаются неизменными при увеличении температуры процесса на 10°.

Таким образом, присутствие антиоксидантов не изменяет пути аэробного окисления, за исключением появления индукционного периода, по истечению которого процесс протекает также, как и в случае полного отсутствия ингибиторов в исходном сырье.

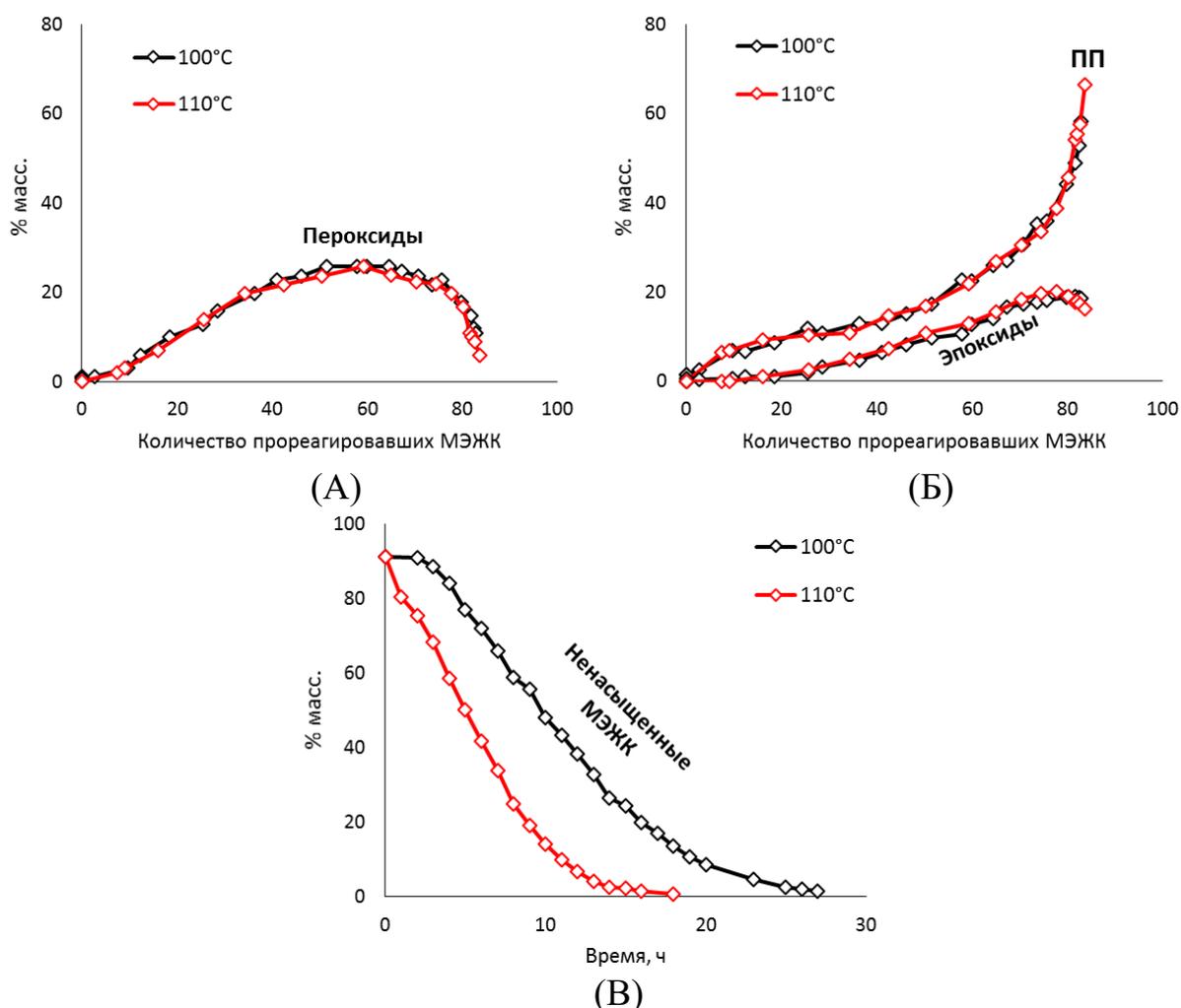


Рисунок 3.40 – Кривые изменения концентраций: (А) пероксидов, (Б) эпоксидов и ПП, (В) исходных ненасыщенных МЭЖК при аэробном некаталитическом окислении МЭЖК смеси подсолнечного и рапсового масел при 100 и 110°C, и расходе воздуха 30 мл/с

3.4.2. Влияние диффузии

Анализ влияния диффузионных параметров на характер протекания реакций в системе МЭЖК, подвергающихся аэробному окислению, проводили с помощью серий экспериментов с варьированием объемной скорости подачи воздуха в реакционную массу.

Увеличение объемной скорости подачи воздуха в реакционную массу приводит к росту концентрации кислорода на границе раздела фаз «газ-жидкость», что сказывается как на общей скорости процесса окисления МЭЖК

кислородом воздуха, так и на распределении скоростей образования каждого из продуктов. Согласно графикам на рисунке 3.41, чем выше скорость барботажа, тем выше скорость накопления побочных продуктов. Одновременно с этим хорошо заметен прирост скорости образования пероксидов, но скорость накопления эпоксидов, начиная с определенного значения расхода воздуха, фиксируется практически на одном уровне. Отмеченная закономерность показывает, что увеличение расхода воздуха оказывает влияние лишь на так называемые «побочные процессы», в частности, способствует образованию карбонилсодержащих продуктов деструкции, которые путем последовательных преобразований дают увеличение в системе концентрации сложноэфирных групп (посредством реакции Байера-Виллигера, см. раздел 3.3.4). Можно полагать, что увеличение транспорта растворенного кислорода приводит к нарастанию концентрации пероксидных радикалов, которые, в свою очередь, реагируют с промежуточными соединениями или друг с другом, повышая концентрацию ПП и вовлекая в реакции типа Байера-Виллигера, в том числе, и эпоксидированные МЭЖК.

В целом, подобное явление можно считать закономерным ввиду того, что именно диффузионные факторы влияют на скорость протекания первичных процессов аэробного окисления (образования пероксидных радикалов и гидропероксидов).

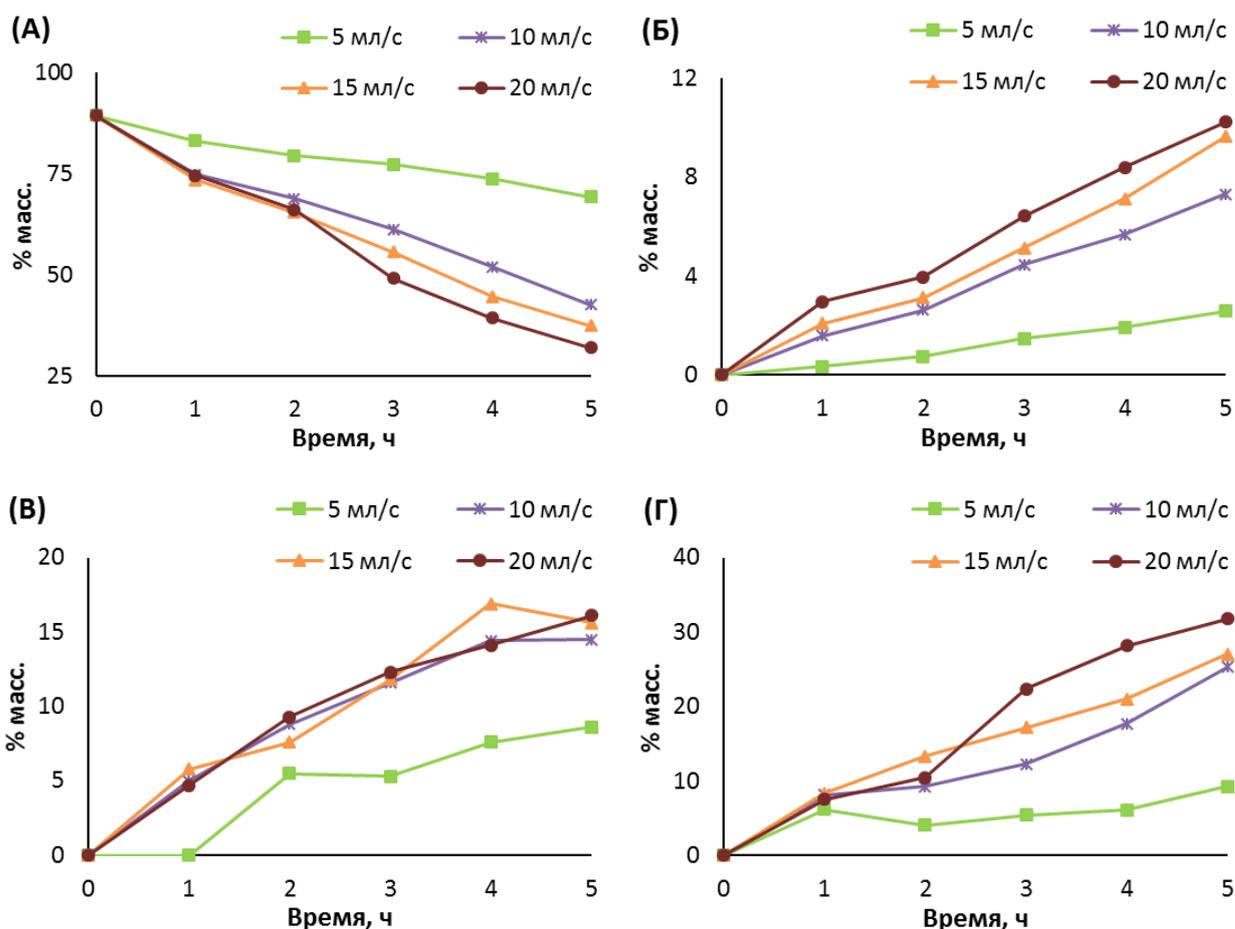


Рисунок 3.41 – Изменение во времени концентрации: (А) ненасыщенных МЭЖК, (Б) пероксидов, (В) эпоксицированных МЭЖК и (Г) побочных продуктов в ходе аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 80°C и различных скоростях подачи воздуха

Для систем со сравнительно большой исходной концентрацией эфиров олеиновой кислоты характерно заметное увеличение скорости превращения эпоксицированных МЭЖК в ПП с ростом расхода воздуха. К примеру, на графиках рисунка 3.42 видно, что при одинаковой конверсии исходных эфиров уровень эпоксидных соединений ниже в условиях большего расхода воздуха. При этом накопление ПП при большей объемной скорости подачи воздуха происходит уже без индукционного периода, а также заметно выше становится скорость первичных процессов образования пероксидов.

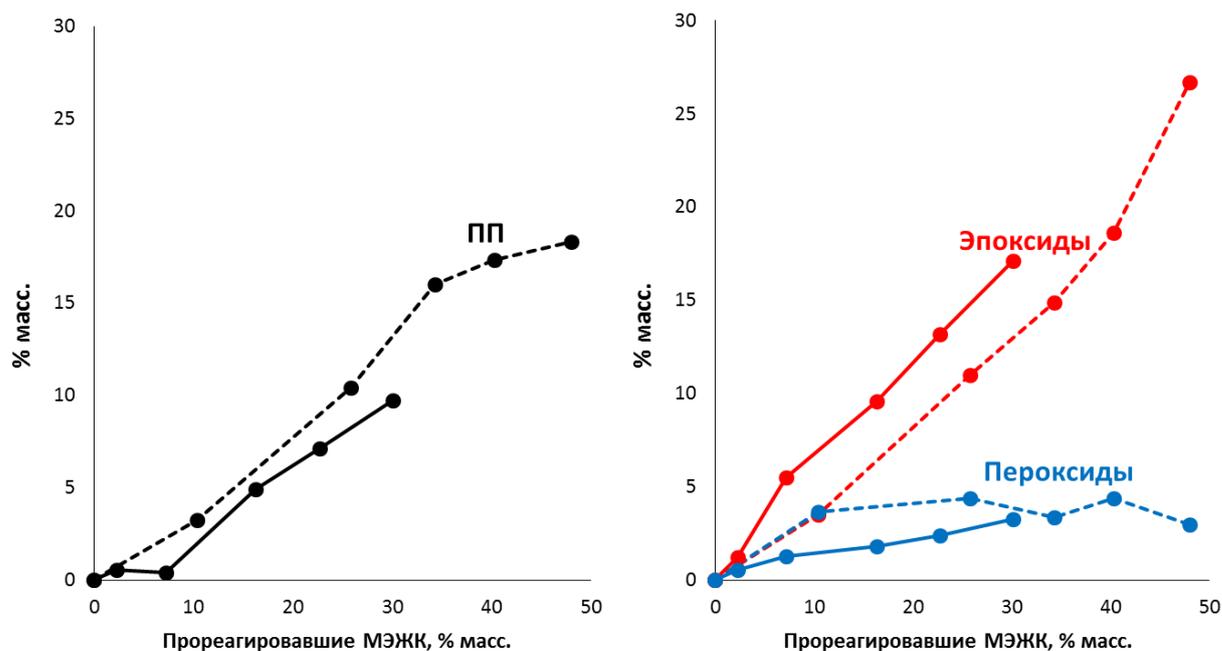


Рисунок 3.42 – Изменение концентраций компонентов при аэробном окислении МЭЖК рапсового масла при 110°С в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л)

- сплошными линиями показаны кривые в случае окисления при расходе воздуха 15 мл/с;
- пунктирными линиями показаны кривые в случае окисления при расходе воздуха 25 мл/с

Наложение кривых изменения концентраций компонентов реакционной смеси, полученных при окислении МЭЖК подсолнечного масла кислородом воздуха в условиях различной скорости барботажа (рисунок 3.41), с помощью коэффициента трансформации времени (процедура обработки описана в [154]) демонстрирует идентичность путей протекания исследуемого процесса при изменении области его протекания. На рисунке 3.43 показано полное наложение друг на друга кривых с графиков (А)-(Г) рисунка 3.41.

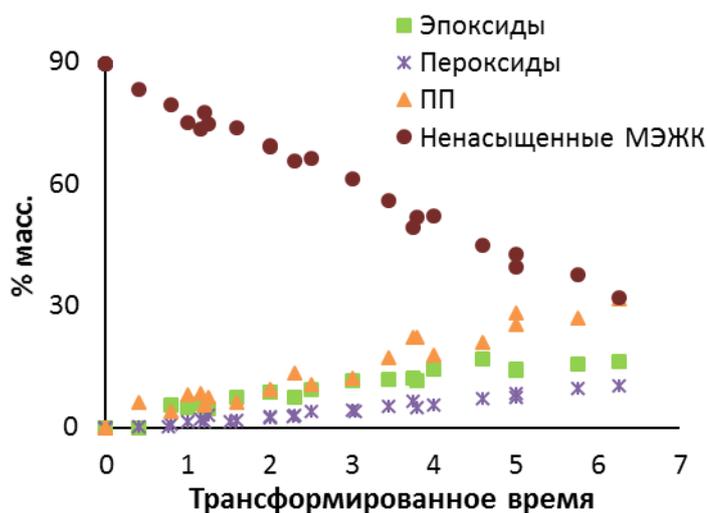


Рисунок 3.43 – Кривые изменения концентраций компонентов в ходе аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 80°C и различных расходах воздуха (5, 10, 15 и 20 мл/с), модифицированные посредством коэффициента трансформации времени

График зависимости коэффициента трансформации времени от расхода воздуха (рисунок 3.44) наглядно демонстрирует режимы (области), при которых протекает процесс аэробного окисления МЭЖК в условиях конкретной скорости подачи воздуха в реакционную массу. Уравнение зависимости выводится на основе выражения для коэффициента массопереноса в гетерогенной системе «газ-жидкость» [17]:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{K_a}{\beta_{\Gamma}} + \frac{1}{\beta_{\text{ж}}}, \text{ откуда } \beta = \frac{\beta_{\Gamma}\beta_{\text{ж}}}{K_a\beta_{\text{ж}} + \beta_{\Gamma}}$$

где β – общий коэффициент массопереноса между газом и жидкостью; K_a – константа абсорбции; β_{Γ} – коэффициент массопереноса между газом и поверхностью раздела фаз; $\beta_{\text{ж}}$ – коэффициент массопереноса между поверхностью раздела фаз и объемом жидкости.

Поскольку наблюдаемая скорость реакции линейно зависит от коэффициента массопереноса при лимитировании процесса диффузией [17], получаем следующее уравнение:

$$f = \frac{2 \cdot U}{16 + U}$$

где f – коэффициент трансформации, величина, пропорциональная наблюдаемой скорости превращения реагентов; U – скорость подачи воздуха, мл/с; 2 – величина, пропорциональная $\beta_{\text{ж}}$; 16 – величина пропорциональная произведению $K_{\text{а}} \cdot \beta_{\text{ж}}$.

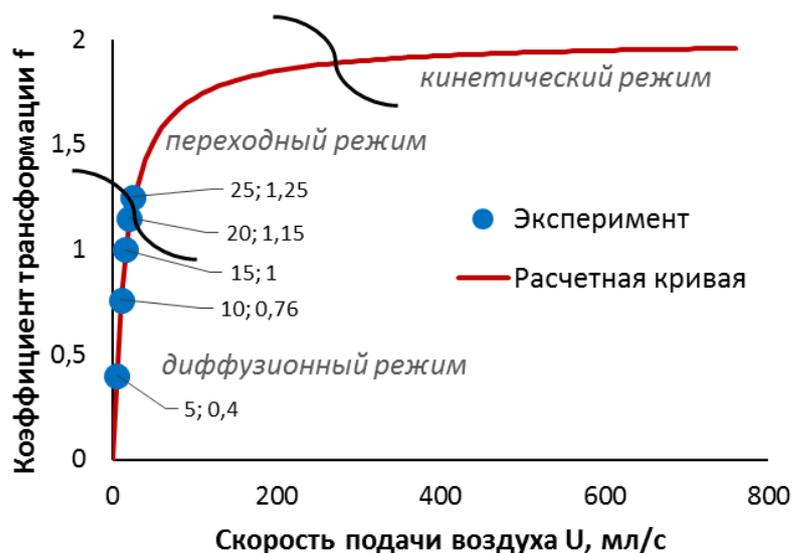


Рисунок 3.44 – Области протекания процесса аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 80°C (зависимость между коэффициентом трансформации и скоростью подачи воздуха)

Итак, можно заключить, что окисление МЭЖК кислородом воздуха при различных режимах, приводит к аналогичным результатам, то есть пути преобразования исходных эфиров не зависят от области протекания процесса. Однако, наблюдается сильное влияние расхода воздуха как на скорость всего процесса в целом (то есть расходования исходных МЭЖК), так и на скорость реакций последовательного преобразования всех промежуточных продуктов (радикалы, эпоксиды, пероксиды) до конечных (ПП). Таким образом, следует ожидать, что переход в кинетическую область в случае исследуемого процесса приведет к значительному ускорению всех промежуточных реакций, и в

конечном итоге мы сможем наблюдать, в основном, лишь накопление так называемых «побочных продуктов», или сложных эфиров, образующихся в ходе реакций типа Байера-Виллигера. Этот вывод подтверждается данными, изображенными на графиках рисунков 3.23 и 3.42, где увеличение расхода воздуха сокращает индукционный период образования ПП при окислении МЭЖК со значительной долей эфиров мононенасыщенных жирных кислот. В дополнение стоит отметить целесообразность изучения закономерностей аэробного окисления МЭЖК в условиях диффузионного режима, так как в данном случае мы имеем возможность наблюдать закономерности накопления и превращения всех промежуточных продуктов системы и, как следствие, устанавливать основные пути протекания всего процесса в целом, чего, очевидно, было бы нелегко добиться, проводя окисление в кинетической области.

3.4.3. Влияние температуры

Влияние температуры на процесс окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха исследовали путем проведения соответствующей серии экспериментов по аэробному окислению МЭЖК подсолнечного масла при 80, 90, 100 и 110° в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) и расходе воздуха 20 мл/с.

Увеличение температуры процесса приводит к росту начальных скоростей образования эпоксидов и побочных продуктов (рисунок 3.45 (Б)-(В)). Кроме того, аналогично влиянию расхода воздуха, ускоряются и процессы преобразования промежуточных продуктов – пероксидов и эпоксидов – в конечные продукты – ПП. На рисунке 3.45 (В) хорошо заметно довольно резкое ускорение так называемых «побочных процессов» с повышением температуры окисления МЭЖК подсолнечного масла от 80 до 110°С. Но в отличие от объемной скорости подачи воздуха, увеличение температуры заметно не

сказывается на начальной скорости первичных процессов аэробного окисления, то есть образования пероксо-радикалов и гидропероксидов.

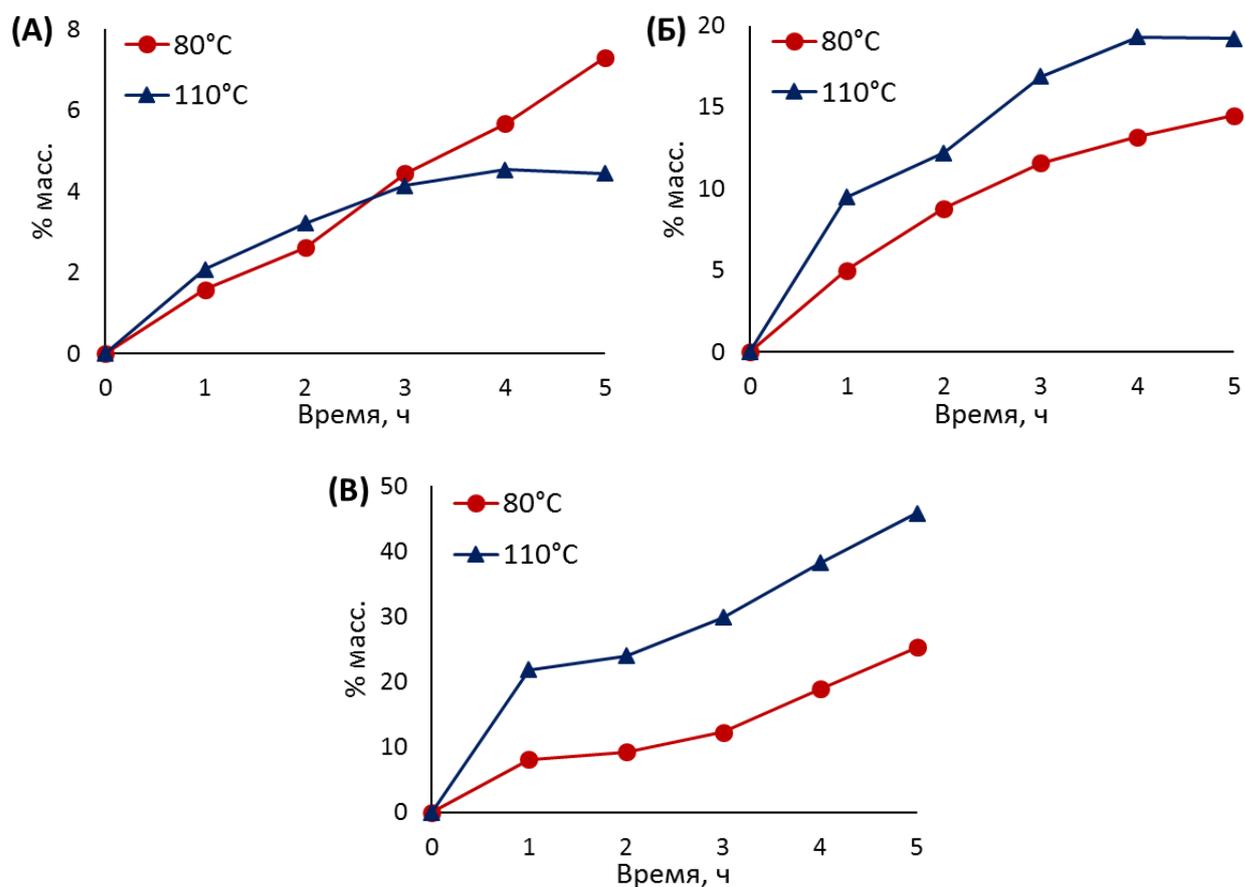


Рисунок 3.45 – Изменение концентрации (А) пероксидов, (Б) эпоксицированных МЭЖК и (В) побочных продуктов в ходе аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 80 и 110°C, и расходе воздуха 20 мл/с

Влияние температуры на вторичные процессы окисления также видно на графиках зависимости концентраций компонентов от количества прореагировавших МЭЖК (то есть конверсии). Повышение температуры с 80 до 90°C при окислении МЭЖК подсолнечного масла заметно ускоряет процессы с более высокой энергией активации, протекание которых, судя по всему, было не так очевидно при пониженных температурах (рисунок 3.46).

