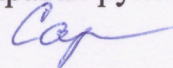


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



САВЕЛЬЕВ ЕВГЕНИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**Получение присадки к топливу путём окислительной модификации
метиловых эфиров жирных кислот**

2.6.10. Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Сапунов Валентин Николаевич,
профессор кафедры химической технологии
основного органического и нефтехимического
синтеза ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени Д.И.
Менделеева»

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Зотов Юрий Львович,
профессор кафедры технологии органического и
нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО
«Волгоградский государственный технический
университет»

Кандидат химических наук
Фролов Александр Сергеевич,
доцент кафедры «Общая и физическая химия»
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный
технический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии
наук»

Защита состоится «23» июня 2025 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан

«__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.01,
к.х.н.



Воронов М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Растительные масла и их производные являются перспективным возобновляемым сырьем для промышленного органического синтеза. Так, например, жирные кислоты (ЖК) и метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) нашли применение при производстве смазочных материалов, поверхностно-активных веществ, в топливной, агрохимической, косметической и лакокрасочной промышленности. В свою очередь, эпоксидированные производные масел могут использоваться при синтезе эпоксидных смол, а также как стабилизатор и пластификатор поливинилхлорида.

Как известно, МЭЖК нашли широкое применение в топливной промышленности ряда развитых стран: их используют в качестве альтернативного топлива для дизельных двигателей либо в чистом виде (марка В100), либо в качестве добавки к нефтяному дизельному топливу. В России согласно ГОСТ 32511-2013 допускается введение в дизельное топливо до 7 % об. МЭЖК. Однако, новые экологические стандарты подразумевают ужесточение требований к характеристикам сгорания топлив, а именно снижение допустимых пределов выбросов несгоревших частиц и оксидов азота. Разработка новых присадок и добавок к топливам на основе возобновляемого сырья с целью повышения чистоты выхлопных газов и улучшения процесса сгорания топлива в двигателе является весьма актуальной задачей в топливной промышленности.

Для повышения цетанового числа в топлива добавляют специальные цетаноповышающие присадки. Самыми распространенными присадками для повышения цетанового числа являются присадки нитратного типа, например, 2-этилгексилнитрат (2-ЭГН). Однако, получение данного соединения представляет собой многостадийный процесс: получение н-бутаналя из пропилена, альдольная конденсация н-бутаналя, гидрирование с получением 2-этилгексанола, нитрование 2-этилгексанола. Необходимо обратить внимание, некоторые стадии требуют применения взрывоопасных (водород/ гидрирование), либо токсичных и коррозионных реагентов (смесь серной и азотной кислот/ нитрование).

Как известно, органические пероксиды также могут применяться в качестве цетаноповышающей присадки. В настоящее время в России проводятся исследования по разработке присадок этого типа, однако на данный момент они не нашли широкого применения. Помимо преимуществ, связанных с более экологичным синтезом, пероксиды обладают рядом эксплуатационных преимуществ по сравнению с алкилнитратами: меньшая взрывоопасность, стабильность при хранении, не влияют на противоизносные свойства топлива, обладают хорошей совместимостью с противоизносными присадками, низкой коррозионной активностью, малотоксичны и не содержат азота (т.е. не влияют на выбросы NO_x при сгорании). Однако, как правило, они менее эффективны и плохо совместимы с герметизирующими веществами.

Таким образом, **актуальность данной работы** заключается в исследовании возможных путей получения веществ, составляющих альтернативу существующим. При этом весь жизненный цикл продукта, начиная от синтеза и заканчивая целевым применением, должен исключать использование токсичных реагентов, а также снижать негативное воздействие на окружающую среду

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является разработка теоретических основ процесса получения экологически безопасных промоторов воспламенения дизельного топлива путём окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изучить состав продуктов расщепления жирнокислотных цепей МЭЖК;
2. Провести разделение многокомпонентной смеси продуктов окисления МЭЖК с помощью колоночной хроматографии;
3. Проанализировать и установить структуру соединений, обладающих «новыми» сложноэфирными группами;
4. Изучить влияние добавки на основе продуктов окисления МЭЖК на эффективность работы дизельного двигателя;

5. Установить особенности процесса синтеза гидропероксидов МЭЖК как некаталитически, так и в присутствии N-гидроксифталимида;
6. Исследовать разложение гидропероксидов МЭЖК и рассчитать константы скорости процесса;
7. Изучить влияние факторов, влияющих на стабильность гидропероксидов МЭЖК.