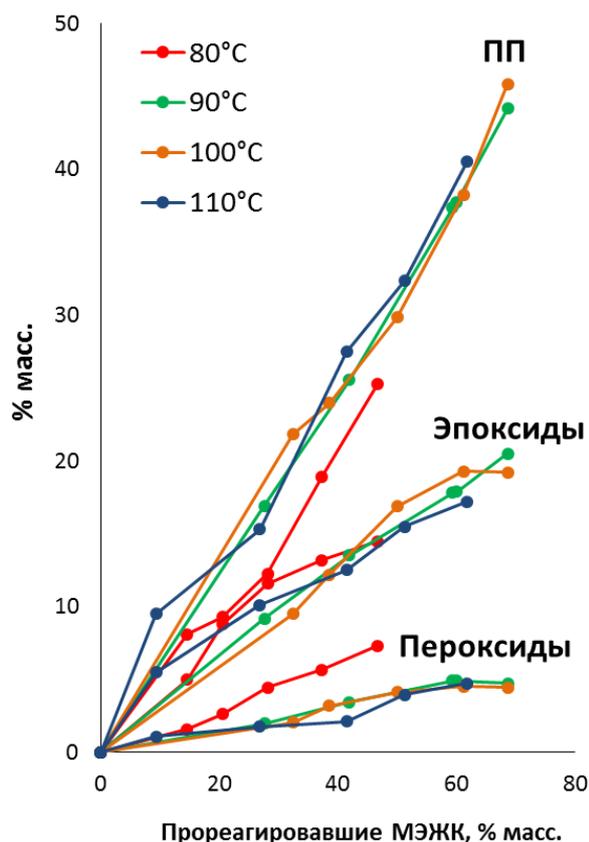


Рисунок 3.46 – Изменение концентраций продуктов аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 80, 90, 100 и 110°C, и расходе воздуха 20 мл/с

На графиках рисунка 3.46 к тому же видно, что селективность эпокси́дирования не зависит от температуры. С ростом температуры происходит лишь увеличение начальной скорости образования эпоксидов, а также рост скорости последовательных реакций, в которые они затем вступают, таким образом в определенный момент устанавливается некоторая «стационарная» концентрация эпокси́дированных МЭЖК (рисунок 3.47), отличающаяся для МЭЖК с различным соотношением моно- и полиненасыщенных компонентов в исходном сырье в соответствии с данными, приведенными выше.

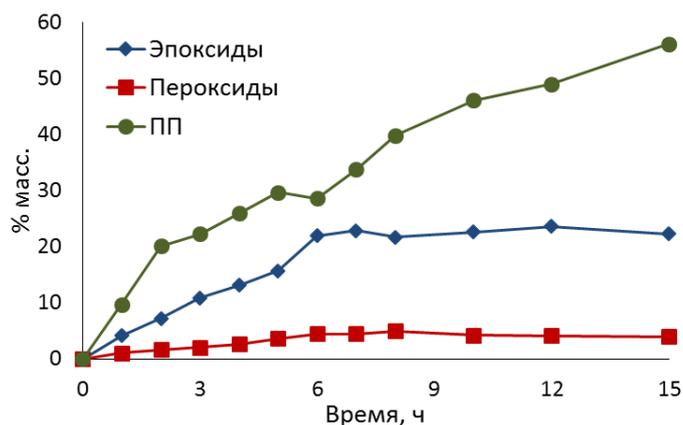


Рисунок 3.47 – Изменение концентрации продуктов аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 90°C и расходе воздуха 20 мл/с

3.4.4. Зависимость от природы МЭЖК

Одним из важных теоретических вопросов окисления МЭЖК является вопрос о сопряженном окислении эфиров кислот с различной степенью ненасыщенности. В основном, составы смесей МЭЖК различных растительных масел (выбранные в рамках настоящего исследования) различаются между собой соотношением эфиров олеиновой и линолевой кислот. Теория свободно-радикальных процессов окисления подразумевает перенос цепей окисления с одной морфологической группы на другую. В нашем случае, речь идет о вовлечении различных радикалов – производных олеиновой кислоты – в цепь окисления линолевой кислоты и наоборот.

Вышеприведенный анализ образования продуктов аэробного окисления МЭЖК – пероксидов, эпоксидов и ПП – показал, что эфиры олеиновой и линолевой кислот расходятся в процессе аэробного окисления независимо друг от друга и по различным механизмам. В одном случае, продукты «первого этапа» окисления эфиров олеиновой кислоты (МЭЖК пальмового олеина и оливкового масла) включают, практически, только пероксиды и эпоксиды.

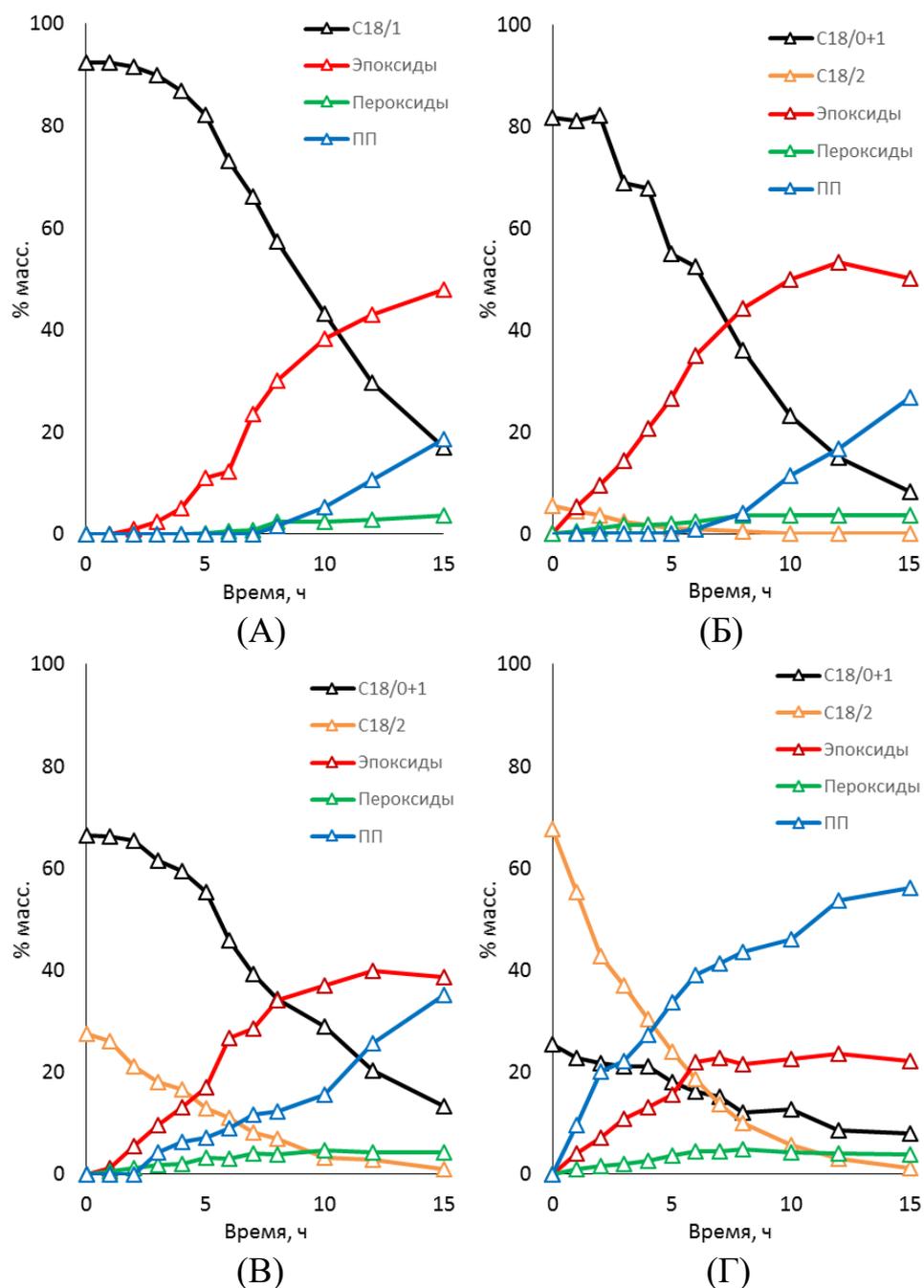


Рисунок 3.48 – Изменение концентраций исходных веществ и продуктов аэробного окисления смесей МЭЖК: (А) пальмового oleина, (Б) оливкового масла, (В) рапсового масла и (Г) подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с

*C18/0 – метил стеарат; C18/1 – метил oleат; C18/2 – метил линолеат

По мере увеличения содержания диненасыщенного компонента в исходном сырье (эфира линолевой кислоты) начальная скорость эпоксидирования заметно

снижается (рисунок 3.48), и параллельно ускоряется протекание так называемых «побочных процессов», представленных, как оговаривалось в разделе 3.3.4, реакциями радикального образования сложных эфиров (реакции типа Байера-Виллигера). При этом, сопутствующим продуктом являются карбоновые кислоты.

Действительно, из набора кривых изменения концентраций эфиров олеиновой и линолевой кислот в ходе аэробного окисления сырья с различным жирнокислотным составом можно получить две единые кривые, показывающие характер расходования моно- и диненасыщенных соединений в системе соответственно (рисунок 3.49). Такая зависимость достигается путем сдвигания времени для каждой кривой, соответствующей меньшей доле компонента в исходном сырье, на величину, необходимую для совпадения точки начала расходования эфира с какой-либо точкой предыдущей кривой, соответствующей большей концентрации вещества в исходной смеси. Таким образом, кривые расходования каждого из эфиров, полученные для процессов аэробного окисления смесей МЭЖК различных растительных масел, образуют единые кривые, приведенные на графике рисунка 3.49, что служит доказательством предположения о существовании разных маршрутов процесса, по которым расходуются эфиры жирных кислот с различным числом двойных углерод-углеродных связей, причем, судя по всему, эти маршруты практически не пересекаются.

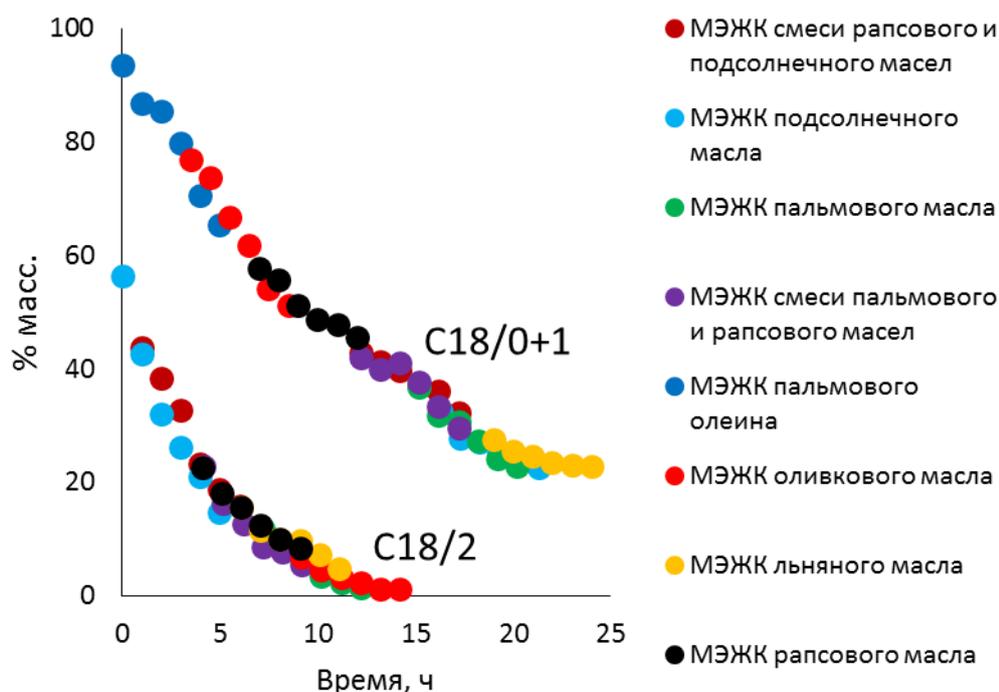


Рисунок 3.49 – Изменение концентраций метиловых эфиров олеиновой и линолевой кислот в ходе аэробного окисления различных смесей МЭЖК в присутствии пропандиолата молибдена ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 110°C и расходе воздуха 10 мл/с

Следовательно, соотношение реакционной способности в различных типах реакций, составляющих в совокупности весь процесс аэробного окисления, неодинаково для эфиров моно- и диненасыщенных жирных кислот. С учетом предварительно выявленных закономерностей расходования эфиров олеиновой и линолевой кислот, следует сделать вывод о равенстве констант скоростей их расходования при идентичных условиях проведения процесса независимо от их соотношения в исходном сырье.

3.5. Математическая модель процесса окисления МЭЖК кислородом воздуха

Результаты исследования закономерностей образования и строения продуктов аэробного окисления МЭЖК (раздел 3.3), а также анализа различных серий экспериментов (раздел 3.4) позволяют:

- выявить общие закономерности протекания процесса аэробного окисления смесей МЭЖК с различным содержанием эфиров моно- и диненасыщенных жирных кислот;
- установить брутто-схему процесса, учитывающую все основные направления протекающих в системе реакций;
- разработать математическую модель, которая должна адекватно описывать экспериментальные данные.

3.5.1. Общие закономерности протекания процесса аэробного окисления смесей МЭЖК

Существенной и необычной особенностью процессов окисления МЭЖК с различным соотношением эфиров олеиновой и линолевой кислот является тот факт, что их расходование в процессе окисления происходит без взаимного влияния на кинетику их элементарных реакций, как это вытекает из рассмотрения рисунка 3.49. Возможно, этот феномен связан с тем, что окисление происходит под воздействием сильного диффузионного контроля реакции (раздел 3.4.2). Благодаря этому обстоятельству нет развития цепных процессов, что в значительной степени останавливает возможность установления равновесия радикалов, образованных эфирами различного строения (с различной степенью ненасыщенности). Учитывая сложную конформацию молекул МЭЖК в растворе (глобулярную, что, по-видимому, и обуславливает чрезвычайно низкую вязкость МЭЖК), можно сделать вывод о том, что образующиеся пероксидные радикалы предпочтительно реагируют внутримолекулярно. Поскольку нет перекрёстных процессов передачи цепей (как и самих цепей

окисления), расходование эфиров олеиновой и линолевой кислот происходит индивидуально, что и наблюдаем на рисунке 3.49.

Мы попытались обработать кинетические кривые одновременного расходования эфиров олеиновой и линолевой кислот в процессе окисления эфиров жирных кислот оливкового, рапсового, подсолнечного масел и пальмового олеина. Для аппроксимации экспериментальных точек выбрали уравнение первого порядка. Учет индукционного периода осуществляли введением в уравнение дополнительной константы расходования ингибитора, величину которой подбирали так, чтобы влияние ингибиторов заканчивалось при конверсии исходных эфиров около 5%. Для аппроксимации экспериментальных данных выбрали систему уравнений:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{1,2} \cdot (I_0 - I) \cdot C \quad (1)$$

$$-\frac{dI}{dt} = k_i \cdot I \quad (2)$$

где $k_{1,2}$ – константы расходования эфиров олеиновой и линолевой кислот соответственно;

k_i – константа расходования ингибитора I , с принятой начальной концентрацией $[I]_0 = 1$.

На рисунках 3.50 (А) – (Г) приведены результаты моделирования экспериментальных данных расходования метиловых эфиров олеиновой и линолевой кислот, полученных при аэробном окислении МЭЖК различных масел: пальмового олеина, оливкового, рапсового и подсолнечного масел соответственно, в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с. Выбор масел обусловлен тем, что соотношение эфиров с одной и двумя двойными углерод-углеродными связями меняется в широком пределе.

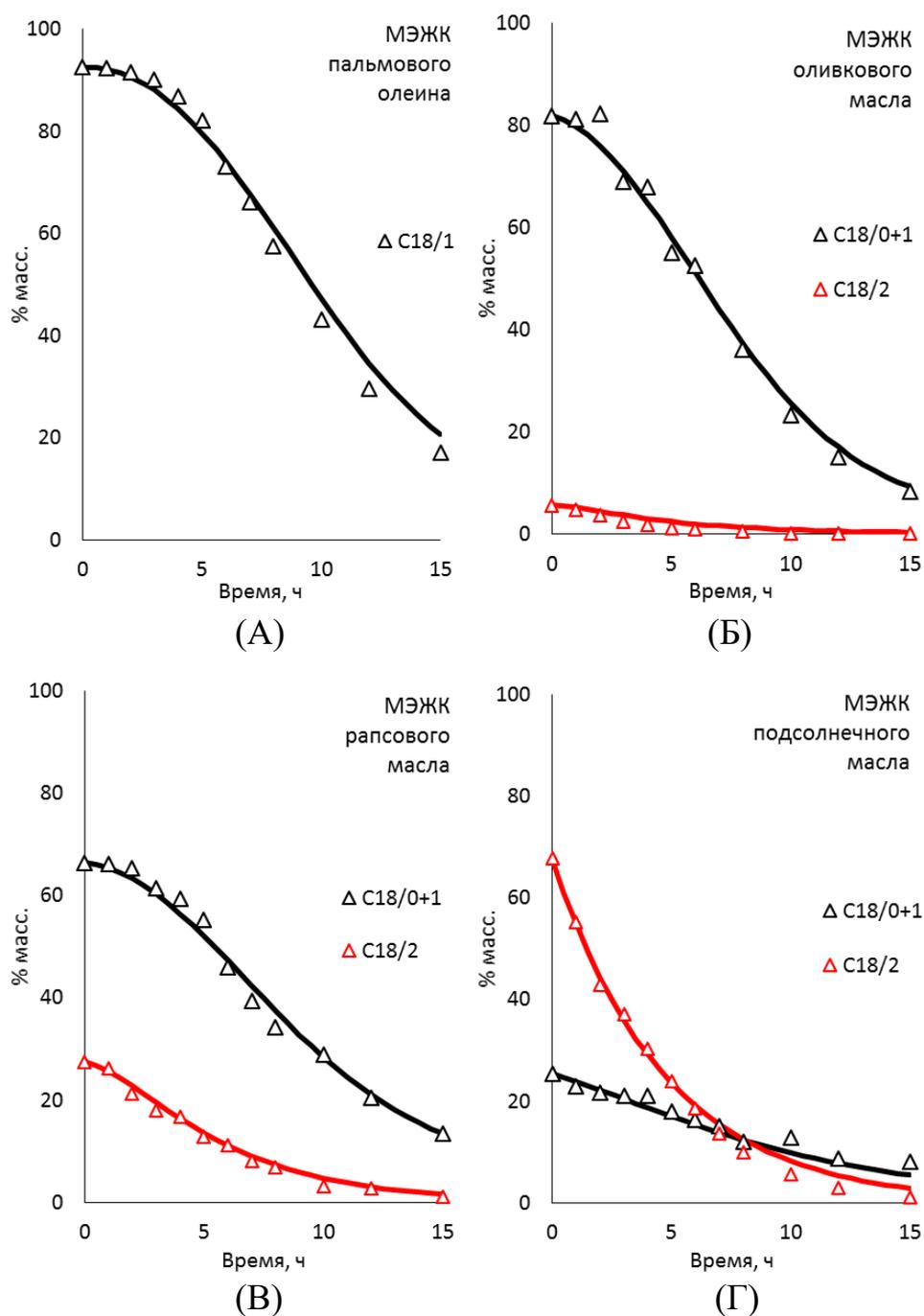


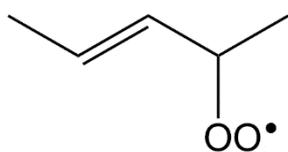
Рисунок 3.50 – Аппроксимация расчетной кривой кинетических данных (точек) расходования метиловых эфиров олеиновой (черная линия) и линолевой (красная линия) кислот в ходе аэробного окисления смесей МЭЖК: (А) пальмового олеина, (Б) оливкового масла, (В) рапсового масла, (Г) подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибдена ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с

Как и предполагали, константы скоростей расходования эфиров с различной степенью ненасыщенности (k_1 и k_2 , соответственно) оказались

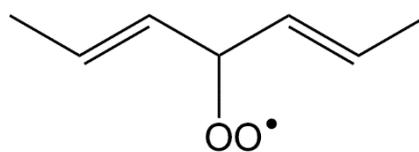
равными, хотя константа расходования ингибитора для каждого случая, судя по всему, определяла количество оставшегося антиоксиданта после подготовки смеси МЭЖК к экспериментам.

Константы скоростей реагирования эфиров С18/1 и С18/2 составляют соответственно 0,06 и 0,21 ч⁻¹ для процессов окисления различного сырья кислородом воздуха в указанных условиях. Константы расходования ингибитора находились в пределах 0,7 – 1,0 час⁻¹.