Научная новизна работы

1. Впервые идентифицированы вещества, содержащие сложноэфирные группы, образующиеся в ходе окисления МЭЖК кислородом воздуха;
2. Установлена возможность применения гидропероксидов МЭЖК в роли промотора воспламенения дизельного топлива;
3. Установлены физико-химические закономерности процессов каталитического синтеза и разложения гидропероксидов МЭЖК.

Теоретическая значимость проведённых исследований обусловлена необходимостью изучения процессов окисления ненасыщенных соединений. Установлено строение веществ, увеличивающих концентрацию сложноэфирных групп в реакционной смеси. Продемонстрирована возможность целенаправленного как каталитического, так и некаталитического синтеза гидропероксидов МЭЖК с достижением высокой концентрации целевых соединений.

Практическая значимость исследования заключается в синтезе безопасной для окружающей среды промотирующей добавки к дизельному топливу на основе возобновляемого растительного сырья, которая повышает экологичность процесса сгорания топлива.

Методы исследования базируются на современных физико-химических методиках исследования структуры веществ, для обработки и изучения спектров применяли компьютерные программы. Изучение процесса разложения гидропероксидов проводили на основании законов химической кинетики для определения кинетических параметров и общих закономерностей. Результаты сравнения расчётных и экспериментальных значений демонстрируют хорошую согласованность между собой.

На защиту выносятся следующие положения

- строение и пути образования сложных эфиров в ходе окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха;
- потенциальная возможность применения гидропероксидов МЭЖК в роли промотора воспламенения дизельного топлива;
- особенности синтеза и разложения гидропероксидов МЭЖК, а также влияние различных факторов на эти процессы.

Достоверность полученных результатов

Научные заключения, положения и комментарии, сформулированные в работе, обоснованы анализом экспериментальных данных. Достоверность результатов обусловлена использованием современных приборов исследования физико-химическими методами, а также широкой апробацией результатов и взаимной согласованностью полученных экспериментальных данных.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в выполнении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации данных физико-химических методов анализа, выполнении расчетов, обобщении и анализе всех полученных результатов совместно с руководителем, подготовке и написании научных публикаций, рукописи диссертации.

Апробация работы

Основные результаты проведённого исследования обсуждались на 6 конференциях и конгрессах: XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург (Россия), 09.10-13.10.2019; IV Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы», Улан-Удэ (Россия), 23.10-26.10.2020; Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», Казань (Россия), 29.03-02.04.2021; XVII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии, Москва (Россия), 26.10.2021; V Международная научно-техническая

конференция «Минские научные чтения-2022», Минск (Беларусь), 07.12-09.12.2022; XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, федеральная территория «Сириус» (Россия), 7.10-9.10.2024.

Публикации

Автором опубликовано 4 научные статьи в журналах, входящих в перечень «Белого списка» по теме диссертационного исследования; 6 тезисов докладов на российских и международных профильных научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 157 страницах, содержит 84 рисунка, 17 таблиц, включает введение, 3 главы, заключение, список литературы из 349 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулирована основная цель работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе приведён обзор научной литературы, посвящённой применению растительных масел в качестве альтернативного сырья для химической промышленности. Рассмотрены методы синтеза продуктов с высокой добавочной стоимостью на основе жирных кислот (ЖК). Кроме того, проанализированы публикации по окислению кислородом растительных масел и ненасыщенных МЭЖК, особое внимание уделяли работам, в которых отмечалось увеличение концентрации сложноэфирных групп.

Во второй главе приведены характеристики исходных веществ и вспомогательных материалов, а также методики проведения экспериментальных исследований и анализа реакционной смеси.

В качестве исходных веществ использовали смеси МЭЖК растительных масел, имеющие различный жирнокислотный состав. Окисление проводили в стеклянной барботажной колонне.

Анализ реакционной смеси проводили как с помощью титриметрических методов, так и с помощью инструментальных физико-химических методов анализа: аналитическая, тонкослойная и препаративная колоночная хроматография

с силикагелем, хромато-масс-спектрометрия, спектроскопия протонного и углеродного магнитного резонанса (^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР) и инфракрасная спектроскопия (ИК). Образцы смесей продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха были испытаны в качестве промотора воспламенения топлива на полноразмерном четырёхцилиндровом дизельном двигателе.

В третьей главе приведены результаты изучения особенностей процессов синтеза и разложения гидропероксидов, установлены оптимальные условия процесса окисления для достижения максимальной концентрации пероксидных соединений в реакционной смеси. Представлены результаты исследования состава продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха. Анализ были подвергнуты как продукты расщепления жирнокислотных цепей, собранные в ледяную ловушку на линии отходящего воздуха, так и входящие в состав основного реакционного объёма, заключённого непосредственно в барботажной колонне. Установлено строение и предложен механизм образования «новых» сложноэфирных групп.

В разделах 3.1.1 и 3.1.2 продемонстрированы закономерности образования и расходования гидропероксидов МЭЖК. Установлены температурные зависимости для обоих процессов. Изучено влияние добавки кислот на скорость разложения гидропероксидов.

В ходе проведённых экспериментов установили, что оптимальная температура для достижения максимальной концентрации гидропероксидов МЭЖК подсолнечного масла составляет порядка 70°C (рисунок 1). Однако, для достижения максимума концентрации гидропероксидов необходимо порядка 14 часов.

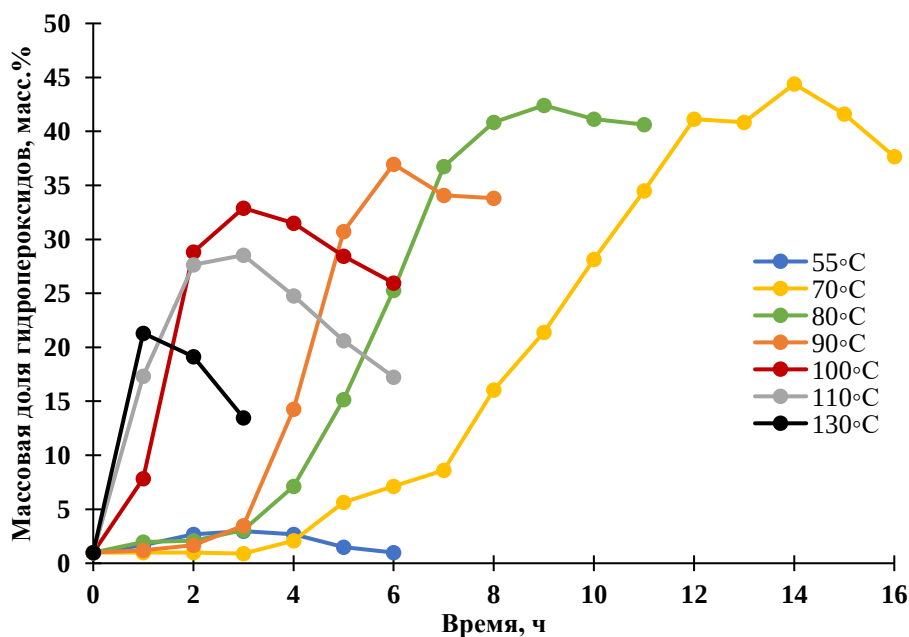


Рисунок 1 – Графики изменения концентраций гидропероксидов в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла при варьировании температуры и подаче воздуха 25 мл/с

Установили, что селективность образования гидропероксидов в области достижения их максимальной концентрации не существенно меняется в диапазоне температур 70-130°C – от 37 до 31 %. С другой стороны, повышение температуры существенно ускоряет момент достижения максимума концентрации гидропероксидов, который уже соответствует меньшим значениям конверсии двойных связей. Однако, при повышенных температурах возрастает доля нецелевых реакций с участием двойных связей и гидропероксидов, в связи с чем максимальный выход целевых веществ в этом случае снижается.