Далее необходимо определить общую схему направлений протекания реакций в исследуемой системе. Как уже обсуждалось выше, первичными процессами аэробного окисления смесей МЭЖК растительных масел являются реакции образования пероксильных радикалов, которые, в зависимости от количества двойных связей в кислотном радикале сложного эфира (олеиновая или линолевая кислота), различаются по своему строению и свойствам:



R-I



R-II

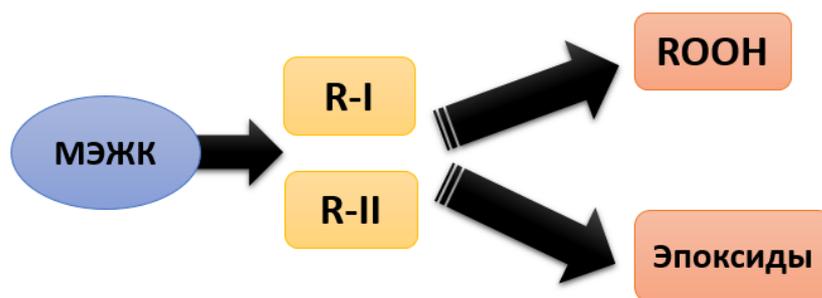
По-видимому, наличие одной или двух вицинальных двойных связей у атома углерода радикалов R-I и R-II в значительной степени определяет реакционную способность не только соответствующих радикалов, но и образующихся из них гидропероксидов. Возможно, на реакционной способности образующихся перекисных производных сказывается и способность образовывать различные конформации, что играет чрезвычайно важную роль для внутримолекулярных превращений.

Таким образом, главным различием при протекании реакций образования пероксидных соединений является скорость, повышение которой, как сообщалось и ранее в литературных данных (см. раздел 1.1), наблюдается для более реакционноспособных полиненасыщенных соединений с образованием

радикала R-II. В этих случаях практически отсутствует индукционный период окисления.

Действительно, на кинетических кривых расходования МЭЖК (рисунки 3.48, см. раздел 3.4) имеется ярко выраженный индукционный период окисления эфиров олеиновой кислоты, который практически отсутствует у кривых расходования более реакционноспособных эфиров линолевой кислоты.

Различная реакционная способность радикалов R-I и R-II проявляется и в их дальнейших превращениях. Далее, образующиеся пероксидные радикалы ведут, в основном, две реакции: для всех эфиров, образующиеся радикалы реагируют либо внутримолекулярно, либо с другим эфиром с образованием соответствующих пероксидов и эпоксидов, в соответствии со схемой, приведенной в разделе 3.1.



В случае МЭЖК оливкового масла (мононенасыщенные эфиры) соответствующая гидроперекись может полностью участвовать в каталитическом процессе гидроперекисного эпоксидирования (см. рисунок 3.6), тогда как эфиры жирных кислот подсолнечного масла (большая доля эфиров линолевой кислоты) лишь частично могут способствовать протеканию этого каталитического процесса (рисунки 3.4 и 3.5).

Более реакционноспособный радикал R-II, помимо указанных реакций, участвует в ином маршруте превращений с образованием соединений, условно называемых в настоящей работе «побочными продуктами», ПП.



Возможно, пероксо-радикалы в случае *бис*-аллильных систем образуют ПП через реакции квадратичного обрыва с образованием кетонов, которые затем участвуют в реакции Байера-Виллигера.

Тем не менее, общие закономерности накопления и расходования перекисных и эпоксидных соединений, по-видимому, остаются схожими для МЭЖК всех растительных масел: после достижения определенного максимума концентрации гидропероксидов и эпоксидов, начинается их интенсивное расходование.

3.5.2. Брутто-модель процесса

Принимая во внимание все установленные закономерности процессов расходования метиловых эфиров жирных кислот в ходе аэробного окисления, а также данные анализа реакционной массы, приведенного в разделе 3.3, возможно составить общую схему протекания радикальных реакций в системе (рисунок 3.51).

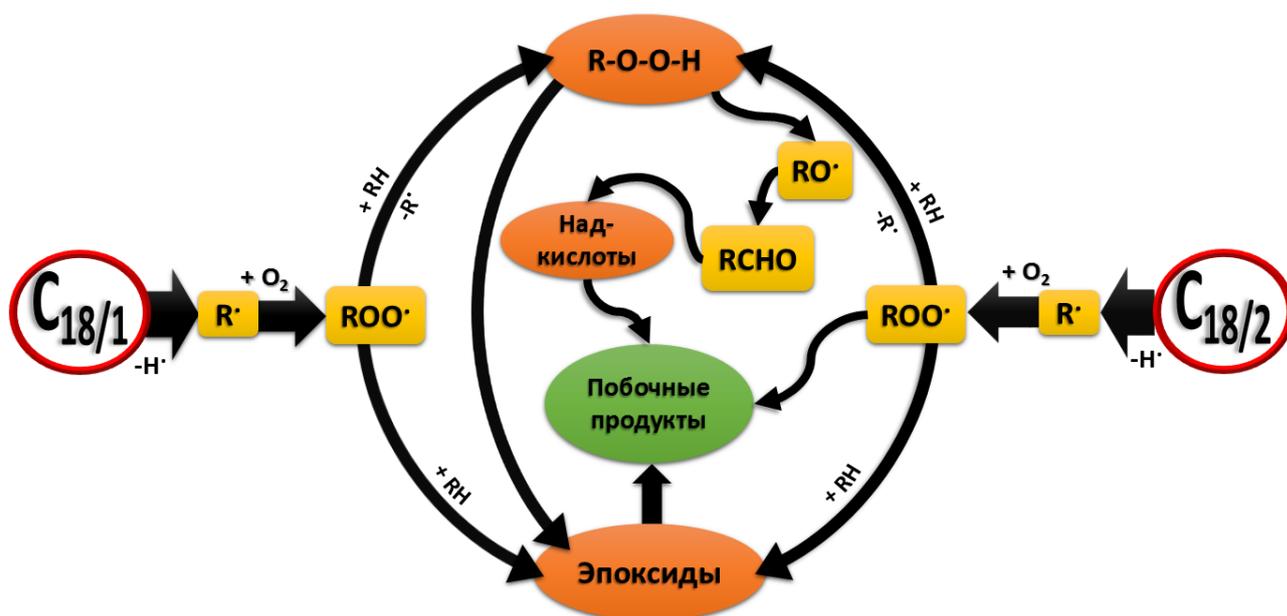


Рисунок 3.51 – Схема преобразования радикалов и веществ в ходе окисления МЭЖК кислородом воздуха

Схема, приведенная на рисунке 3.51, включает в себя реакции с участием промежуточных частиц – радикалов – и промежуточных соединений, в частности надкислот, концентрация которых включена в общую концентрацию пероксидных соединений, получаемую методом йодометрического титрования. С участием надкислот протекает реакция Байера-Виллигера радикального образования сложных эфиров и кислот (ПП). Надкислоты, в свою очередь, образуются в ходе окисления альдегидов. Последние получают в ходе реакции β -расщепления алкокси-радикалов, на которые распадаются гидропероксиды.

Всего схема описывает 14 реакций. Такое подробное описание процесса является довольно громоздким и неудобным для расчетов. Помимо этого, не учитываются все вероятные взаимодействия между промежуточными соединениями – различными радикалами, пероксидами, альдегидами, кетонами и эпоксидами, – которые вряд ли представляется возможным описать ввиду сложности и многообразия протекающих реакций в радикальном процессе. Таким образом, теоретический расчет по данной схеме отражает лишь часть из протекающих в системе превращений, хотя и может дать адекватное математическое описание исследуемого процесса. Следовательно, можно получить ошибочное представление о процессе, ограничивая его лишь определенными реакциями, наблюдаемый результат протекания которых заключается в образовании продуктов, идентифицируемых стандартными физико-химическими методами анализа.

3.5.3. Математическая модель

Исходя из вышесказанного, следует вывод, что для математического моделирования процесса аэробного окисления МЭЖК растительных масел, целесообразно упростить схему реакций, изображенную на рисунке 3.51, указав лишь направления расходования исходных веществ и некоторых промежуточных продуктов, концентрация которых известна, а также приняв допущение о первом порядке всех реакций, за исключением тех, которые

необходимо описать с учетом второго порядка протекания для получения адекватного математического описания. Реакции промежуточных высокореакционноспособных частиц – радикалов – также целесообразно опустить, ввиду их незначимости для итогового расчета концентраций исходных веществ и наблюдаемых продуктов аэробного окисления. Значит, конечная схема превращений включает комплексные константы скоростей, то есть состоящие, вероятно, из нескольких констант, соответствующих превращениям промежуточных продуктов, в том числе различных радикалов. Тем не менее, полученная упрощенная схема реакций, изображенная на рисунке 3.52, четко показывает все направления протекания процесса окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха.

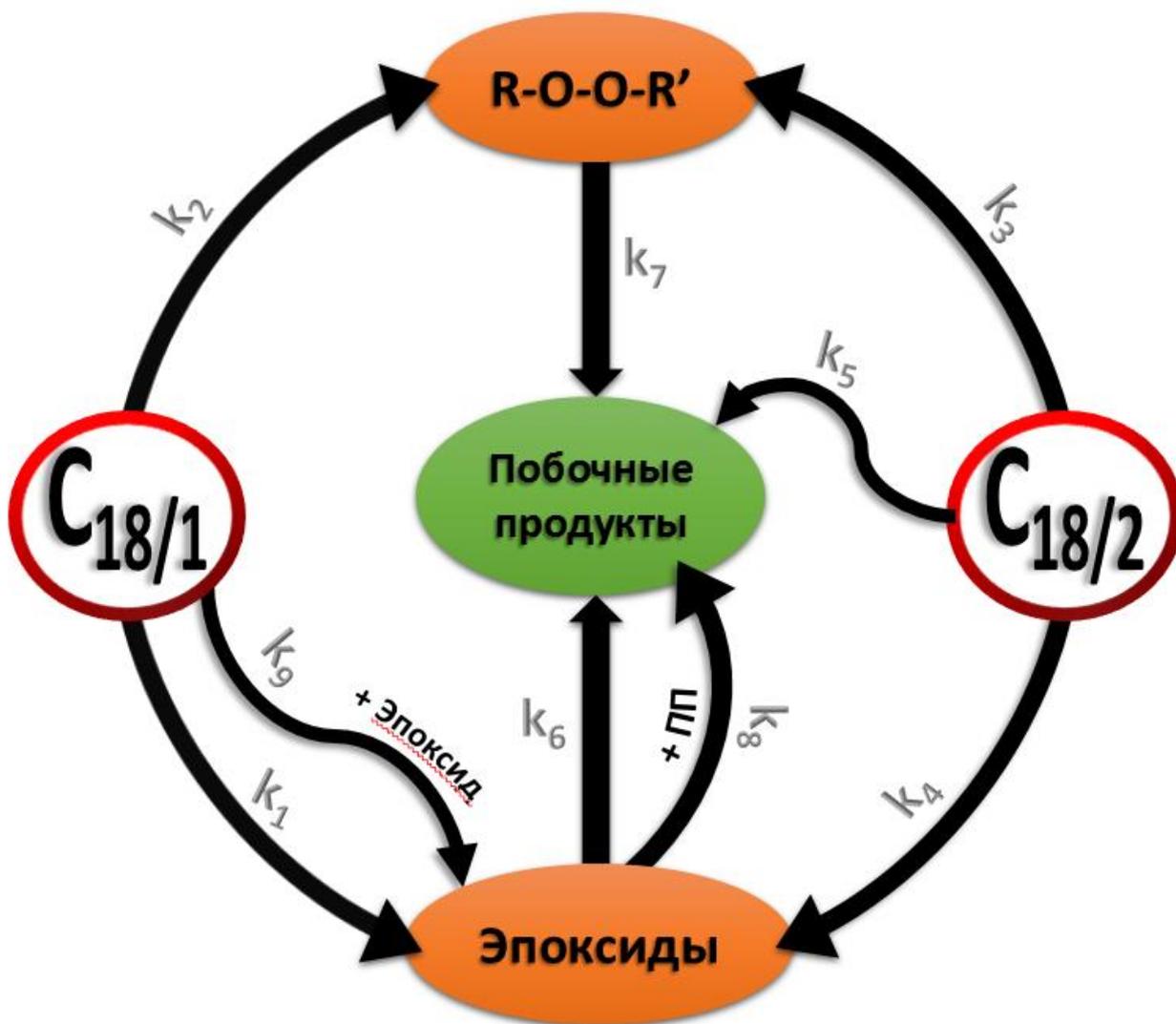


Рисунок 3.52 – Упрощенная схема процесса аэробного окисления МЭЖК

Система дифференциальных уравнений, описывающих процесс по схеме рисунка 3.52 представлена ниже (где ЭП – эпоксиды; ROOR' – пероксидные соединения):

$$\frac{d[C_{18/1}]}{dt} = -k_1[C_{18/1}] - k_2[C_{18/1}] - k_9[C_{18/1}][\text{ЭП}] \quad (3)$$

$$\frac{d[C_{18/2}]}{dt} = -k_3[C_{18/2}] - k_4[C_{18/2}] - k_5[C_{18/2}] \quad (4)$$

$$\frac{d[ROOR']}{dt} = k_2[C_{18/1}] + k_3[C_{18/2}] - k_7[ROOR'] \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{ЭП}]}{dt} = k_1[C_{18/1}] + k_4[C_{18/2}] + k_9[C_{18/1}][\text{ЭП}] - k_6[\text{ЭП}] - k_8[\text{ЭП}][\text{ПП}] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{ПП}]}{dt} = k_6[\text{ЭП}] + k_5[C_{18/2}] + k_7[ROOR'] + k_8[\text{ЭП}][\text{ПП}] \quad (7)$$

Константы $k_1 - k_9$ были найдены путем обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов для нелинейных функций с использованием в качестве исходных констант значений, рассчитанных по начальным скоростям расходования метиловых эфиров олеиновой и линолевой кислот, образования эпоксидированных МЭЖК, пероксидных соединений и ПП. Минимизация суммы квадратов отклонений расчетных и опытных значений концентраций эфиров и продуктов их окисления кислородом воздуха позволила получить значения констант скоростей реакций, с помощью которых возможно описать экспериментальные данные с высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 \approx 0,95$ для каждой корреляции).

Для процессов аэробного окисления МЭЖК разного состава в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с выше приведены суммарные константы скоростей расходования эфиров олеиновой и линолевой кислот. С учетом упрощенной схемы (рисунок 3.52) и системы дифференциальных уравнений (3)-(7) получено распределение констант скоростей расходования исходных эфиров по реакциям образования пероксидов, эпоксидов и ПП, что соответствует кривым изменения

концентраций компонентов, изображенным на графиках рисунка 3.53. Соответствующие константы скоростей $k_1 - k_9$ представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Константы скоростей реакций, протекающих при аэробном окислении МЭЖК растительных масел в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с (в соответствии со схемой рисунка 3.52)

<i>МЭЖК</i>	$k_1,$ ч^{-1}	$k_2,$ ч^{-1}	$k_3,$ ч^{-1}	$k_4,$ ч^{-1}	$k_5,$ ч^{-1}	$k_6,$ ч^{-1}	$k_7,$ ч^{-1}	$k_8,$ $\text{ч}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$k_9,$ $\text{ч}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$
<i>Пальмового олеина</i>	0,055	0,005	0	0	0	0,02	0	0,004	0,0022
<i>Оливкового масла</i>	0,055	0,005	0,020	0,19	0	0,02	0	0,004	0,0022
<i>Рапсового масла</i>	0,055	0,005	0,020	0,10	0,090	0,02	0	0,004	0,0022
<i>Подсолнечного масла</i>	0,055	0,005	0,015	0,05	0,145	0,04	0	0	0,0022

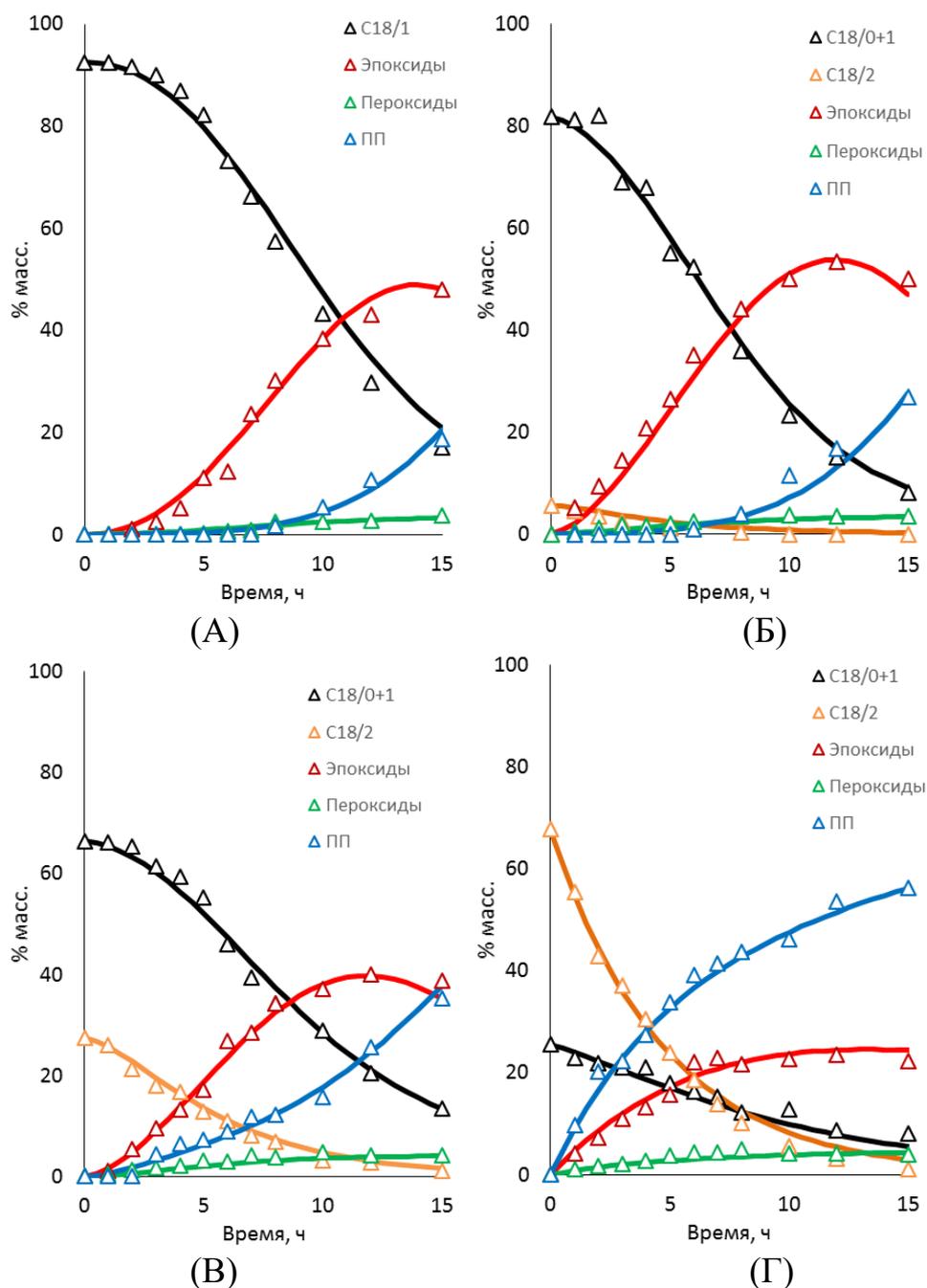


Рисунок 3.53 – Изменение концентраций исходных веществ и продуктов аэробного окисления смесей МЭЖК: (А) пальмового олеина, (Б) оливкового масла, (В) рапсового масла и (Г) подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с

*C18/0 – метил стеарат; C18/1 – метил олеат; C18/2 – метил линолеат

**Символами обозначены экспериментальные значения, линиями – расчетные кривые

Исходя из данных таблицы 3.2 следует, что характер расходования мононенасыщенного эфира олеиновой кислоты остается одинаковым при изменении начальной концентрации этого соединения в исходном сырье. Реакция автокаталитического образования эпоксициклированных производных метилового эфира олеиновой кислоты с константой скорости k_9 объясняется с помощью литературных источников, в которых авторы подтвердили образование эпоксидного цикла из алкоксильного радикала [103]. То есть, образующийся из эфира $C_{18/1}$ пероксо-радикал сначала эпоксициклирует одну из исходных молекул МЭЖК, после чего получившийся алкокси-радикал перегруппировывается в эпокси-аллильный (см. раздел 1.1), что в конечном итоге приводит к образованию двух молекул эпоксициклированных производных МЭЖК. Это также объясняет отсутствие сопутствующих эпоксидам продуктов на начальных стадиях аэробного окисления МЭЖК с высоким содержанием мононенасыщенного компонента (см. рисунок 3.7).

Относительно диненасыщенного эфира линолевой кислоты, в целом, можно сделать аналогичный вывод о неизменности характера его расходования при изменении доли в исходном сырье, поскольку итогом всех превращений все равно является увеличение концентрации ПП. Тем не менее, с ростом доли эфира $C_{18/2}$ в исходном сырье наблюдаемая скорость превращения этого вещества в побочные продукты увеличивается. Вероятно, это связано с тем, что в системе образуется больше радикалов *бис*-аллильного типа, склонных к реакциям квадратичного обрыва цепи с образованием кетонов, которые вступают в реакцию Байера-Виллигера активнее, чем в случае протекания этой реакции через эпоксициклированные производные МЭЖК. Возможен и другой вариант, по которому моноэпоксициклированные производные, образующиеся из эфира линолевой кислоты и содержащие одну олефиновую С-С-связь в своём строении, обладают большей реакционной способностью, по сравнению с насыщенными эпоксидами, образующимися из эфира олеиновой кислоты. Разработанная схема (рисунок 3.52), очевидно, допускает различные варианты путей образования ПП, которые, скорее всего, имеют место быть в различной степени в исследуемом процессе,

ввиду радикального характера превращений, протекающих в ходе аэробного окисления.

Константа скорости k_7 превращения пероксидных соединений в ПП в результате расчетов оказалась равна нулю. Однако, необходимо заметить, что это лишь видимая скорость реакции, и на самом деле пероксиды, особенно образующиеся из диненасыщенных соединений исходной смеси МЭЖК могут с достаточно большой скоростью распадаться на побочные продукты, особенно учитывая присутствие в системе молибденил-содержащего комплекса, что в конечном итоге приводит к весьма низкому уровню пероксидных соединений в системе. Проведение процесса до полного исчерпания промежуточных продуктов (пероксидов и эпоксидов) все же позволяет наблюдать в системе реакции расходования пероксидов. В то же время, поскольку система является многокомпонентной, и одновременно в ней присутствуют различные интермедиаты, в том числе радикалы разного строения, которые могут по множеству путей взаимодействовать друг с другом, а также механизм образования ПП может включать различное число стадий, предложенный путь наблюдаемого перехода эфиров $C_{18/2}$ в побочные продукты является уместным для изучаемого процесса, ведь таким образом охватывается весь спектр возможных взаимодействий, при одновременном упрощении расчетов. Кроме того, сравнение результатов аэробного окисления сырья с различным содержанием моно- и диненасыщенных соединений четко показывает, что, так называемые, побочные продукты образуются быстрее именно в случае повышенного содержания диненасыщенных соединений в исходной смеси МЭЖК.

Примечательно сравнение расчетных констант скоростей реакций, протекающих в процессе аэробного окисления МЭЖК в присутствии молибденилсодержащего комплекса и без него (таблицы 3.3-3.4). В случае, когда аэробному окислению подвергаются смеси МЭЖК, содержащие преимущественно диненасыщенный компонент, введение в систему комплекса молибденила приводит к значительному увеличению константы скорости

преобразования исходных эфиров в побочные продукты. В случае смесей МЭЖК с высоким содержанием эфиров мононенасыщенной олеиновой кислоты, напротив, наблюдается рост скорости эпексидирования, что связано со строением этого вещества и образующихся из него веществ и радикалов, поскольку пути преобразования эфира $C_{18/1}$ в побочные продукты не наблюдается. В случае эфира олеиновой кислоты ПП образуются через соответствующие эпексидные соединения, причем в том числе автокаталитическим путем с константой скорости k_8 , что можно объяснить следующим образом: путем расщепления эпексидированных МЭЖК образуются альдегиды и, как следствие, надкислоты, которые ответственны за преобразование в побочные продукты все новых молекул эпексидов.

Таблица 3.3 – Константы скоростей реакций, протекающих при аэробном окислении МЭЖК подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) и без него при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с (в соответствии со схемой рисунка 3.52)

	$k_1,$ ч^{-1}	$k_2,$ ч^{-1}	$k_3,$ ч^{-1}	$k_4,$ ч^{-1}	$k_5,$ ч^{-1}	$k_6,$ ч^{-1}	$k_7,$ ч^{-1}	$k_8,$ $\text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	$k_9,$ $\text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$
<i>Аэробное окисление</i>	0,045	0,015	0,110	0,03	0,070	0,075	0,15	0	0,0022
<i>Эффект введения пропандиолата молибденила</i>	0,055	0,005	0,015	0,05	0,145	0,040	0	0	0,0022

Таблица 3.4 – Константы скоростей реакций, протекающих при аэробном окислении МЭЖК оливкового масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) и без него при 110°C и расходе воздуха 15 мл/с (в соответствии со схемой рисунка 3.52)

	$k_1,$ ч^{-1}	$k_2,$ ч^{-1}	$k_3,$ ч^{-1}	$k_4,$ ч^{-1}	$k_5,$ ч^{-1}	$k_6,$ ч^{-1}	$k_7,$ ч^{-1}	$k_8,$ $\text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	$k_9,$ $\text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$
<i>Аэробное окисление</i>	0,015	0,014	0,20	0	0	0,013	0	0,0075	0,0065
<i>Эффект введения пропандиолата молибденила</i>	0,045	0,005	0,02	0,19	0	0,020	0	0,0006	0,0025

Также в случае МЭЖК оливкового масла хорошо заметно влияние молибденилового комплекса на пути образования эпоксидов. В отсутствие катализатора существенный вклад в образование эпоксицированных производных МЭЖК вносит реакция второго порядка с константой скорости k_0 , в то время как добавка молибденсодержащего комплекса ускоряет реакцию образования эпоксидов первого порядка с константой скорости k_1 , которая, по-видимому, включает формирование комплексов соединения молибдена с гидропероксидом или пероксо-радикалом из эфира олеиновой кислоты.

Автокаталитический путь преобразования эпоксидов в ПП в случае МЭЖК оливкового масла в значительной степени наблюдается при проведении процесса в отсутствие катализатора, что может быть связано с повышенной концентрацией пероксидных соединений, которые, распадаясь, обуславливают последовательные превращения эпоксицированных МЭЖК посредством реакций, например, с надкислотами.

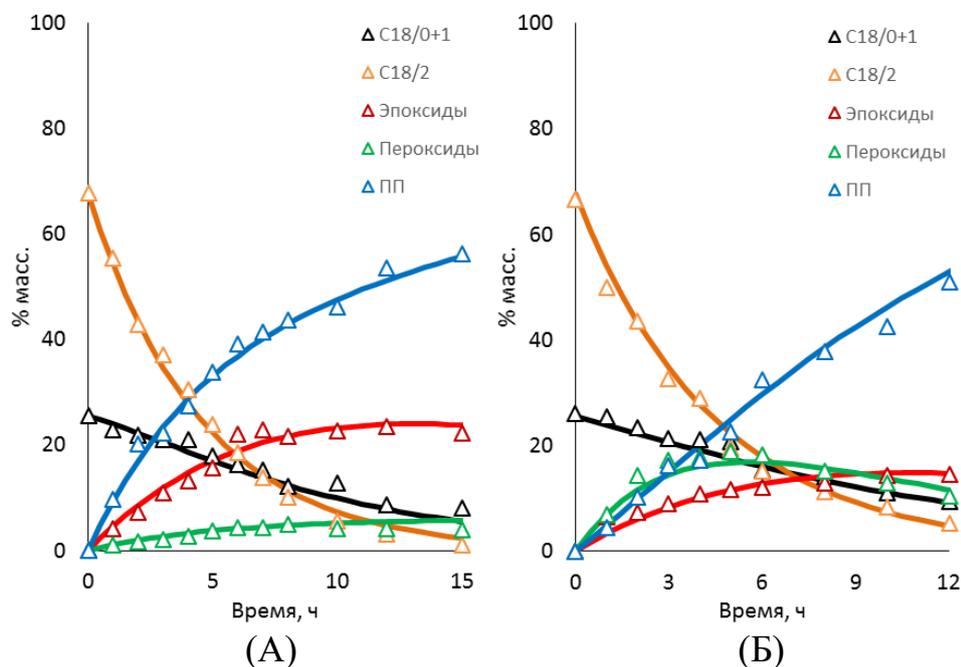


Рисунок 3.54 – Изменение концентраций исходных веществ и продуктов аэробного окисления смесей МЭЖК подсолнечного масла (А) в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) и (Б) без него при 110°C и расходе воздуха 20 мл/с

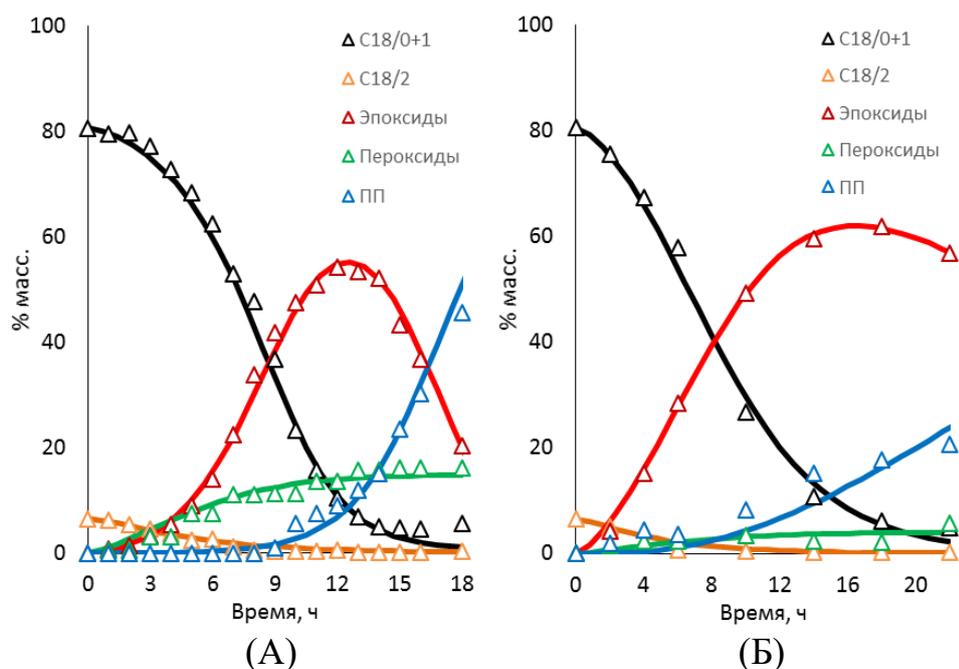


Рисунок 3.55 – Изменение концентраций исходных веществ и продуктов аэробного окисления смесей МЭЖК оливкового масла (А) в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) и (Б) без него при 110°C и расходе воздуха 15 мл/с

Вычислив константы скоростей $k_1 - k_9$ для процесса окисления МЭЖК в условиях различных температур можно оценить энергию активации некоторых реакций эпексидирования, образования пероксидных соединений и побочных продуктов. Как видно из таблицы 3.5, точность расчета не позволяет зафиксировать существенные изменения некоторых констант, таких как, например, константа скорости реакции второго порядка образования эпексидированных производных МЭЖК k_9 . В связи с этим, энергию активации возможно оценить не для всех реакций (направлений процесса аэробного окисления МЭЖК). Необходимо также заметить, что энергия активации, вычисляемая предложенным способом с помощью построения графика в Аррениусовских координатах, является все же некоторой эффективной величиной, так как представленные константы являются комплексными и скорее всего представляют из себя сумму нескольких (или множества) констант,

относящихся ко всем взаимодействиям, реально имеющим место в исследуемом процессе, в том числе диффузионным.

Таблица 3.5 – Константы скоростей реакций, протекающих при аэробном окислении МЭЖК подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л) при 90-120°C и расходе воздуха 25 мл/с (в соответствии со схемой рисунка 3.52)

	$k_1,$ ч^{-1}	$k_2,$ ч^{-1}	$k_3,$ ч^{-1}	$k_4,$ ч^{-1}	$k_5,$ ч^{-1}	$k_6,$ ч^{-1}	$k_7,$ ч^{-1}	$k_8,$ $\text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	$k_9,$ $\text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$
90°C	0,03	0,003	0,020	0,05	0,10	0,04	0	0	0,0022
100°C	0,06	0,003	0,022	0,10	0,15	0,17	0	0	0,0022
110°C	0,08	0,005	0,030	0,12	0,25	0,17	0	0	0,0022
120°C	0,10	0,005	0,032	0,12	0,28	0,17	0	0	0,0022

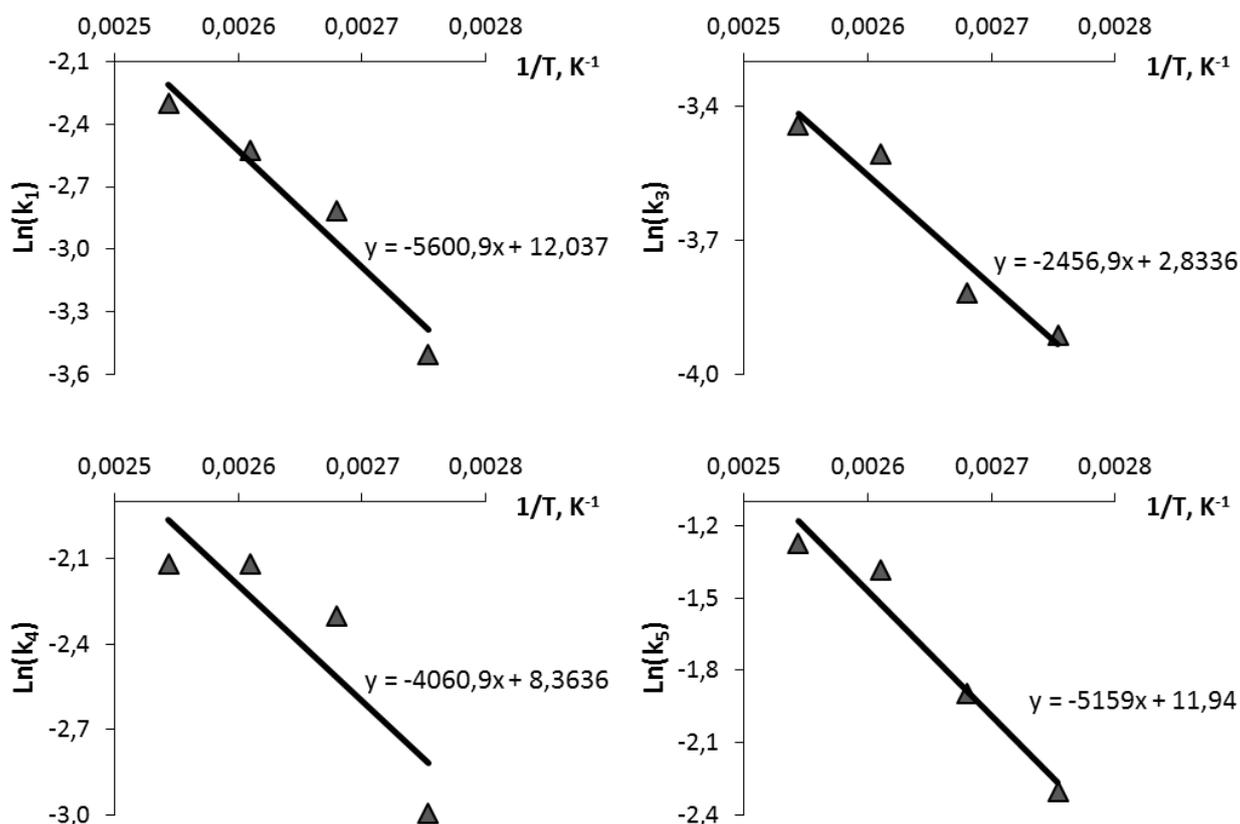


Рисунок 3.56 – Зависимости натуральных логарифмов констант скоростей образования пероксидов, эпоксидов и побочных продуктов, вычисленных для процесса аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла в присутствии пропандиолата молибденила ($5 \cdot 10^{-4}$ мг-ат Мо/л), от обратной температуры (Аррениусовские координаты)

Таким образом, в данном случае мы вычисляем температурный коэффициент, показывающий влияние температуры на какое-либо направление протекания процесса окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха.

Вычисленные с помощью построения графика в Аррениусовских координатах (рисунок 3.56) по данным таблицы 3.5 эффективные энергии активации (температурные коэффициенты направлений протекания аэробного окисления МЭЖК), составляют соответственно $E_a^1 = 46,5$ кДж/моль, $E_a^3 = 20,4$ кДж/моль, $E_a^4 = 33,7$ кДж/моль и $E_a^5 = 42,9$ кДж/моль. Расхождения в полученных значениях E_a различных процессов, протекающих в ходе аэробного окисления МЭЖК, означают, что изучаемый процесс является довольно сложным, с большим количеством одновременно влияющих факторов. Так, судя по величинам рассчитанных эффективных энергий активации, температура в значительной степени оказывает влияние на реакцию образования эпоксидсодержащих соединений из метилового эфира олеиновой кислоты, а также на процессы, приводящие к образованию сложных эфиров и кислот из метилового эфира линолевой кислоты, что неудивительно ввиду необходимости разрыва С-Н и С-С-связей на определенных стадиях этих процессов. В то же время образование пероксидных соединений, из которых главным компонентом являются гидропероксиды, в большей степени определяется диффузионным фактором. По-видимому, полученное значение E_a^3 означает, что для протекания реакции образования гидропероксидов важным фактором влияния является концентрация кислорода на поверхности раздела фаз «газ-жидкость», который непосредственно принимает участие во взаимодействиях с эфирами. Кроме этого, учитывая различное влияние параметров процесса на каждую из реакций, протекающих в реальной системе, полученные температурные коэффициенты могут отражать суммарное влияние нескольких факторов, например, компенсирующих друг друга, на определенные направления протекания аэробного окисления. Тем не менее, с помощью подобных расчетов возможно проследить общую тенденцию, определяющую весь процесс в целом, и, как

следствие, соотношение получаемых продуктов в конкретных условиях проведения процесса. Например, исходя из полученных расчетных значений эффективных энергий активации можно сделать вывод о том, что увеличивая концентрацию кислорода на границе раздела фаз «газ-жидкость» и переводя процесс аэробного окисления МЭЖК в кинетическую область, сильно возрастет скорость образования пероксидных соединений, в том числе и из мононенасыщенного эфира олеиновой кислоты (как видно из таблицы 3.5, температура оказывает на константу k_2 совсем небольшое влияние, аналогично как и на константу k_3), как следствие возрастет скорость, так называемых побочных процессов, связанных в том числе с распадом эпоксидов, инициированным продуктами распада гидропероксидов, и другими реакциями, приводящими к накоплению в реакционной массе сложных эфиров и кислот. Напротив, проведение процесса в глубоко диффузионной области может увеличить выход эпоксидированных производных МЭЖК. Очевидно, параметры проведения процесса необходимо изменять в зависимости от продуктов, которые требуется получить.

3.5.4. Выводы по данным анализа кинетических закономерностей

Исследование кинетических закономерностей процесса окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха, как указано в разделе 3.4.2, в настоящей работе осуществили путем проведения экспериментов в глубоко-диффузионной области. С одной стороны, выход в кинетическую область осложнялся довольно низкой растворимостью кислорода в смесях МЭЖК, и, как следствие, даже при довольно высоких значениях объемной скорости подачи воздуха (30 мл/с) мы достигали, максимум, переходной области протекания процесса. Дальнейшее повышение расхода воздуха (более 30 мл/с) не представлялось возможным в лабораторных условиях.

С другой стороны, данные, приведенные в разделе 3.4.2 говорят о целесообразности изучения процесса именно в диффузионной области,

поскольку переход в кинетическую область (повышение концентрации растворенного кислорода в системе и, соответственно, повышение концентрации всех пероксильных радикалов) значительно повысит скорость всех промежуточных процессов превращений радикалов, пероксидных и эпоксидных производных МЭЖК. В конечном итоге, в кинетической области мы наблюдали бы, в основном, образование конечных продуктов, обозначенных условно как ПП.

Таким образом, для исследуемой системы, в условиях сильного влияния диффузии на скорость превращений, удалось зафиксировать последовательные пути расходования исходных эфиров жирных кислот через промежуточные соединения, и получить схему, учитывающую основные направления процесса (рисунок 3.52). То есть, полученная схема и математическая модель процесса аэробного окисления МЭЖК растительных масел отражают механизм радикальных реакций, составляющих этот, довольно сложный, процесс.

Глава 4. Практическое применение продуктов окисления МЭЖК

Из литературных данных известно, что эпоксицированные растительные масла и их производные обладают пластифицирующими свойствами, в частности, для такого широко используемого полимера, как поливинилхлорид [10, 76, 82], что дает основание испытать получаемые при аэробном окислении МЭЖК эпоксидсодержащие смеси в качестве ПВХ-пластификаторов. Кроме этого, в разделе 3.3.4 было показано образование в ходе исследуемого процесса дополнительных сложноэфирных групп, в том числе в составе эфиров дикарбоновых кислот. Последние также широко используются при изготовлении различных изделий из ПВХ. Поэтому продукты окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха представляют интерес с точки зрения их пластифицирующей способности к поливинилхлориду.

Во-первых, необходимо определить, какие именно соединения в получаемых смесях обладают бóльшим сродством к полимеру, эпоксиды или сложные эфиры. Для этого были получены смеси продуктов аэробного окисления МЭЖК из исходного сырья принципиально различного состава, с преобладанием эфиров моно- и диненасыщенных жирных кислот (МЭЖК оливкового и подсолнечного масел). Таким образом добились различного соотношения эпоксицированных МЭЖК и сложных эфиров (образованных по реакции типа Байера-Виллигера, см. раздел 3.3.4, рисунок 3.22) в смеси продуктов окисления.

Наличие пластифицирующих свойств у вещества по отношению к какому-либо полимеру удобно определять с помощью показателя критической температуры растворения (КТР) полимера в потенциальном пластификаторе. Так, у наиболее распространенного пластификатора ПВХ диоктилфталата КТР полимера составляет 118°C. Слишком завышенный показатель критической температуры растворения полимера в пластификаторе по сравнению со значением для ДОФ, которое можно считать эталонным, обуславливает трудности при переработке полимера в смеси с пластификатором. Поэтому

значения КТР разрабатываемых пластификаторов должны стремиться к КТР эталонного ДОФ. При КТР выше 140°C использование вещества в качестве пластификатора ПВХ не имеет смысла. Значения КТР и состав соответствующих смесей МЭЖК растительных масел, окисленных кислородом воздуха, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Критическая температура растворения ПВХ в продуктах аэробного окисления МЭЖК растительных масел

МЭЖК	Конверсия эфиров ненасыщенных ЖК, %	Эпоксидированные МЭЖК, % масс.	ПП, % масс.	КЧ, ммоль эквивалент/г смеси	ПЧ, г[ООН]/100 г смеси	КТР, °С
Оливкового масла	82,1	47,4	19,7	0,5	0,4	140
	80,2	14,7	38,9	0,6	1,5	134
	91,3	17,9	50,9	0,9	0,9	135
	99,2	16,2	54,4	0,6	1,4	130
	100,0	7,2	74,5	1,4	0,3	134
Подсолнечного масла	88,8	25,0	50,9	0,3	0,5	135
	88,4	6,1	67,6	1,0	0,6	124
	91,5	13,2	70,9	0,8	0,1	121
Льняного масла	87,3	14,9	68,3	0,6	0,3	118

Из данных таблицы 4.1 следует, что увеличение доли эпоксидов в смеси продуктов аэробного окисления МЭЖК приводит к некоторому ухудшению пластифицирующей способности по отношению к поливинилхлориду. Самая высокая КТР приходится на смесь МЭЖК оливкового масла, окисленную до высокого выхода (относительно других образцов) эпоксидных соединений – 47 % масс, а наилучшие показатели (наименьшая КТР) наблюдаются для смесей, полученных окислением сырья, состоящего преимущественно из полиненасыщенных компонентов (для сравнения измерили также КТР поливинилхлорида в окисленной смеси МЭЖК льняного масла, где начальное количество двойных углерод-углеродных связей еще выше, чем у МЭЖК

подсолнечного масла). Для выявления влияния концентрации эпоксицированных производных МЭЖК на другие показатели пластифицирующей способности смесей продуктов аэробного окисления МЭЖК подсолнечного и оливкового масел в отношении поливинилхлорида провели полный анализ пластифицирующих свойств образцов оксидатов с наибольшим содержанием эпоксидсодержащих соединений. Результаты представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Данные анализа окисленных смесей МЭЖК на пластифицирующую способность в отношении ПВХ

	Окисленная смесь МЭЖК оливкового масла	Окисленная смесь МЭЖК подсолнечного масла	ДИНФ (эталон)
С _{16/0} , % масс.	11,1	6,0	-
С _{18/0+1} , % масс.	18,2	10,8	-
С _{18/2} , % масс.	0,1	2,3	-
Эпоксиды, % масс.	47,4	25	-
ПЧ, г[ООН]/100г смеси	0,35	0,5	-
КЧ, ммоль эквивалент/г смеси	0,5	0,3	0,07
КТР, °С	140	135	118
Массовая доля летучих веществ, %	0,493	0,386	0,08
Температура вспышки в открытом тигле, °С	130	150	220
Цветность по платино- кобальтовой шкале, ед. Хазена	>500	>500	50
Вязкость в композиции с ПВХ, сП			
Начальная	3179 (31,1°С)	3179 (31,5°С)	4859 (28,6°С)
После 2 ч	3239 (29,1°С)	3839 (28,7°С)	5639 (28,8°С)
После 24 ч	2579 (27,4°С)	4319 (27,5°С)	7318 (27,5°С)

Как видно из таблицы 4.2, оба испытанных пластификатора сильно уступают по показателям качества эталонному промышленному диизонилфталату, хотя пластификатор, полученный путем окисления МЭЖК подсолнечного масла и содержащий меньшее количество эпоксидных соединений, демонстрирует немного более улучшенные показатели по сравнению с пластификатором из МЭЖК оливкового масла с относительно высоким содержанием эпоксидов. Во-первых, критическая температура растворения ПВХ в пластификаторе из МЭЖК подсолнечного масла уже может указывать на возможность применения этой смеси в качестве пластификатора ПВХ второго рода. Во-вторых, для окисленной смеси МЭЖК подсолнечного масла немного ниже и массовая доля летучих веществ, хотя и в этом случае показатель не входит в норму (по нормативной документации массовая доля летучих веществ не должна превышать 0,1%). Содержание значительных количеств летучих веществ, как следствие, приводит к сильному снижению температуры вспышки.

Показатель цветности для пластификатора ПВХ второго сорта (самого низшего) не должен превышать 200 ед. Хазена, следовательно, обе смеси не удовлетворяют требованиям к пластификаторам по цветности. Также можно отметить, что вязкость в композиции с поливинилхлоридом для пластификатора из МЭЖК подсолнечного масла немного ближе к соответствующим показателям для ДИНФ по сравнению с пластификатором из МЭЖК оливкового масла. Таким образом, становится ясной тенденция к изменению состава смеси продуктов аэробного окисления МЭЖК растительных масел для улучшения показателей пластифицирующей способности поливинилхлорида. В первую очередь, необходимо увеличить концентрацию сложных эфиров, образующихся по радикальной реакции Байера-Виллигера, так как, судя по всему, именно они обладают наибольшим сродством к ПВХ и способностью к его растворению. Этого эффекта можно добиться, доводя окисление до полного или практически полного исчерпания эпоксидированных МЭЖК в реакционной массе. Кроме

этого, необходимо удалить легколетучие примеси, которые могут впоследствии осложнить переработку полимера.

Необходимо отметить, что присутствие легколетучих соединений в существенных для пластификатора количествах стало очевидным даже во время определения критической температуры растворения ПВХ в продуктах аэробного окисления МЭЖК растительных масел. Слабое кипение начиналось в интервале температур 104-118°C для различных смесей. Подобные наблюдения согласуются с приведенными выше данными физико-химических анализов смесей продуктов окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха: в смеси были найдены альдегиды – продуктов деструкции углеводородных цепочек исходных молекул – с длиной цепи C₅ и C₆, кипящие при 103 и 130°C соответственно (при 1 атм), а также некоторые другие продукты деструкции (см. таблицу 3.1).

Удаление легколетучих соединений из смеси продуктов окисления МЭЖК растительных масел с помощью дистилляции осложнено ввиду их присутствия в весьма низких концентрациях. Поэтому дистилляцию проводили с одновременным продувом в смесь молекулярного азота через тонкий капилляр. Процесс проводили при температуре не выше 90°C и глубоком вакууме (3-50 мм Hg), исключая таким образом протекание каких-либо дальнейших превращений в системе. Кубовый остаток после перегонки имеет такую же КТР поливинилхлорида, как и окисленная смесь МЭЖК, не подвергавшаяся дистилляции. Тем не менее, таким способом заметно снижается доля летучих веществ, и при анализе на КТР кипение исключается.

Прослеживается также влияние кислотного числа смеси на величину КТР. Образцы оксидата МЭЖК оливкового масла с конверсией ненасыщенных компонентов 99,2 и 100,0 % более, чем в два раза различающиеся по величине КЧ, демонстрируют и различные значения КТР, которая ниже для образца с меньшим содержанием кислот (по данным таблицы 4.1). Экстракция двухатомным спиртом (пропиленгликоль, 1,4-бутандиол) помогает снизить КЧ смеси примерно в два раза, и, как следствие, понижается и КТР

поливинилхлорида (таблица 4.3). Однако после экстракции кислот двухатомными спиртами методом ГХ-анализа в пластификаторе было выявлено присутствие остаточного количества экстрагента. Ввиду довольно высокой температуры кипения двухатомных спиртов это могло бы осложнить процесс вакуумной дистилляции оксидата, с учетом того, что температура куба при этом не должна превышать 90°C.

Экстракция водой также помогает снизить КТР поливинилхлорида (для окисленной смеси МЭЖК оливкового масла КТР поливинилхлорида снижается со 134 до 130°C), но при этом примечательно, что не происходит изменений контролируемых показателей состава окисленной смеси МЭЖК (массовой доли метиловых эфиров, КЧ и ПЧ), что возможно связано со слишком малыми количествами экстрагированных веществ. Кроме того, после экстракции окисленной смеси МЭЖК водой снижается температура начала кипения исследуемых смесей примерно до 80°C, по-видимому за счет образования азеотропа. Таким образом, после экстракции водой смеси МЭЖК требуют дополнительной очистки от нее, в связи с чем данный метод подготовки пластификаторов может быть нежелательным. С другой стороны, подготовка разрабатываемого пластификатора требует вакуумной дистилляции для отгона легколетучих продуктов деструкции эфиров жирных кислот, которую можно проводить после предварительной экстракции, причем частично растворенный экстрагент путем образования азеотропа будет снижать температуру кипения отгоняемых соединений, таким образом облегчая процесс дистилляции. Поэтому предварительная экстракция водой является предпочтительным методом подготовки пластификатора в данном случае.

Таблица 4.3 – Показатели окисленной кислородом воздуха смеси МЭЖК оливкового масла до и после экстракции 1,4-бутандиолом

	Окисленная смесь МЭЖК оливкового масла	Окисленная смесь МЭЖК оливкового масла после экстракции 1,4- бутандиолом
C₁₆0, % масс.	11,9	11,9
C₁₈0, % масс.	2,9	2,9
C₁₈1, % масс.	7,3	7,3
Эпоксицированные МЭЖК, % масс.	17,9	17,9
ПП, % масс.	50,9	50,9
КЧ, ммоль эквивалент/г смеси	0,9	0,4
ПЧ, г[ООН]/100 г смеси	0,9	0,6
КТР, °С	135	127

Окрашивание смеси МЭЖК растительных масел в желтый (иногда в оранжевый) цвет во время проведения процесса аэробного окисления, вероятно, связано с присутствием микропримесей витаминов, каротиноидов, хлорофилла и пр. биологически-активных молекул, которые всегда имеются в составе растительных масел и которые невозможно полностью удалить путем дистилляции смесей МЭЖК.

Существенное снижение цветности происходит при уменьшении температуры, при которой происходит окисление. К примеру, при окислении МЭЖК подсолнечного масла при 100°С до конверсии ненасыщенных соединений около 75% цветность получаемой смеси составляет 390 ед. Хазена (по платино-кобальтовой шкале), в то время как проведение аэробного окисления этого же исходного сырья до аналогичной конверсии при 70°С приводит к снижению цветности смеси продуктов радикального окисления до 100 ед. Хазена. Отсюда следует, что константа скорости окисления

вышеуказанных микропримесей в смесях МЭЖК до веществ, придающих интенсивную окраску продуктам аэробного окисления МЭЖК растительных масел, довольно сильно зависит от температуры. Стоит отметить, что процесс аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла при температурах ниже 80°C целесообразно проводить с добавками небольших количеств инициатора (например, гидропероксида кумола), ввиду значительного увеличения индукционного периода. А для мононенасыщенных систем, таких как МЭЖК оливкового масла, добавки инициатора, очевидно, необходимо вводить и при более высоких температурах проведения аэробного окисления. В условиях пониженной температуры окисления и в присутствии инициаторов показатель КТР поливинилхлорида получаемых оксидатов МЭЖК растительных масел не претерпевает существенных изменений по сравнению с процессами, проводимыми при более высоких температурах в отсутствие инициаторов радикальных процессов. Помимо снижения температуры, уменьшения цветности можно добиться и другими методами, описанными в литературе и связанными с адсорбцией микропримесей витаминов и подобных веществ по специальной технологии, как, например, описано в работе [158].

Итак, в конечном итоге выявлено наличие лучших пластифицирующих свойств у образцов оксидатов с наибольшим содержанием сложных эфиров, образованных в результате радикальных реакций Байера-Виллигера. В качестве подготовки пластификатора целесообразно проводить экстракцию (водой) с последующей дистилляцией под вакуумом для удаления легколетучих примесей. Избежать значительного повышения цветности пластификатора во время окисления МЭЖК кислородом воздуха помогает снижение температуры процесса или предварительная обработка исходной смеси МЭЖК сорбентом. Подготовленный таким образом пластификатор был испытан на пластифицирующую способность к ПВХ (таблица 4.4). В качестве исходного сырья для его синтеза использовали смесь МЭЖК подсолнечного масла, соответствующий оксидат которой имеет наилучшие показатели качества как пластификатора ПВХ (среди всех исследуемых образцов).

Таблица 4.4 – Данные анализа на пластифицирующую способность в отношении ПВХ окисленной смеси МЭЖК подсолнечного масла, подготовленной путем экстракции водой и последующей вакуумной дистилляции

	Окисленная смесь МЭЖК подсолнечного масла	ДИНФ (эталон)
С _{16/0} , % масс.	6,7	-
С _{18/0+1} , % масс.	10,1	-
С _{18/2} , % масс.	1,8	-
Эпоксиды, % масс.	3,9	-
ПЧ, г[ООН]/100г смеси	0,4	-
КЧ, ммоль эквивалент/г смеси	0,5	0,07
КТР, °С	124	118
Массовая доля летучих веществ, %	0,09	0,08
Температура вспышки в открытом тигле, °С	200	220
Цветность по платино-кобальтовой шкале, ед. Хазена	100	50
Вязкость в композиции с ПВХ, сП		
Начальная	4579 (23,2°С)	6719 (22,0°С)
После 2 ч	6389 (22,8°С)	9598 (21,9°С)
После 24 ч	6379 (22,9°С)	9998 (23,4°С)
После 48 ч	6982 (23,0°С)	10318 (22,6°С)

Подводя итог, можно сказать, что смеси МЭЖК растительных масел, которые подвергали окислению кислородом воздуха, демонстрируют неплохие пластифицирующие способности в отношении такого широко используемого полимера, как поливинилхлорид. Разработка пластификатора на основе исследуемого в настоящей работе процесса позволит получать экологически безопасные биоразлагаемые добавки к ПВХ относительно простым способом. На

основе результатов настоящего исследования был получен патент RU 2581051 «Способ получения пластификаторов» (Приложение А).

Помимо этого, выше было показано, что для процесса аэробного окисления смесей МЭЖК различных растительных масел характерно увеличение селективности радикального эпоксицирования с ростом доли эфиров мононенасыщенных жирных кислот в исходном сырье. Таким образом, на основе изучаемого процесса возможно разработать способ получения эпоксицированных МЭЖК, который отличался бы безопасностью, простотой и дешевизной по сравнению с уже используемыми в промышленности методами эпоксицирования производных жиров. О ценности эпоксицированных производных жиров как промышленных химикатов указывалось в разделе 1.5 литературного обзора.

По результатам данного исследования также был получен патент «Способ эпоксицирования органических соединений» RU 2631113 (Приложение Б).

Рассматривая процесс аэробного окисления метиловых эфиров жирных кислот с несколько иной стороны, появляется интерес с точки зрения биохимии, как к процессу, изучаемому в системе *in vitro* («в пробирке»). Науке уже относительно давно известно о таком явлении, как «окислительный стресс», вызываемом бесконтрольными радикальными реакциями в клетках [142-143]. В особых случаях развитие подобных процессов может приводить к различным патологиям, связанным с поражениями тканей и органов агрессивными электронодефицитными частицами, так называемыми «активными формами кислорода», к которым относятся супероксидный ион ($O_2^{\cdot-}$), гидроксильный (OH^{\cdot}), пероксильный (ROO^{\cdot}) и алкоксильный (RO^{\cdot}) радикалы, синглетный кислород (1O_2), радикал оксида азота (NO^{\cdot}), а также его производное – сильный окислитель – пероксинитрит, образующийся по реакции взаимодействия с супероксидом ($NO^{\cdot} + O_2^{\cdot-} \rightarrow ONOO^-$) [144]. Превращения некоторых из указанных частиц имеют место и в случае описанного в настоящей работе процесса, в связи с чем представляется актуальным изучение свойств и

реакционной способности этих частиц, а также свойств и биологического действия продуктов их взаимодействий.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в условиях аэробного окисления МЭЖК в реакторе колонного типа и в условиях так называемого «диффузионного контроля» реакций, эфиры моно- и диненасыщенных жирных кислот расходуются по параллельным и независимым путям, хотя весь процесс в целом носит радикальный характер.
2. Показано, что исследование закономерностей аэробного окисления МЭЖК растительных масел в диффузионной области способствует выявлению основных направлений протекания элементарных радикальных превращений в исследуемой системе, в том числе с участием промежуточных соединений (пероксидов и эпоксидов).
3. Установлен состав продуктов аэробного окисления МЭЖК различных растительных масел и предложена обобщенная схема процесса, отражающая возможные механизмы элементарных реакций.
4. Установлено, что селективность реакций эпоксидирования возрастает при увеличении концентрации эфиров мононенасыщенных жирных кислот в исходной смеси МЭЖК.
5. Установлено, что эпоксидирование ненасыщенных соединений в процессе аэробного окисления метиловых эфиров жирных кислот протекает не только классическими путями – атакой пероксильным радикалом olefinовой связи исходной молекулы эфира или (в случае наличия катализатора) гидропероксидным эпоксидированием, но и путем внутримолекулярной перегруппировки алкокси-радикала в эпоксиаллильный радикал, которая имеет место только для мононенасыщенных компонентов смесей МЭЖК.

6. Разработана математическая модель процесса аэробного окисления МЭЖК, адекватно описывающая превращения, протекающие в ходе окисления МЭЖК различных растительных масел кислородом воздуха.
7. Предложены пути потенциального применения продуктов аэробного окисления МЭЖК растительных масел, а также возможные направления дальнейшего изучения данного процесса.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АИБН – азо-*бис*-изобутиронитрил
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
ГП – гидропероксид
ГПХ – гель-проникающая хроматография
ГХ – газовая хроматография
ГХМС – газовая хроматография – масс спектрометрия
ДИНФ – диизононилфталат
ДОФ – диоктилфталат
ЖК – жирные кислоты
ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
КТР – критическая температура растворения
КЧ – кислотное число
МСД – масс-спектрометрический детектор
м.ч. – массовая часть
МЭЖК – метиловые эфиры жирных кислот
ПВХ – поливинилхлорид
ПМР – протонный магнитный резонанс
ПП – побочные продукты
ПЧ – пероксидное число
УФ-спектроскопия – ультрафиолетовая спектроскопия
ЧО – число омыления
ЭП – эпоксиды
ЭЧ – эфирное число
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. N. Frankel. Lipid oxidation // Prog. Lipid Res. 1980. Vol. 19, P. 1-22.
2. Harold W. Gardner. Oxygen radical chemistry of polyunsaturated fatty acids // Free Radical Biology & Medicine. 1989. Vol. 7, P. 65-86.
3. Yorihiro Yamamoto, Etsuo Niki, Yoshio Kamiya. Oxidation of lipids. I. Quantitative determination of the oxidation of methyl linoleate & methyl linolenate // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. Vol. 55, №5, P. 1548-1550.
4. John P. Cosgrove, Daniel F. Church, William A. Pryor. The Kinetics of the Autoxidation of Polyunsaturated Fatty Acids // LIPIDS. 1987. Vol. 22, №5, P. 299-304.
5. Ralph T. Holman, Otto C. Elmer. The rates of oxidation of unsaturated fatty acids and esters // The journal of the American oil chemists' society. 1947. Vol. 24, №4, P. 127-129.
6. E. N. Frankel. Chemistry of free radical and singlet oxidation of lipids // Prog. Lipid Res. 1985. Vol. 23. P. 197-221.
7. E. N. Frankel. Autoxidation in Fatty Acids // American Oil Chemists Society. 1979. P. 353-378.
8. Henry W.-S. Chan and Gordon Levett, Autoxidation of Methyl Linoleate. Separation and Analysis of Isomeric Mixtures of Methyl Linoleate Hydroperoxides and Methyl Hydroxylinoleates // Lipids. 1976. Vol. 12, №1, P.99-104.
9. Yorihiro Yamamoto, Shunichi Haga, Etsuo Niki, Yoshio Kamiya. Oxidation of lipids. V. Oxidation of methyl linoleate in aqueous dispersion // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. Vol. 57, №5, P. 1260-1264.
10. Зимина Ю.А., Синтез экологически безопасных пластификаторов для полимерных материалов новым методом окисления растительных масел: Дис. канд. хим. наук. – Волгоград, 1997. – 20 с.
11. Corongiu F., Poli G., Dianzani M., Cheeseman K., Slater T., Lipid peroxidation and molecular damage to polyunsaturated fatty acids in rat liver. Recognition of

- two classes of hydroperoxides formed under conditions in vivo // *Chem.-Biol. Interactions*. 1986. Vol. 59, P.147-155.
12. G.G. Pereira, S. Marmesat, D. Barrera-Arellano, M.C. Dobarganes. Evolution of oxidation in soybean oil and its biodiesel under the conditions of the oxidation stability test // *Grasas y aceites*. 2013. Vol. 64, №5, P. 482-488.
 13. Rosen K. Dinkov, Dicho S. Stratiev, Ivelina K. Shishkova, Slavi K. Ivanov, Tanya T. Tsaneva, M. Mitkova, M. Skumov. Assessment of shelf life of Bulgarian industrial FAME by the use of modified ASTM D2274 as accelerated oxidation method // *Fuel Processing Technology*. 2015. Vol. 130, P. 245-251.
 14. Siddharth Jain, M.P. Sharma. Stability of biodiesel and its blends: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. Vol. 14, P. 667-678.
 15. M. Canakci, A. Monyem, J. Van Gerpen. Accelerated oxidation processes in biodiesel // *Transactions of the ASAE*. 1999. Vol. 42, №6, P. 1565-1572.
 16. Shuji Adachi, Tatsuji Ishiguro, Ryuichi Matsuno. Autoxidation Kinetics for Fatty Acids and Their Esters // *JAOCS*. 1995. Vol. 72, №5, P. 547-551.
 17. В.С. Бесков, В.С. Сафронов. *Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для вузов.* – М.: Химия, 1999. – С. 79-83.
 18. Sarah Bah, Mohammed Hichem Hakka, Pierre-Alexandre Glaude, Olivier Herbinet, Frédérique Battin-Leclerc. Experimental study of the oxidation of methyl oleate in a jet-stirred reactor // *Combustion and Flame*. 2010. Vol. 157, P. 1220-1229.
 19. Olivier Herbinet, William J. Pitz, Charles K. Westbrook. Detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation of biodiesel fuels blend surrogate // *Combustion and Flame*. 2010. Vol. 157, P. 893-908.
 20. N. A. Porter, S. E. Caldwell, K. A. Mills. Mechanisms of Free Radical Oxidation of Unsaturated Lipids // *Lipids*. 1995. Vol.30, №4, P. 277-290.
 21. I.M. Rizwanul Fattah, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, M.A. Hazrat, B.M. Masum, S. Imtenan, A.M. Ashraful. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 30, P. 356-370.

22. Mihelich, E. D. Structure and stereochemistry of novel endoperoxides isolated from the sensitized photooxidation of methyl linoleate. Implications for prostaglandin biosynthesis // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102, P. 7141-7143.
23. Ming-Chao Kuo, Tse-Chuan Chou. Kinetics and mechanism of the catalyzed epoxidation of oleic acid with oxygen in the presence of benzaldehyde // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. Vol. 26, №2, P. 277-284.
24. Kockritz A., Martin A. Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2008. Vol. 110, P. 812-824.
25. Du Plessis L. M., J. B. M. De Villiers, W. H. Van Der Walt. Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflower seed oil // *JAOCS.* 1985. Vol. 62, №4, P. 748-752.
26. Thompson, J. C., Peterson, C. L., Reece, D. L., Beck, S. M. Two-Year Storage Study with Methyl and Ethyl Esters of Rapeseed // *Trans. ASAE.* 1998. Vol. 41, P. 931-939.
27. Mittelbach, M., Gangl. S. Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and Used Frying Oil // *JAOCS.* 2001. Vol. 78, №6, P. 573-577.
28. Bondioli P., Gasparoli A., Bella L. D., Tagliabue S. Evaluation of Biodiesel Storage Stability using Reference Methods // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2002. Vol. 104, P. 777-784.
29. M. Loury. Possible Mechanisms of Autoxidative Rancidity // *Lipids.* 1972. Vol. 7, P. 671-675.
30. Golumbic, C. J., Mattill. H. A. The antioxidant properties of gallic acid and allied compounds // *Oil and Soap.* 1942. Vol.19, №8, P. 144-145.
31. H. Wexler. Polymerization of drying oils // *Chemical Reviews.* 1964. Vol. 64, №6, P. 591-611.
32. Formo, M. W., Jungermann, E., Noris, F., Sonntag, N. *Bailey's Industrial Oil And Fat Products.* Vol. 1. (4th ed.), 1979, John Wiley and Son, P. 698-711.
33. G. J. Garssen, J. F. G. Vliegthart, J. Boldingh. The Origin and Structures of Dimeric Fatty Acids from the Anaerobic Reaction between Soya-bean

- Lipoxygenase, Linoleic Acid and its Hydroperoxide // *Biochem. J.* 1972. Vol. 130, P. 435-442.
34. S. S. Chang, F. A. Kummerow. The relationship between the oxidative polymers of soybean oil and flavor reversion // *JAOCs*. 1954. Vol. 31, №8, P. 324-327.
35. Kyun Joo Park, Minyoung Kim, Seunghwan Seok, Young-Wun Kim, Do Hyun Kim. Quantitative analysis of cyclic dimer fatty acid content in the dimerization product by proton NMR spectroscopy // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 149, P. 402-407.
36. Juita, Bogdan Z Dlugogorski, Eric M Kennedy and John C Mackie. Low temperature oxidation of linseed oil: a review // *Fire Science Reviews*. 2012. Vol.1, P. 1-36.
37. S. N. Koley, A. N. Saha. Oxidation of Methyl Esters of Fatty Acids in an Azeotropic Salt Bath // *Fette. Seifen. Anstrichmittel*. 1965. Vol. 67, №8, P. 588-590.
38. Bituminous binder composition and use: Patent CA 2256045(A1). 15.06.2000. C08L 095/00, C08K 005/101.
39. Lukasz Niczke, Franciszek Czechowski, Irena Gawel. Oxidized rapeseed oil methyl ester as a bitumen flux: Structural changes in the ester during catalytic oxidation // *Progress in Organic Coatings*. 2007. Vol. 59, P. 304-311.
40. Albert W. Girotti. Mechanisms of lipid peroxidation // *Journal of Free Radicals in Biology & Medicine*. 1985. Vol.1, P.87-95.
41. S.D. Aust, L.A. Morehouse, C.E. Thomas. Role of metals in oxygen radical reactions // *Journal of Free Radicals in Biology & Medicine*. 1985. Vol.1, P. 3-25.
42. Fabrizio Micciche, Jacco van Haveren, Eef Oostveen, Weihua Ming, Rob van der Linde. Oxidation and oligomerization of ethyl linoleate under the influence of the combination of ascorbic acid 6-palmitate/iron-2-ethylhexanoate // *Applied Catalysis A: General*. 2006. Vol. 297, P. 174–181.
43. Z.O. Oyman, W. Ming, R. van der Linde. Catalytic activity of a dinuclear manganese complex (MnMeTACN) on the oxidation of ethyl linoleate // *Applied Catalysis A: General*. 2007. Vol. 316, P. 191-196.

44. E. V. Gulrekian and J. H. Skellon. The oxidation of monoethenoid fatty acids and esters. The preparation and catalytic autoxidation of ricinoleic acid // *J. appl. Chem.* 1959. Vol. 9, P. 224-231.
45. Max O. Funk, Ramdas Isaac, Ned A. Porter. Preparation and Purification of Lipid Hydroperoxides from Arachidonic and 3'-Linolenic Acids // *LIPIDS*. 1975. Vol. 11, №2, P. 113-117.
46. M. Hamberg. Steric Analysis of Hydroperoxides Formed by Lipoxygenase Oxygenation of Linoleic Acid // *Analytical biochemistry*. 1971. Vol.43, P. 515-526.
47. Johannes F. G. Vliegthart, Gerrit A. Veldink, Jan Boldingh. Recent Progress in the Study on the Mechanism of Action of Soybean Lipoxygenase // *J. Agric. Food Chem.* 1979. Vol. 27, №3, P. 623-626.
48. M. Hamberg, B. Samuelsson. On the specificity of the oxygenation of unsaturated fatty acids catalyzed by soybean lipoxidase // *The journal of biological chemistry*. 1967. Vol. 242, № 22, P. 5329-5335.
49. В. Эллиот, Д. Эллиот. Биохимия и молекулярная биология. Москва, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002.
50. D. Arens, W. Grosch. Non-volatile reaction products from linoleic acid. Comparison of a ground pea suspension with a purified pea lipoxygenase // *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1974. Vol. 156, №5, P.292-299.
51. A. Graveland. Enzymatic oxidations of linoleic acid and glycerol-1-monolinoleate in doughs and flour-water suspensions // *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1970. Vol 47, №9, P.352-361.
52. G. J. Garssen, J. F. G. Vliegthart, J. Boldingh. An Anaerobic Reaction between Lipoxygenase, Linoleic Acid and its Hydroperoxides // *Biochem. J.* 1971. Vol. 122, P. 327-332.
53. Mats Hamberg. Decomposition of unsaturated fatty acid hydroperoxides by hemoglobin: structures of major products of 13L-hydroperoxy-9,11-octadecadienoic acid // *Lipids*. 1974. Vol. 10, №2, P.87-92.

54. Gardner H.W., Kleiman R. Degradation of linoleic acid hydroperoxides by a cysteine · FeCl₃ catalyst as a model for similar biochemical reactions // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1981. Vol. 665, P.113-125.
55. Gardner H.W., Kleiman R., Weisleder D. Homolytic Decomposition of Linoleic Acid Hydroperoxide: Identification of Fatty Acid Products // *Lipids*. 1973 Vol. 9, №9, P.696-706.
56. Galliard T., Phillips D.R., Matthew J.A. Enzymic reactions of fatty acid hydroperoxides in extracts of potato tuber. II. Conversion of 9- and 13-hydroperoxy-octadecadienoic acids to monohydroxydienoic acid, epoxyhydroxy- and trihydroxymonoenoic acid derivatives // *Biochim. Biophys. Acta*. 1975. Vol. 409, №2, P.157-171.
57. D. Arens, W. Grosch. Non-volatile reaction products from linoleic acid. Comparison of a ground pea suspension with a purified pea lipoxygenase // *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1974. Vol. 156, №5, P.292-299.
58. A. Graveland. Enzymatic oxidations of linoleic acid and glycerol-1-monolinoleate in doughs and flour-water suspensions // *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1970. Vol. 47, №9, P.352-361.
59. H.D. Gardner, D. Weisleder, R. Kleiman. Formation of trans-12,13-epoxy-9-hydroperoxy-trans-10-octadecenoic acid from 13-L-hydroperoxy-cis-9,trans-11-octadecadienoic acid catalyzed by either a soybean extract or cysteine-FeCl₃ // *Lipids*. 1978. Vol.13, №4, P.246-252.
60. G. Streckert, H.-J. Stan. Conversion of linoleic acid hydroperoxide by soybean lipoxygenase in the presence of guaiacol: Identification of the reaction products // *Lipids*. 1975. Vol. 10, №12, P.847-854.
61. Fessel J., Porter N., Moore K., Sheller J., L. Jackson Roberts II. Discovery of lipid peroxidation products formed in vivo with a substituted tetrahydrofuran ring (isofurans) that are favored by increased oxygen tension // *PNAS*. 2002. Vol.99, №26, P.16713-16718.
62. Oliw E. Oxygenation of polyunsaturated fatty acids by cytochrome p450 monooxygenases // *Prog. Lipid. Res.* 1994. Vol. 33, №3, P.329-354.

63. Capdevila J. H., Falck J.R., Estabrook R.W. Cytochrome P450 and arachidonate cascade // *The FASEB Journal*. 1992. Vol. 6, P. 731-736.
64. C. Arnold, A. Konkel, R. Fischer, W.-H. Schunck. Cytochrome P450-dependent metabolism of ω -6 and ω -3 long-chain polyunsaturated fatty acids // *Pharmacological Reports*. 2010. Vol. 62, P. 536-547.
65. Greene J., Newman J., Williamson K., Hammock B. Toxicity of epoxy fatty acids and related compounds to cell expressing human soluble epoxide hydrolase // *Chem. Res. Toxicol.* 2000. Vol. 13, №4, P.217-226.
66. Moran J., Mitchell L., Bradbury A., Qu W., Zeldin D., Schnellmann R., Grant D. Analysis of the cytotoxic properties of linoleic acid metabolites produced by renal and hepatic p450s // *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2000. Vol. 168. P. 268-279.
67. L. Liu, C. Chen, W. Gong, Y. Li, M. L. Edin, D. C. Zeldin, D. W. Wang. Epoxyeicosatrienoic Acids Attenuate Reactive Oxygen Species Level, Mitochondrial Dysfunction, Caspase Activation, and Apoptosis in Carcinoma Cells Treated with Arsenic Trioxide // *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*. 2011. Vol. 339, №2, P.451-463.
68. Ozawa, T., Hayakawa, M., Kosaka, K., Sugiyama, S., Ogawa, T., Yokoo, K., Aoyama, H., and Izawa, Y. Leukotoxin, 9,10-epoxy-12-octadecenoate, as a burn toxin causing adult respiratory distress syndrome // *Adv. Prostaglandin, Thromboxane, Leukotriene Res.* 1990. Vol. 21, P. 569-572.
69. Fretland A., Omiecinski C. Epoxide hydrolases: biochemistry and molecular biology // *Chemico-Biological Interactions*. 2000. Vol. 129, P. 41-59.
70. M.F. Moghaddam, D.F. Grant, J.M. Cheek, J.F. Green, K.C. Williamson, B.D. Hammock. Bioactivation of leukotoxins to their toxic diols by epoxide hydrolase // *Nat. Med.* 1997. Vol. 3, P. 562-566.
71. Moran, J. H., Weise, R., Schnellmann, R. G., Freeman, J. P., and Grant, D. F. Cytotoxicity of linoleic acid diols to renal proximal tubular cells // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1997. Vol. 146, P. 53-59.

72. Quere V., Plee-Gautier E., Potin P., Madec S., Salaun J. Human CYP4F3s are the main catalysts in the oxidation of fatty acid epoxides // *Journal of Lipid Research*. 2004. Vol. 45, P. 1446-1458.
73. Н. В. Шинкаренко, В. Б. Алесковский. Синглетный кислород, методы получения и обнаружения // *Успехи химии*. 1981. Т. L, Вып. 3, стр. 406-428.
74. Henry W.-S. Chan. Photo-sensitized oxidation of unsaturated fatty acid methyl esters. The identification of different pathways // *JAOCS*. 1977. Vol. 54, P. 100-104.
75. Anastas P., Warner J., *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: New York, 1998.
76. Satyarthi J., Srinivas D., Selective epoxidation of methyl soyate over alumina-supported group VI metal oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 401, P. 189-198.
77. Czub P., Franek I., Epoxy resins modified with palm oil derivatives — preparation and properties. *POLIMERY*. 2013. Vol. 58, №2, P. 135-139.
78. 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.
79. Petrovic Z., Polyurethanes from Vegetable Oils. *Polymer Reviews*. 2008, Vol. 48, P. 109-155.
80. A. Köckritz, A. Martin. Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2008. Vol. 110, P. 812-824.
81. V. B. Borugadda, V. V Goud. Epoxidation of castor oil fatty acid methyl esters (COFAME) as a lubricant base stock using heterogeneous ion-exchange resin (IR-120) as a catalyst // *Energy Procedia*. 2010. Vol. 54, P. 75-84.
82. Патент СССР №245760. Способ получения эпоксицированных пластификаторов / А.И. Куценко, Р.А. Абрамова, Т.Я. Вакуленко, В.П. Мерзликина, Л.Д. Перцов, С.Ф. Калинин. Заявл. 25.07.1967, опубл. 11.06.1969.
83. R.D. Kulkarni, P.S. Deshpande, S.U. Mahajan, P.P. Mahulikar. Epoxidation of mustard oil and ring opening with 2-ethylhexanol for biolubricants with enhanced

- thermo-oxidative and cold flow characteristics // *Industrial Crops and Products*. 2013. Vol. 49, P. 586-592.
84. F.P. Greenspan, R.J. Gall. Epoxy fatty ester plasticizers. Preparation and properties // *JAOCS*. 1956. Vol. 33, P. 391-394.
85. M.R. Janković, S.V. Sinadinović-Fišer, O.M. Govedarica. Kinetics of the epoxidation of castor oil with peracetic acid formed *in situ* in the presence of an ion-exchange resin // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53, P. 9357-9364.
86. A.A. Ansari, B. Schmitz, H. Egge. Peracid oxidation of methyl esters of γ -hydroxy- α,β -unsaturated fatty acids // *Chemistry and Physics of Lipids*. 1981. Vol. 29, P. 45-53.
87. Д.В. Куклев, В.Г. Рыбин, А.Б. Имбс, В.В. Безуглов. Синтез моноэпоксидов арахидоновой, эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот // *Биоорганическая химия*. 1993. Том 19, стр. 1122-1127.
88. Е.Н. Прилежаева. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление / Е.Н. Прилежаева. – М.: Наука, – 1974.
89. US pat.№3418340. Process for producing propylene oxide / J.L. Russel; заявитель и патентообладатель Halkon International Inc.; заявл. 24.01.1966; опубл.12.1968.
90. С.В. Адельсон, Т.П. Вишнякова, Я.М. Паушкин. Технология нефтехимического синтеза. 2-е изд., – М.: Химия, – 1985.
91. И.А. Крылов, И.Ю. Литвинцев, Сапунов В.Н. Кинетика и механизм реакции жидкофазного окисления циклогексена. III. Совместный катализ соединениями кобальта и молибдена // *Кинетика и катализ*. 1983. Том. XXIV, вып. 1, стр. 47-52.
92. В.Н. Сапунов, И.Ю. Литвинцев, В.Г. Шарыкин. Эпоксидирование олефинов органическими гидроперекисями в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов // *Известия ВУЗов*. 1978. Том 21, №11, стр. 1583-1586.
93. T. Katsuki, K.B. Sharpless. The First Practical Method for Asymmetric Epoxidation // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102, №18, P. 5974-5976.

94. J.M. Sobczak, J.J. Ziółkowski. Molybdenum complex-catalysed epoxidation of unsaturated fatty acids by organic hydroperoxides // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 248, P. 261-268.
95. O.A. Rajan, A. Chakravorty. Molybdenum complexes. 1. Acceptor behavior and related properties of Mo^{VI}O₂(tridentate) systems // *Inorg. Chem*. 1981. Vol. 20, P. 660-664.
96. A. Debal, G. Rafaralahitsimba, E. Ucciani. Epoxidation of fatty acid methyl esters with organic hydroperoxides and molybdenum oxide // *Fat. Sci. Technol*. 1993. Vol. 95, №6, P. 236-239.
97. M. Hong, M.-Y. Yao, H. Pan. Immobilized molybdenum acetylacetonate complex on expanded starch for epoxidation of stillingia oil // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, P. 91558-91563.
98. J.K. Satyarthi, D. Srinivas. Selective epoxidation of methyl soyate over alumina-supported group VI metal oxide catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 401, P. 189-198.
99. M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia. Epoxidation of unsaturated fatty esters over large-pore Ti-containing molecular sieves as catalysts: important role of the hydrophobic-hydrophilic properties of the molecular sieve // *Chem. Commun*. 1997. Vol. 8, P. 795-796.
100. M. Guidotti, N. Ravasio, R. Psaro, E. Gianotti, L. Marchese, S. Coluccia. Heterogeneous catalytic epoxidation of fatty acid methyl esters on titanium-grafted silicas // *Green Chemistry*. 2003. Vol. 5, P. 421-424.
101. T.A. Foglia, P.E. Sonnet, A. Nunez, R.L. Dudley. Selective oxidations of methyl ricinoleate: diastereoselective epoxidation with titanium^{IV} catalysts // *JAOCS*. 1998. Vol. 75, №5, P. 601-607.
102. M. Hamberg, G. Hamberg. Hydroperoxide-dependent epoxidation of unsaturated fatty acids in the broad bean // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1990. Vol. 283, №2, P. 409-416.

103. Wilcox A. L., Marnett L. J. Polyunsaturated fatty acid alkoxy radicals exist as carbon-centered epoxyallylic radicals: a key step in hydroperoxide-amplified lipid peroxidation // *Chem. Res. Toxicol.* 1993. Vol. 6, P.413-416.
104. F. Schmidt, M. Bernhard, H. Morell, M. Pascaly. HPPO process technology. A novel route to propylene oxide without coproducts // *Chimica Oggi – Chemistry Today.* 2014. Vol. 32, №2, P. 31-34.
105. Y. Itoi, M. Inoue, S. Enomoto. Epoxidation of fatty acid esters with aqueous hydrogen peroxide in the presence of molybdenum oxide-tributyltin chloride on charcoal catalyst // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986. Vol. 59, P. 3941-3943.
106. M.D. Torres, I.W.C.E. Arends, J.A. Mayoral, E. Pires, G. Jiménez-Osés. A highly efficient, green and recoverable catalytic system for the epoxidation of fatty acid esters and biodiesel with H₂O₂ // *Applied Catalysis A: General.* 2012. Vol. 425, P. 91-96.
107. G. Du, A. Tekin, E.G. Hammond, L.K. Woo. Catalytic epoxidation of methyl linoleate // *JAOCS.* 2004. Vol. 81, №4, P. 477-480.
108. N. Wilde, C. Worch, W. Suprun, R. Gläser. Epoxidation of biodiesel with hydrogen peroxide over Ti-containing silicate catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2012. Vol. 164, P. 182-189.
109. A.E. Gerbase, J.R. Gregório, M. Martinelly, M.C. Brasil, A.N.F. Mendez. Epoxidation of soybean oil by the methyltrioxorhenium-CH₂Cl₂/H₂O₂ catalytic biphasic system // *JAOCS.* 2002. Vol. 79, №2, P. 179-181.
110. C. Tiozzo, C. Bisio, F. Carniato, L. Marchese, A. Gallo, N. Ravasio, R. Psaro, M. Guidotti. Epoxidation with hydrogen peroxide of unsaturated fatty acid methyl esters over Nb(V)-silica catalysts // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2013. Vol. 115, P. 86-93.
111. M.D. Torres, G. Jiménez-Osés, J.A. Mayoral, E. Pires, R. M. Blanco, O. Fernández. Evaluation of several catalytic systems for the epoxidation of methyl oleate using H₂O₂ as oxidant // *Catalysis Today.* 2012. Vol. 195, P. 76-82.
112. S.-F. Cai, L.-S Wang, C.-L. Fan. Catalytic epoxidation of a technical mixture of methyl oleate and methyl linoleate in ionic liquids using MoO(O₂)₂·2QOH (QOH

- = 8-quinolinol) as a catalyst and NaHCO₃ as co-Catalyst // *Molecules*. 2009. Vol. 14, P. 2935-2946.
113. D. Mandelli, Y.N. Kozlov, W.A. Carvalho, G.B. Shul'pin. Oxidations by the system 'hydrogen peroxide – [Mn₂L₂O₃]²⁺ (L = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)-carboxylic acid'. Part 13. Epoxidation of methyl oleate in acetonitrile solution // *Catalysis Communications*. 2012. Vol. 26, P. 93-97.
114. G.B. Payne, P.H. Williams. Reactions of hydrogen peroxide. IV. Sodium tungstate catalyzed epoxidation of α,β -unsaturated acids // *The journal of organic chemistry*. 1959. Vol. 24, P. 54-55.
115. E. Poli, N. Bion, J. Barrault, S. Casciato, V. Dubois, Y. Pouilloux, J.-M. Clacens. Selective epoxidation of unsaturated fatty acid esters over peroxophosphotungstic catalysts (POW) under solvent free conditions: Study of the POW catalyst's mechanism // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 157, P. 371-377.
116. E. Poli, J.-M. Clacens, J. Barrault, Y. Pouilloux. Solvent free selective epoxidation of fatty esters over a tungsten-based catalyst // *Catalysis Today*. 2009. Vol. 140, P. 19-22.
117. A. Campanella, M.A. Baltanas, M.C. Capel-Sánchez, J.M. Campos-Martín, J.L.G. Fierro. Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO₂ catalyst // *Green Chem*. 2004. Vol. 6, P. 330-334.
118. М.С. Малиновский. Окиси олефинов и их производные. М: Гос. Научно-техн. изд-во хим. лит-ры, 1961, – 558с.
119. H.-J. Zhan, Q.-H. Xia, X.-H. Lu, Q. Zhang, H.-X. Yuan, K.-X. Su, X.-T. Ma. Selective epoxidation of styrene with air catalyzed by CoO_x and CoO_x/SiO₂ without any reductant // *Catalysis Communications*. 2007. Vol. 8, P. 1472–1478.
120. D. Zhou, B. Tang, X.-H. Lu, X.-L. Wei, K. Li, Q.-H. Xia. Co²⁺-exchanged MOR and 5A zeolites as efficient solid catalysts for the epoxidation of styrene with air // *Catalysts Communications*. 2014. Vol. 45, P. 124-128.
121. P. Jégo-Evanno, C. Moinet, G. Simonneaux. Catalytic epoxidation of styrene with molecular oxygen in a flow cell with a manganese porphyrin-modified

- graphite felt cathode // *C. R. Acad. Sci. – Series IIC – Chemistry*. 2000. Vol. 3, №9, P. 711–716.
122. X.-H. Lu, J. Lei, X.-L. Wei, X.-T Ma, T.-J. Zhang, W. Hu, D. Zhou, Q.-H. Xu. Selectively catalytic epoxidation of α -pinene with dry air over the composite catalysts of Co-MOR (L) with Schiff-base ligands // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015. Vol. 400, P. 71-80.
123. Патент РФ №2161172. Способ получения эпоксицированных растительных масел / Красильникова К.Ф., Но Б.И., Юрин П.В.; заявитель и патентообладатель Волгоградский технический университет; заявл. 07.04.1999; опубл. 27.12.2000.
124. M.G. Perevozkina, A.A. Kudryavtsev, N.U. Tretyakov, N.M. Storozhok. Combined inhibiting action of new salicylic acid derivatives and α -tocopherol on oxidation of methyl oleate // *Biochemistry (Moscow) Supplement Series B: Biomedical Chemistry*. 2007. Vol. 1, №4, P. 319-326.
125. J. Xin, H. Imahara, S. Saka. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant // *Fuel*. 2009. Vol. 88, P. 282-286.
126. B.K. Sharma, K.M. Doll, S.Z. Erhan. Oxidation, friction reducing, and low temperature properties of epoxy fatty acid methyl esters // *Green Chem*. 2007. Vol. 9, P. 469-474.
127. L. Batista, V. Silva, E. Pissurno, T. Soares, M. Jesus, C. Kunigami, M. Brasil, M. Fonseca. Formation of toxic hexanal, 2-heptenal and 2,4-decadienal during biodiesel storage and oxidation // *Environ. Chem. Lett*. 2015. Vol. 13, P. 353-358.
128. M.R. Jakeria, M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 30, P. 154-163.
129. N.A. Porter, L.S. Lehman, B.A. Weber, K.J. Smith. Unified mechanism for polyunsaturated fatty acid autoxidation. Competition of peroxy radical hydrogen atom abstraction, β -scission, and cyclization // *J. Am. Chem. Soc*. 1981. Vol. 103, №21, P.6447-6455.

130. V. Ramanathan, T. Sakuragi, F.A. Kummerow. Thermal oxidation of methyl esters of fatty acids // *JAOCS*. 1959. Vol. 36, P. 244-248.
131. K. Figge. Dimeric fatty acid[1-¹⁴C]methyl esters. I. Mechanisms and products of thermal and oxidative-thermal reactions of unsaturated fatty acid esters – literature review // *Chem. Phys. Lipids*. 1971. Vol. 6, P. 164-182.
132. C.N. Christopoulou, E.G. Perkins. Isolation and characterization of dimers formed in used soybean oil // *JAOCS*. 1989. Vol. 66, №9, P. 1360-1370.
133. C. Schneider, W. E. Boeglin, H. Yin, D. F. Stec, D. L. Hachey, Ned A. Porter, and A. R. Brash. Synthesis of Dihydroperoxides of Linoleic and Linolenic Acids and Studies on Their Transformation to 4-Hydroperoxynonenal // *Lipids*. 2005. Vol. 40, №11, P. 1155-1162.
134. H. Patil, J. Waghmare. Catalyst for epoxidation of oils: A review // *Discovery*. 2013. Vol. 3, №7, P. 10-14.
135. N. Strömberg, A. Saramat, H. Eriksson. Biodiesel degradation rate after refueling // *Fuel*. 2013. Vol. 105, P. 301-305.
136. J.P. Falkenhagen, C. Limberg, S. Demeshko, S. Horn, M. Haumann, B. Braun, S. Mebs. Iron-molybdenum-oxo complexes as initiators for olefin autoxidation with O₂ // *Dalton Trans*. 2014. Vol. 43, P. 806-816.
137. E. Tebandeke, C. Coman, K. Guillois, G. Canning, E. Ataman, J. Knudsen, L.R. Wallenberg, H. Ssekaalo, J. Schnadt, O.F. Wendt. Epoxidation of olefins with molecular oxygen as the oxidant using gold catalysts supported on polyoxometalates // *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16, №3, P. 1586-1593.
138. N. Scotti, N. Ravasio, R. Psaro, C. Evangelisti, S. Dworakowska, D. Bogdal, F. Zaccheria. Copper mediated epoxidation of high oleic natural oils with a cumene-O₂ system // *Catalysis Communications*. 2015. Vol. 64, P. 80-85.
139. М.С. Воронов, Е.М. Макарова, С.И. Густякова, И.С. Козеева, А.Д. Кулажская, В.Н. Сапунов. Определение степени эпоксицирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел хроматографическим способом // *Успехи химии и химической технологии*. 2015. Т. 29. №7, стр. 94-96.

140. Воронов М.С., Густякова С.И., Кулажская А.Д., Козеева И.С., Макарова Е.М. Определение степени ненасыщенности смеси алкиловых эфиров жирных кислот методом газо-жидкостной хроматографии // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 11, стр. 17-18.
141. ГОСТ 8727-88 Пластификаторы. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 11 с.
142. Frank J. Giordano, Oxygen, oxidative stress, hypoxia, and heart failure // J Clin Invest. 2005. Vol. 115, №3, P. 500-508.
143. Donald D. Heistad, Oxidative stress and vascular disease // Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol. 2006. Vol. 26, №4, P. 689-695.
144. Kohen R., Nyska A. Oxidation of biological systems: oxidative stress phenomena, antioxidants, redox reactions and methods for their quantifications // Toxicological Pathology. 2002. Vol. 30, №6, P. 620-650.
145. Н.Н. Лебедев. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд., – М.: Химия, – 1988.
146. Е.Н. Меньщикова, В.З. Ланкин, Н.В. Кандалинцева. Фенольные антиоксиданты в биологии и медицине. Строение, свойства, механизмы действия. LAP LAMBERT Academic Publishing, – 2012.
147. И.С. Охрименко, В.В. Верхованцев. Химия и технология пленкообразующих веществ. Л.: Химия, – 1978.
148. A.L. Willis. CRC Handbook of eicosanoids. Prostaglandins and related lipids. CRC Press, – 1987.
149. J.H. Capdevilla, V.R. Holla, J.R. Falck. Cytochrome p450 and the metabolism and bioactivation of arachidonic acid and eicosanoids // Plenum publishers, New York. 2005, P. 531-551.
150. Ф.М. Спиридонов, В.П. Зломанов. Химия халькогенов. Учебное пособие по неорганической химии. Под ред. акад. Ю.Д. Третьякова. М.: 2000 г.
151. Sharpless B., Verhoeven T. Metal-Catalyzed, Highly Selective Oxygenations of Olefins and Acetylenes with tert-Butyl Hydroperoxide. Practical Considerations and Mechanisms // Aldrichimica Acta. 1979. Vol. 12, P. 63-74.

152. R. A. Sheldon. Molybdenum-catalysed epoxidation of olefins with alkyl hydroperoxides I. Kinetic and product studies // RECUEIL. 1973. Vol. 92, P. 253-266.
153. H. Mimoun. D⁰ metal peroxides as hemolytic and heterolytic oxidative reagents. Mechanism of the halcon epoxidation process // Catalysis Today. 1987. Vol. 1, №3, P. 281-295.
154. Р. Шмид, В.Н. Сапунов. Неформальная кинетика. М.: Мир, – 1985.
155. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. Определение строения органических соединений. М.: Мир, – 2006.
156. Б.Н. Тютюнников. Химия жиров. М.: Колос, – 1992.
157. А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Г.Г. Боркина. Роль реакций Байера-Виллигера в процессах жидкофазного окисления органических соединений // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. №5, стр. 779-786.
158. Ю.А. Убаськина, Ю.А. Коростелева. Адсорбция пигментов подсолнечного масла на поверхности диатомита // Новые технологии. 2017. Вып. 1, стр. 63-69.
159. M. Bhuiya, M. Rasul, M. Khan, N. Ashwath, A. Azad. Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel — Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 55, P. 1109-1128.
160. Н.В. Сизова, Н.Ю. Андреева. Определение количества токоферолов в растительных маслах методом микрокалориметрии // Химия растительного сырья. 2005. №2, стр. 41-43.
161. N. V. Sizova, N. Yu. Andreeva. Estimation of vitamin E in plant oils by microcalorimetry // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2007. Vol. 41, №6, P. 337 – 340.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2581051

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева" (РХТУ им. Д. И. Менделеева) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015114609

Приоритет изобретения 20 апреля 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 22 марта 2016 г.

Срок действия патента истекает 20 апреля 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев





(51) МПК
C07D 301/04 (2006.01)
C07D 303/42 (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015114609/04, 20.04.2015
 (24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 20.04.2015
 Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 20.04.2015
 (45) Опубликовано: 10.04.2016 Бюл. № 10
 (56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2161172 C1, 27.12.2000. RU 2515495
 C1, 10.05.2014. WO 2012038811 A1, 29.03.2012.
 WO 2012098295 A1, 26.07.26. CN 0103951638 A,
 30.07.2014.
 Адрес для переписки:
 125047, Москва, пл. Миусская, д. 9, РХТУ им.
 Д.И.Менделеева

(72) Автор(ы):
 Кулажская Анна Дмитриевна (RU),
 Юдаев Сергей Александрович (RU),
 Воронов Михаил Сергеевич (RU),
 Чепелкина Наталья Владимировна (RU),
 Сучков Юрий Павлович (RU),
 Сапунов Валентин Николаевич (RU),
 Кустов Антон Андреевич (RU),
 Кузнецова Ирина Валентиновна (RU),
 Макарова Елена Михайловна (RU)
 (73) Патентообладатель(и):
 Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 профессионального образования "Российский
 химико-технологический университет имени
 Д. И. Менделеева" (РХТУ им. Д. И.
 Менделеева) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

(57) Реферат:
 Изобретение относится к способу получения
 пластификатора для полимерных материалов из
 возобновляемого сырья, такого как сложные
 эфиры жирных кислот. В соответствии с
 изобретением получение пластификатора
 осуществляют путем окисления алифатических
 эфиров жирных кислот растительного
 происхождения кислородсодержащим газом в

присутствии гомогенных катализаторов -
 сложных эфиров молибденовой кислоты и
 двухатомных алифатических спиртов. Процесс
 окисления предпочтительно проводят при 100-
 120°C и атмосферном давлении. Технический
 результат - упрощение процесса. 1 з.п. ф-лы, 2
 табл., 12 пр.

RU 2 581 051 C 1

RU 2 581 051 C 1

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU**⁽¹¹⁾ **2 581 051**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C07D 301/04 (2006.01)
C07D 303/42 (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015114609/04, 20.04.2015

(24) Effective date for property rights:
20.04.2015

Priority:
(22) Date of filing: 20.04.2015

(45) Date of publication: 10.04.2016 Bull. № 10

Mail address:
125047, Moskva, pl. Miusskaya, d. 9, RKHTU im.
D.I.Mendeleeva

(72) Inventor(s):
Kulazhskaya Anna Dmitrievna (RU),
Yudaev Sergej Aleksandrovich (RU),
Voronov Mikhail Sergeevich (RU),
Chepelkina Natalya Vladimirovna (RU),
Suchkov Yuriy Pavlovich (RU),
Sapunov Valentin Nikolaevich (RU),
Kustov Anton Andreevich (RU),
Kuznetsova Irina Valentinovna (RU),
Makarova Elena Mikhajlovna (RU)

(73) Proprietor(s):
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
professionalnogo obrazovaniya "Rossijskij
khimiko-tehnologicheskij universitet imeni D.
I. Mendeleeva" (RKHTU im. D. I. Mendeleeva)
(RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING PLASTICISERS**

(57) Abstract:
FIELD: chemistry.
SUBSTANCE: invention relates to a method of
producing plasticiser for polymer materials from
renewable material, such as esters of fatty acids. In
accordance with invention, plasticiser is obtained by
oxidation of alkyl esters of fatty acids of vegetable
origin with oxygen-containing gas in presence of

homogeneous catalysts - molybdic acid esters, and
aliphatic dihydric alcohols. Process of oxidising is
preferably carried out at 100-120 °C and atmospheric
pressure.

EFFECT: simplified process.
2 cl, 2 tbl, 12 ex

RU 2 581 051 C 1

RU 2 581 051 C 1

Изобретение относится к производству пластификаторов для полимерных материалов, в частности к способам получения пластификаторов из возобновляемого сырья - из сложных эфиров жирных кислот путем обработки их окислителями (пероксид водорода, надкислоты, органические гидропероксиды, кислород).

5 Известны способы получения пластификаторов эпокси́дированием растительных масел (соевое, подсолнечное, рапсовое, льняное, оливковое, хлопковое и др.), представляющих собой сложные эфиры глицерина и жирных карбоновых кислот (в том числе ненасыщенных), а также метиловых эфиров жирных кислот растительных масел. В качестве эпокси́дирующего агента используют перокси́дкарбоновые кислоты
10 - надмуравьиную, надуксусную, м-хлорперокси́дбензойную и др., процесс проводят в периодических или полупериодических условиях при 30-90°C в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора или без него. В подавляющем большинстве случаев перокси́дкислоты получают из соответствующей карбоновой кислоты и перокси́да водорода непосредственно в процессе эпокси́дирования (in-situ).

15 В зависимости от условий процесса, типа окислителя и катализатора степень конверсии двойных связей колеблется в интервале от 68 до 100% (RU2058308; US8481622; International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 2010, pp.102-105; WO2014130391; US6797753; Energy Procedia, 2014, vol.54, pp.75-84; US20090005508), а выход эпокси́дов достигает 90% (US8173825).

20 Основным недостатком данных методов является использование в качестве эпокси́дирующего агента агрессивной смеси: пероксид водорода - карбоновая кислота, что требует использования аппаратуры из дорогостоящих коррозионно-стойких материалов. Другим недостатком этих методов является образование кислотных стоков, требующих дополнительных стадий их утилизации.

25 Известны способы получения пластификаторов из растительных масел, а также из смеси метиловых эфиров жирных кислот растительных масел путем их эпокси́дирования органическими или неорганическими гидроперокси́дами (перокси́дмоносульфат калия, гидроперекись кумола, гидроперекись трет-бутила) в присутствии различных катализаторов гомогенных (комплексы Ti, Mo и др. переходных металлов), гетерогенных
30 (оксиды Cr, Mo, W, нанесенные различные модификации окси́да алюминия; титансиликаты) или без них. Процесс проводят в довольно мягких условиях при 10-100°C (EP2665714; JAOCS, vol.75, pp.601-607, 1998; Applied Catalysis A: General, v.401, pp.189-198, 2011; Chem. Commun. PP:795-796, 1997; Green Chemistry. vol.5. pp.421-424, 2003; Applied Catalysis A: General. vol.248. pp.261-268, 2003). Например, в присутствии окси́да молибдена, нанесенного на различные модификации окси́да алюминия при
35 эпокси́дировании гидроперекисью трет-бутила, уже после 2 часов проведения процесса степень конверсии в зависимости от типа носителя составляет 62-82% при 100%-й селективности процесса (WO2012038811).

Несмотря на высокие производительность и селективность процесса, существенным
40 недостатком таких методов является необходимость использования в качестве эпокси́дирующих агентов гидроперокси́дов - взрывоопасных и токсичных органических веществ.

Известны периодические и полупериодические способы получения пластификаторов из растительных масел и метиловых эфиров жирных кислот растительных масел
45 эпокси́дированием их пероксидом водорода при 30-80°C в присутствии гомогенных (перокси́дфосфовольфраматы, метилтриоксорений, а также вольфрамовая или молибденовая кислоты) или гетерогенных (титансиликаты, оксиды Cr, Mo, W, нанесенные на Al₂O₃ или SiO₂) катализаторов (Green Chem, vol.6, pp.330-334, 2004;

Bull.Chem.Soc.Jpn, vol.59, pp.3941-394, 1986; Microporous and Mesoporous Materials, v.164, pp.182-189, 2012; JAOCS, vol.79 №2, pp.179-181, 2002; WO2013079791). Например, в присутствии каталитической системы на основе пероксофосфатовольфрамата натрия и четвертичной аммониевой соли степень конверсии соединений с двойными связями, содержащихся в рапсовом масле, свыше 96%, а селективность по эпоксидам и гидроксидам - 93,9 и 4% соответственно, достигаются в относительно мягких условиях при 60-70°C (RU2515495).

Основным недостатком таких методов является использование дорогостоящих концентрированных растворов пероксида водорода, а также низкая скорость процесса, из-за чего вышеуказанные показатели процесса (степень конверсии, выход) достигаются за 15-48 часов.

Известен способ получения пластификаторов путем обработки метилового эфира олеиновой кислоты пероксидом водорода и кислородсодержащим газом в присутствии пероксофосфатовольфраматного каталитического комплекса $[(C_8H_{17})_3NCH_3]_3[PO_4[W(O)(O_2)_2]_4]$ в периодическом реакторе в изотерических условиях при 40°C (Catalysis Today, v.157, pp.371-377, 2010).

При эквимолярном соотношении пероксида водорода к сырью и пропускании воздуха через реакционную смесь в течение 30 минут конверсия метилолеата составила 97,8%, а выход эпоксида - 95%. При использовании чистого кислорода уже за 10 минут проведения процесса была достигнута степень конверсии метил олеата 87%, а выход эпоксида составил 53%. Через 30 минут проведения процесса при подаче чистого кислорода конверсия и выход возрастают до 99%.

Недостатком данного способа являются сложность получения катализатора (J. Org. Chem., v.53, p.1553, 1988), который, как отмечают и сами авторы, очень трудно выделить из реакционной массы для повторного использования. Другим недостатком данного способа является необходимость использования дорогого окислителя - пероксида водорода.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения пластификаторов - эпоксирированных растительных масел путем окисления растительных масел (сложных эфиров жирных кислот и глицерина) или их отходов кислородом воздуха при фотохимическом иницировании ультрафиолетовым светом в течение 6 часов при пониженной температуре 6-10°C. Процесс окисления осуществляют в тонкой пленке растительного масла при освещении люминесцентной лампой. Степень конверсии двойных связей составляет 78-92%, эпоксидное число 3,6-7,2% (RU2161172).

Недостатками данного способа являются необходимость поддержания низкой температуры в реакторе и сложность аппаратного оформления (осуществление процесса в тонкой пленке 0,6-1,8 мм).

Задачей предлагаемого изобретения является разработка простого и эффективного способа получения пластификаторов на основе алкиловых эфиров жирных кислот растительного происхождения, использующего дешевые и доступные окислители и катализаторы.

Поставленная задача решается способом получения пластификаторов путем окисления кислородсодержащим газом алкиловых эфиров жирных кислот растительного происхождения, в котором процесс окисления осуществляют в присутствии гомогенных катализаторов - сложных эфиров молибденовой кислоты и двухатомных алифатических спиртов.

Предпочтительно в качестве катализаторов используют диэтиленгликолят и дипропиленгликолят молибдена (VI). Однако не противопоказано использование

сложных эфиров молибденовой кислоты и других двухатомных спиртов, описанных, например, в патенте US3668227, в котором также описана методика получения данных соединений.

Процесс окисления может быть осуществлен как при атмосферном, так и повышенном давлении, при температурах от 90 до 130°C, при использовании в качестве окислителя воздуха или кислородсодержащего газа. При температуре ниже 90°C уменьшается скорость реакции, а при температуре выше 130°C имеет место потемнение реакционной массы, что снижает качество получаемых пластификаторов. Предпочтительно процесс проводить при атмосферном давлении и температуре 100-120°C.

Следующие примеры иллюстрируют способ получения пластификаторов и их применение.

Пример 1

В реактор колонного типа объемом 160 мл, снабженный термопарой, обратным холодильником и рубашкой для обогрева, загружают 100 мл метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла с йодным числом 85, включают его обогрев и начинают подавать в нижнюю часть реактора воздух с расходом 40 мл/с. При достижении в реакторе температуры 90°C при интенсивном барботаже в реактор вводят катализатор - дипропиленгликолят молибдена (VI) - в количестве 0,02% масс. в расчете на молибден. Процесс проводят в течение 18 часов при атмосферном давлении. Получают смесь, содержащую продукты окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла, с йодным числом 7. Степень превращения двойных связей - 91,8%. Полученная смесь может быть использована в качестве пластификатора.

Пример 2

В реактор колонного типа (по примеру 1) загружают 100 мл метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла с йодным числом 133 и начинают подавать воздух в нижнюю часть реактора с расходом 60 мл/с. При интенсивном барботаже реакционную массу нагревают до 110°C и после чего в смесь вводят катализатор - диэтиленгликолят молибдена (VI) - в количестве 0,07% масс. в расчете на молибден. Процесс проводят в течение 18 часов под давлением 0.8 ати. Получают смесь, содержащую продукты окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла, с йодным числом 10. Степень превращения двойных связей - 92,5%. Полученная смесь может быть использована в качестве пластификатора.

Примеры 3-6

Иллюстрируют способ получения пластификаторов при использовании в качестве сырья эфиров кислот других масел и спиртов, катализаторов и их концентрации, температуры окисления, давления. Процесс окисления проводят аналогично примеру 1. Исходное сырьё для получения пластификаторов, условия процесса их окисления и результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия синтеза пластификаторов.

№	Исходное сырье	T	P	Время реакции час	Катализатор	C _{кат} % масс.	Расход воздуха мл/с	X %
		°C	ати					
1	МЭЖКОМ	90	0.0	18	ДПГМ	0.02	40	91,8
2	МЭЖКПМ	110	0.8	14	ДЭГМ	0.07	60	92,5
3	МЭЖКПМ	120	0.0	7	ДПГМ	0.07	80	93,1
4	МЭЖКЛМ	100	3.2	9	ДПГМ	0.07	70*	93,3
5	ЭЭЖКРМ	130	0.0	12	ДЭГМ	0.05	80	92,4
6	БЭЖКЛМ	100	5.0	10	ДПГМ	0.06	50	92,1

	МЭЖКОМ	- Метилвые эфиры жирных кислот оливкового масла;
	МЭЖКПМ	- Метилвые эфиры жирных кислот подсолнечного масла;
	МЭЖКЛМ	- Метилвые эфиры жирных кислот льняного масла;
	ЭЭЖКРМ	- Этиловые эфиры жирных кислот рапсового масла;
5	БЭЖКЛМ	- Бутиловые эфиры жирных кислот льняного масла;
	ДЭГМ	- Диэтиленгликолят молибдена ($\text{MoO}_2\text{ДЭГ}_2$);
	ДПГМ	- Дипропиленгликолят молибдена ($\text{MoO}_2\text{ПГ}_2$);
	Т и Р	- температура и давление процесса окисления;
	$C_{\text{кат}}$	- концентрация катализатора (в расчете на Mo);
	X	- степень конверсии двойных связей;
10	*	- вместо воздуха в реактор подают смесь состава, % об.: азот - 50; кислород - 50.

Примеры 7-12

Иллюстрируют эффективность продуктов окисления, полученных в примерах 1-6, при использовании их в качестве пластификаторов поливинилхлорида (ПВХ).

15 В качестве критерия эффективности пластификатора использовали параметр - совместимость пластификатора с полимером (ПВХ), которая характеризуется критической температурой растворения ПВХ в пластификаторе и порогом коагуляции ПВХ из раствора в пластификаторе.

20 Определение критической температуры растворения ПВХ в пластификаторах проводили следующим образом. В стакан помещали 0,2 г ПВХ, 100 г пластификатора, осторожно нагревали смесь на масляной бане, тщательно перемешивая её термометром до образования прозрачного раствора, фиксировали температуру растворения: чем она ниже, тем лучше пластификатор.

25 Порог коагуляции ПВХ из прозрачного раствора в пластификаторе стандартной концентрации 0,2 г/100 мл при комнатной температуре определяли высаживанием нерастворителем метанолом. Чем большее количество метанола требуется для достижения порога коагуляции, тем выше совместимость пластификатора с полимером. Полученные показатели сравнивали с показателями для стандартного пластификатора диоктилфталата (ДОФ). Результаты представлены в таблице 2.

30 Таблица 2. Проверка совместимости пластификаторов с ПВХ (в сравнении со стандартным пластификатором - диоктилфталатом)

№	Продукт	Критическая температура растворения ПВХ, °С	Количество высаживателя-метанола, мл
	Диоктилфталат	118	1,1
35	7 Продукты окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла	132	0,7
	8 Продукты окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла	121	2,2
	9 Продукты окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла	120	2,3
40	10 Продукты окисления метиловых эфиров жирных кислот льняного масла	118	2,2
	11 Продукты окисления этиловых эфиров жирных кислот рапсового масла	123	1,9
	12 Продукты окисления бутиловых эфиров жирных кислот льняного масла	125	1,4

45 Предлагаемый способ получения пластификаторов характеризуется простотой аппаратного оформления и использованием дешевых реагентов и катализаторов и позволяет получать пластификаторы, обладающие высокими физико-химическими характеристиками (совместимость с полимерами).

Формула изобретения

1. Способ получения пластификаторов путем окисления алкиловых эфиров жирных кислот растительного происхождения кислородсодержащим газом, отличающийся тем, что процесс окисления осуществляют в присутствии гомогенных катализаторов - сложных эфиров молибденовой кислоты и двухатомных алифатических спиртов.

5 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс окисления осуществляют при 100-120°C и атмосферном давлении.

10

15

20

25

30

35

40

45

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2631113

Способ эпоксидирования органических соединений

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2016123769

Приоритет изобретения 16 июня 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 19 сентября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 16 июня 2036 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

 Г.П. Ивлиев



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016123769, 16.06.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.06.2016Дата регистрации:
19.09.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.06.2016

(45) Опубликовано: 19.09.2017 Бюл. № 26

Адрес для переписки:
125047, Москва, пл. Миусская, 9, РХТУ им. Д.И.
Менделеева

(72) Автор(ы):

Кулажская Анна Дмитриевна (RU),
Сапунов Валентин Николаевич (RU),
Воронов Михаил Сергеевич (RU),
Макаров Артём Александрович (RU),
Калева Екатерина Сергеевна (RU),
Амирханов Ильдар Робертович (RU),
Кустов Антон Андреевич (RU),
Макарова Елена Михайловна (RU),
Кузнецова Ирина Валентиновна (RU),
Сучков Юрий Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение "Российский
химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И.
Менделеева) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 4647678 A, 03.03.1987. US
4584390 A, 22.04.1985. US 6448418 B1,
10.09.2002.. WO 2014/072987 A1, 15.05.2014.
SU 245760 A1, 11.06.1969.

(54) Способ эпексидирования органических соединений

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтехимии, в частности к усовершенствованному способу эпексидирования надуксусной кислотой водонерастворимых органических соединений, содержащих в своей цепи по крайней мере одну двойную связь. Способ включает в себя контакт органической фазы, содержащей органические соединения, с водной фазой, содержащей надуксусную кислоту, уксусную кислоту и пероксид водорода, в каскаде реакторов смешения при температуре 50-60°C и атмосферном давлении при противоточном движении органической и водной фаз до полной

конверсии надуксусной кислоты в каждом из реакторов, разделение реакционной смеси после каждого из реакторов на водную и органическую фазы, восстановление содержания надуксусной кислоты в водной фазе путем пропускания ее через слой гетерогенного катализатора кислотного типа – сульфокатионита и возврат (рецикл) водной фазы на стадию эпексидирования. Технический результат - увеличение удельной производительности реакторного узла эпексидирования до 337-707 г/ (л·час) при использовании 37% водных растворов пероксида водорода. 1 ил., 2 табл., 5 пр.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 631 113**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C07D 301/14 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)
C07D 303/42 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2016123769, 16.06.2016

(24) Effective date for property rights:
16.06.2016

Registration date:
19.09.2017

Priority:
(22) Date of filing: 16.06.2016

(45) Date of publication: 19.09.2017 Bull. № 26

Mail address:
125047, Moskva, pl. Miusskaya, 9, RKHTU im. D.I.
Mendeleeva

(72) Inventor(s):
Kulazhskaya Anna Dmitrievna (RU),
Sapunov Valentin Nikolaevich (RU),
Voronov Mikhail Sergeevich (RU),
Makarov Artem Alexandrovich (RU),
Kaleeva Ekaterina Sergeevna (RU),
Amirkhanov Ildar Robertovich (RU),
Kustov Anton Andreevich (RU),
Makarova Elena Mikhajlovna (RU),
Kuznetsova Irina Valentinovna (RU),
Suchkov Yuriy Pavlovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie Rossijskij
khimiko-tehnologicheskij universitet imeni D.I.
Mendeleeva (RKHTU im. D.I. Mendeleeva)
(RU)

(54) **METHOD OF EPOCIDING ORGANIC COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes contacting an organic phase containing organic compounds with an aqueous phase containing peracetic acid, acetic acid, and hydrogen peroxide in a cascade of mixing reactors at a temperature of 50-60°C and the atmospheric pressure in countercurrent flow of the organic and aqueous phases until complete conversion of peracetic acid in each of the reactors, separating the reaction

mixture after each of the reactors into the aqueous and organic phase, reducing the peracetic acid content in the aqueous phase by passing it through the bed of the heterogeneous acid-type catalyst, sulfocathionite, and recycling of the aqueous phase to the epoxidation step.

EFFECT: increasing the specific productivity of the reactor epoxidation unit using 37 percent of aqueous solutions of hydrogen peroxide.

1 dwg, 2 tbl, 5 ex

RU 2 631 113 C 1

RU 2 631 113 C 1

Изобретение относится к усовершенствованному способу эпокси́дирования надуксусной кислотой водонерастворимых органических соединений, содержащих в своей цепи по крайней мере одну двойную связь.

В качестве таких органических соединений могут быть использованы α -олефины (децен-1, додецен-1 и др.), циклоолефины (циклогексен, циклооктен и др.), триглицериды жирных кислот (растительные масла - подсолнечное, рапсовое, льняное, рыжиковое, соевое, пальмовое, оливковое), а также алкиловые эфиры жирных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой и др. кислот), содержащих в своем составе от одной до трех двойных связей.

Данные эпокси́дированные органические соединения могут быть использованы в качестве пластификаторов и стабилизаторов ПВХ, а также в качестве компонентов эпокси́дных смол и добавок к пластмассам пищевого назначения. Кроме того, получаемые эпокси́ды могут служить исходным сырьем для синтеза полиолов, которые в свою очередь могут быть использованы при приготовлении биоразлагаемых смазочных масел и алкидных смол (Michael A.R. Meier, Jurgen O. Metzger and Ulrich S. Schubert. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science // Chem. Soc. Rev., 2007. V. 36. P. 1788-1802).

Известен непрерывный способ эпокси́дирования органических соединений, содержащих, по крайней мере, одну двойную связь, надмуравьиной кислотой путем контакта органической фазы, содержащей органическое соединение, с водной фазой, содержащей надмуравьиную, муравьиную кислоты, катализатор - органическую сульфокислоту и пероксид водорода, в котором процесс проводят в каскаде реакторов смешения при противоточном движении водной и органической фаз, включающего стадии сепарации реакционной смеси после каждого реактора каскада (US 4584390).

В качестве исходного сырья в данном способе используют соевое масло, ненасыщенные спирты C_{16} - C_{18} и додецен-1, при этом отличительной особенностью способа является образование надмуравьиной кислоты в самом процессе эпокси́дирования (in situ). Именно для этого в реакционную смесь добавляют гомогенный катализатор - сильную органическую сульфокислоту.

Основными недостатками данного способа являются необходимость отмывки продуктов эпокси́дирования от органической сульфокислоты.

Наиболее близким по технической сущности аналогом к заявляемому является способ непрерывного некаталитического эпокси́дирования органических соединений, содержащих, по крайней мере, одну двойную связь, надуксусной кислотой в каскаде реакторов при 50-100°C и атмосферном давлении, включающий:

- контакт органической фазы, содержащей органические соединения, с водной фазой, содержащей надуксусную кислоту, уксусную кислоту и пероксид водорода;
- разделение реакционной смеси на водную и органическую фазы;
- регенерацию надуксусной кислоты в водной фазе;
- возврат (рецикл) водной фазы на стадию эпокси́дирования,

в котором на эпокси́дирование в реактора каскада подают водную фазу, содержащую уксусную кислоту, пероксид водорода и не более чем 10% масс. надуксусной кислоты, процесс эпокси́дирования осуществляют до конверсии надуксусной кислоты, не превышающей 50%, при этом стадию регенерации надуксусной кислоты в водной фазе осуществляют путем добавления пероксида водорода к водной фазе и пропускания полученной водной смеси через аппараты, заполненные катионообменной смолой, содержащей сильнокислотные группы (пример 3 патента US 4647678).

Основным недостатком данного непрерывного способа (пример 3 патента US

4647678) является необходимость использования концентрированных водных растворов пероксида водорода (70 мас. %), а также низкая удельная производительность реакторного узла эпоксицирования, которая при эпоксицировании соевого масла (йодное число 130) в непрерывных условиях составляет:

$$G_y = G_c * B_{\text{ЭП}} / \Sigma V_i = 500 * 87.2 / (100 * 3) = 145 \text{ г/(л*час)}$$

где G_y - удельная производительность по эпоксидату, г/(л*час);

G_c - скорость подачи соевого масла в реактора, г/час;

$B_{\text{ЭП}}$ - выход эпоксида, %;

ΣV_i - суммарный объем реакторов каскада, л (три реактора, объемом по 1 литру).

Степень конверсии двойных связей ($X_{\text{ДС}}$) и выход эпоксида ($B_{\text{ЭП}}$) для примера 3 данного непрерывного способа составляет, соответственно:

$$X_{\text{ДС}} = (ИЧ_{\text{ИСХ}} - ИЧ_{\text{ПР}}) * 100 / ИЧ_{\text{ИСХ}} = (130 - 4.8) * 100 / 130 = 96.3\%.$$

$$B_{\text{ЭП}} = ЭЧ_{\text{ПР}} / ЭЧ_{\text{ТР}} * 100 = 6.6 * 100 / 7.57 = 87.2\%.$$

где $ИЧ_{\text{ИСХ}}$ - йодное число соевого масла, г I_2 на 100 г масла;

$ИЧ_{\text{ПР}}$ - йодное число эпоксицированного соевого масла, г I_2 на 100 г масла;

$ЭЧ_{\text{ПР}}$ - эпоксицидное число эпоксицированного соевого масла, % кислорода;

$ЭЧ_{\text{ТР}}$ - теоретически возможное эпоксицидное число эпоксицированного соевого масла, % кислорода (для соевого масла - 7.57).

Технической задачей изобретения является увеличение удельной производительности процесса при использовании стандартных растворов пероксида водорода (до 37 мас. %).

Данная задача решается способом непрерывного некаталитического эпоксицирования ограничено растворимых в воде органических соединений, содержащих в своей цепи по крайней мере одну двойную связь, надуксусной кислотой при 50-60°C и атмосферном давлении, включающем:

- контакт органической фазы, содержащей органические соединения, с водной фазой, содержащей надуксусную кислоту, уксусную кислоту и пероксид водорода;
 - разделение реакционной смеси на водную и органическую фазы;
 - восстановление содержания надуксусной кислоты в водной фазе путем пропускания её через слой гетерогенного катализатора кислотного типа - сульфокатионита;
 - возврат (рецикл) водной фазы на стадию эпоксицирования,
- в котором контакт органической и водной фаз осуществляют в каскаде реакторов смешения при противоточном движении органической и водной фаз до полной конверсии надуксусной кислоты в каждом из реакторов каскада

Для иллюстрации способа в качестве исходного сырья (органических соединений) использовали подсолнечное масло, метиловые эфиры жирных кислот рапсового и льняного растительных масел, содержащие в своей цепи от одной до трех двойных связей, а также α -олефины (додецен-1 и циклогексен). Однако не противопоказано использование других органических соединений, содержащих в своей цепи двойные связи, например рапсового, оливкового, подсолнечного, льняного, пальмового масел, алкиловых эфиров жирных кислот, входящих в состав вышеперечисленных масел в виде триглицеридов, а также других органических соединений, содержащих двойные связи.

В качестве эпоксицирующего агента использовали надуксусную кислоту (НУК) в виде ее водных растворов, содержащих помимо НУК также уксусную кислоту (УК) и

пероксид водорода (ПВ).

Процесс эпексидирования органических соединений, содержащих двойные связи, осуществляли на установке, общая принципиальная технологическая схема которой приведена на фиг. 1.

5 Установка включала в себя каскад из нескольких реакторов смешения, например из трех реакторов смешения (поз. 1, 2, 3), в которых собственно и протекает процесс эпексидирования. На вход реакторов подают органическую фазу, содержащую органические соединения (потоки 1, 11 и 12), а также водную фазу, содержащую НУК, УК и ПВ (потоки 5, 7 и 9). Температуру в реакторах поддерживают в интервале 50-
10 60°C.

Свежий водный раствор (поток 5), содержащий НУК, УК и ПВ, готовят путем пропускания смеси, содержащей свежую (поток 3) и возвратную (поток 4) УК и водный (37 мас.%) раствор ПВ (поток 2), через слой гетерогенного кислотного катализатора (сульфокатионита), размещенного в первом вертикальном трубчатом аппарате (поз.
15 4), объемом 0.6 л. Температуру в трубчатых аппаратах поддерживают в интервале 50-60°C.

Реакционную смесь после каждого реактора эпексидирования разделяют в сепараторах (поз. 7, 8, 9), объемом по 1 л, на водную и органическую фазу. Водную фазу из сепараторов (поз. 7 и 8) направляют на восстановление содержания НУК путем
20 пропускания ее без какого-либо добавления к водной фазе свежего ПВ (потоки 6 и 8) при 50-60°C через слой гетерогенного кислотного катализатора (сульфокатионита), размещенного в нескольких вертикальных трубчатых аппаратах одинакового объема, например в двух (поз. 5 и 6), объемом по 0.9 л. Водную фазу из сепаратора поз. 9 (поток 10) направляют на концентрирование в ректификационную колонну (поз. 12).

25 Подачу органической фазы, содержащей, главным образом, органические соединения (потоки 1, 11 и 12), а также водной фазы, содержащей НУК, УК и ПВ (потоки 5, 7 и 9) осуществляют противотоком.

Свежий водный раствор, содержащий НУК, УК и ПВ (поток 5), подают в последний реактор каскада (поз. 3), куда также подают частично эпексидированные продукты (поток 12) из сепаратора (поз. 8). Реакционную смесь из реактора (поз. 3) затем направляют в сепаратор (поз. 7), из которого верхом отводят конечный
30 эпексидированный продукт - сырец (поток 13) и в полном объеме направляют его на отмывку от УК в скруббер (поз. 10). Водный раствор (поток 6), содержащий, главным образом, воду, ПВ и УК, из нижней части сепаратора (поз. 7) в полном объеме
35 направляют на восстановление содержания НУК в верхнюю часть колонны (поз. 5).

Исходное сырье (поток 1), содержащее непредельные органические соединения, подают в первый реактор каскада (поз. 1), куда также подают водный раствор, содержащий НУК, УК и ПВ (поток 9), полученный в колонне (поз. 6). Реакционную смесь из первого реактора (поз. 1) затем направляют в сепаратор (поз. 9), из которого
40 низом отводят отработанный водный раствор (поток 10), содержащий, главным образом, воду и УК, и который в полном объеме направляют на концентрирование в ректификационную колонну (поз. 12). Органическую фазу из сепаратора (поз. 9), содержащую, главным образом, частично эпексидированные органические соединения (поток 11), в полном объеме направляют во второй реактор каскада (поз. 2), в который
45 также дозируют водный раствор (поток 7), содержащий УК, ПВ и НУК, полученный в колонне (поз. 5), а затем и в третий реактор каскада (поз. 3). Органическую фазу из последнего сепаратора (поз. 7), содержащую, главным образом, эпексидированные органические соединения, направляют в скруббер (поз. 10) на отмывку от уксусной

кислоты водой, подаваемой из емкости (поз. 14), а конечный продукт - эпоксирированные органические соединения (поток 14), выводят из верхней части сепаратора (поз. 11).

Водную фазу из сепараторов (поз. 9 и 11) объединяют в один поток и направляют в дистилляционную колонну (поз. 12) на выделение из нее уксусной кислоты, которую отводят кубом данной колонны, собирают ее в емкость (поз. 13) и практически в полном объеме (поток 4) возвращают в процесс. При этом верхний слой жидкости в емкости (поз. 13), по мере накопления в нем органической фазы, периодически направляют в скруббер (поз. 10). Воду, введенную в процесс вместе с пероксидом водорода и полученную в результате его превращения, а также воду, поданную на отмывку в скруббер (поз. 10), отбирают в виде паров верхом колонны (поз. 12), конденсируют в теплообменнике (поз. 15) и собирают в емкость (поз. 14). Часть воды из емкости (поз. 14) выводят из системы с потоком 16, а другую часть возвращают в скруббер (поз. 10).

Следующие примеры иллюстрируют способ

15 Пример 1

В качестве исходного сырья используют метиловые эфиры кислот рапсового масла, которые подают (поток 1) в первый реактор каскада (поз. 1) со скоростью 260 г/час. Каскад включает в себя три реактора (поз. 1-3) общим объемом 0,33 л. Скорость подачи пероксида водорода в смеситель (поз. 16) составляет - 49 г/час. Температуру в реакторах (поз. 1-3) каскада поддерживают в интервале $50 \pm 2^\circ\text{C}$. Температуру в колоннах (поз. 4-6) - в интервале $60 \pm 2^\circ\text{C}$.

Эпоксирированные метиловые эфиры кислот рапсового масла отбирают из сепаратора (поз. 11), определяют йодное (ИЧ) и эпоксириное числа (ЭЧ) и рассчитывают выход эпоксирида ($V_{\text{ЭП}}$) и удельную производительность ($G_{\text{У}}$), которые для данного примера составили 89,8% и 707,5 г/(л*час) соответственно.

Полный материальный баланс примера 1 приведен в таблице 1.

Пример 2

Процесс эпоксирирования осуществляют аналогично примеру 1, но в качестве исходного сырья используют метиловые эфиры кислот льняного масла, которые подают со скоростью 170 г/час в первый реактор каскада, состоящий из четырех реакторов общим объемом 0,31 л.

Температуру в реакторах каскада поддерживают в интервале $60 \pm 2^\circ\text{C}$. Условия и результаты примера приведены в таблице 2.

Пример 3

Процесс эпоксирирования осуществляют аналогично примеру 1, но в качестве исходного сырья используют подсолнечное масло, которое подают со скоростью 220 г/час в первый реактор каскада, состоящий из четырех реакторов общим объемом 0,417 л. Скорость подачи пероксида водорода в смеситель (поз. 16) составляет - 55 г/час. Температуру в реакторах каскада поддерживают в интервале $60 \pm 2^\circ\text{C}$. Условия и результаты примера приведены в таблице 2.

Пример 4

Процесс эпоксирирования осуществляют аналогично примеру 1, но в качестве исходного сырья используют додецен-1, который подают в первый реактор каскада, состоящий из трех реакторов общим объемом 0,582 л, со скоростью 210 г/час. Скорость подачи пероксида водорода в смеситель (поз. 16) составляет - 50 г/час. Условия и результаты примера приведены в таблице 2.

Пример 5

Процесс эпоксирирования осуществляют аналогично примеру 1, но в качестве

исходного сырья использовали циклогексен, который подают со скоростью 100 г/час в первый реактор каскада, включающий четыре реактора общим объемом 0,287 л. Скорость подачи пероксида водорода в смеситель (поз. 16) составляет - 47 г/час. Температуру в колоннах поддерживают в интервале $50 \pm 2^\circ\text{C}$. Условия и результаты примера приведены в таблице 2.

Проведение процесса данным способом позволяет увеличить удельную производительность реакторного узла с 145 до 337-707 г/(л*час) при использовании 37% водных растворов пероксида водорода.

Таблица 1. Материальный баланс эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) рапсового масла по примеру 1.

Вещество/поток, г/час	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
МЭЖК	260															
Эпоксидат*	-					0,2	0,2	0,2	0,2	263,9	268,3	275,8	275,8	0,2	-	
ПВ	-	49	-	-	32,7	32,7	22,9	24,1	15,9	12,9	3	1,8	1,8	-	1,8	-
УК	-	-	1,4	85,1	57,7	74,5	57,1	67,5	53,1	58,5	9	16	28	1	27	0,4
НУК	-	-	-	-	36,5	-	22	-	18,3	-	-	-	-	-	-	-
Вода	-	83,4	-	0,2	92	91,7	96,9	97,6	101,9	99,9	2	1,3	1,6	2	1660	107,5
Итого	260	132,4	1,4	85,3	218,9	199,1	199,1	189,4	189,4	171,5	277,9	287,4	307,2	278,8	1689	107,9

*Эпоксидат – смесь метиловых эфиров жирных кислот, содержащая эпоксидные группы в своём составе.

Характеристики эпоксидата: после реактора 1 (поток 11): ИЧ = 86,5; ЭЧ = 1,5;

после реактора 2 (поток 12): ИЧ = 58,2; ЭЧ = 3,3;

после реактора 3 (поток 13): ИЧ = 11,3; ЭЧ = 6,2.

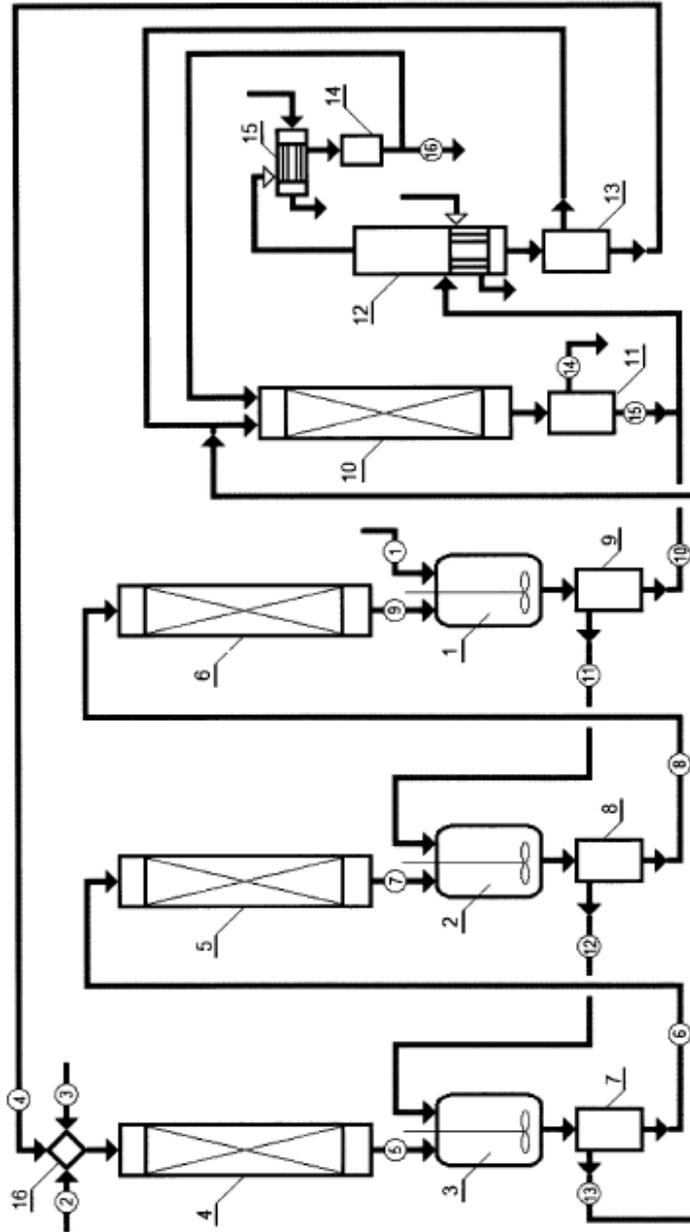
Таблица 2. Условия и результаты примеров эпексидирования органических соединений, содержащих двойные связи по примерам 1-5.

№ примера	Исходное сырьё	ИЧ _{исх} г/л на 100г	G _с г/час	G _{пр} г/час	Температура, °С		ЭЧ _{тр} %	ИЧ _{пр} г/л на 100г	ЭЧ _{пр} %	В _{уд} %	G _у г/(л*час)
					в реакторах	в колоннах					
1	Метиловые эфиры кислот рапсового масла	110	260	49	50	60	6,9	11,3	6,2	89,8	707,5
2	Метиловые эфиры кислот льняного масла	166	170	49	60	60	10,5	11	9,8	93,3	511,6
3	Подсолнечное масло	130	220	55	60	60	8,2	10,3	7,5	91,5	482,7
4	Додецен-1	151	210	50	50	60	9,5	8,9	9	94,7	341,7
5	Циклогексен	310	100	47	50	50	19,5	10	18,9	96,8	337,3

(57) Формула изобретения

Способ непрерывного некаталитического эпексидирования ограниченно растворимых в воде органических соединений, содержащих в своей цепи по крайней мере одну двойную связь, надуксусной кислотой при $50-60^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении, включающий:

- контакт органической фазы, содержащей органические соединения, с водной фазой, содержащей надуксусную кислоту, уксусную кислоту и пероксид водорода;
- разделение реакционной смеси на водную и органическую фазы;
- восстановление содержания надуксусной кислоты в водной фазе путем пропускания ее через слой гетерогенного катализатора кислотного типа - сульфокатионита;
- возврат (рецикл) водной фазы на стадию эпексидирования, отличающийся тем, что контакт органической и водной фаз осуществляют в каскаде реакторов смешения при противоточном движении органической и водной фаз до полной конверсии надуксусной кислоты в каждом из реакторов



Фиг. 1