В свою очередь, в ходе изучения процесса разложения гидропероксидов МЭЖК подсолнечного масла были установлены значения констант скоростей (таблица 1). В диапазоне температур 55-70°C в условиях проведённых экспериментов не наблюдали уменьшения концентрации гидропероксидов за 5 часов ведения процесса.

Таблица 1 – Расчётные значения констант скоростей реакции разложения гидропероксидов МЭЖК

T, °C	90	100	110	120	130	150	170
k, час ⁻¹	0,08	0,13	0,28	0,63	0,82	1,12	2,18

Полученные результаты говорят о нетипичной форме графика в координатах Аррениуса « $\ln(k) - 1/T$ », он не имеет линейного характера – рисунок 2. При температуре порядка 120°C наблюдается излом линии, что может свидетельствовать либо об изменении механизма протекающих реакций, либо об изменении лимитирующей стадии процесса.

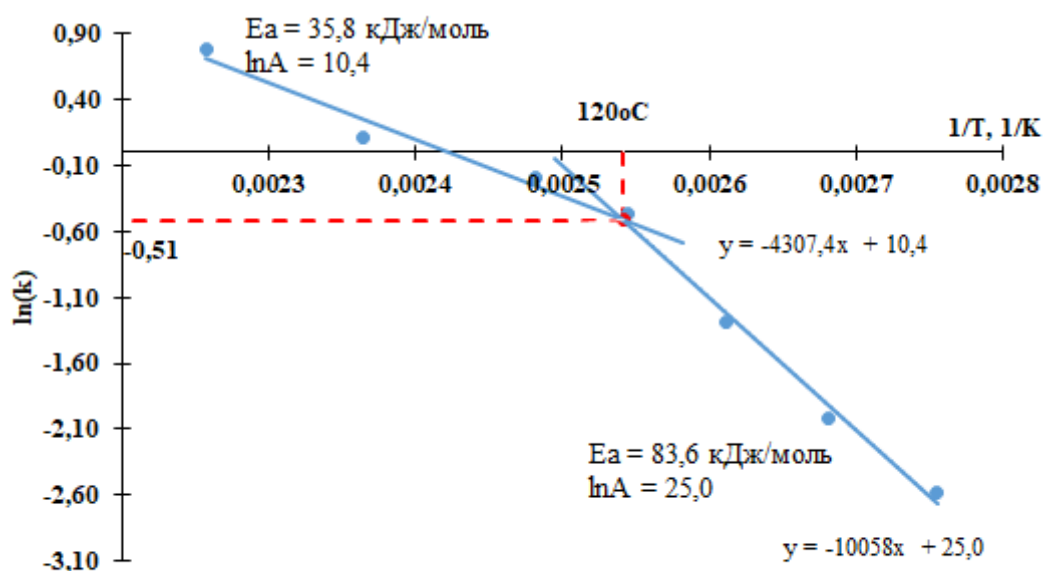


Рисунок 2 – График зависимости констант скоростей реакции разложения гидропероксидов в координатах Аррениуса

По всей видимости, разрыву «О-О» связи в молекуле гидропероксида МЭЖК предшествует увеличение двугранного угла «С-О-О-Н» в молекуле из-за вращения относительно связи «О-О». Иными словами, при температурах выше 120°C увеличивается угол между двумя плоскостями, в которых расположены атомы С-О-О-Н. Как следствие, происходит заполнение разрыхляющей орбитали р-электронами из-за чего наблюдается снижение энергии связи «О-О» в молекуле гидропероксида и энергии активации процесса разложения.

Также установили, что кислоты катализируют процесс разложения гидропероксидов МЭЖК. При добавлении различного количества гексановой кислоты в реакционную смесь возрастает скорость разложения гидропероксидов.

В разделе 3.1.3.1 приведены результаты изучения лёгких продуктов окисления МЭЖК, которые непрерывно удаляются из реакционной смеси при повышенных температурах и непрерывном барботаже воздуха. На основе изучения их состава и строения был сделан вывод о некоторых протекающих реакциях в основном реакционной объёме.

В органической фазе лёгкой фракции продуктов окисления МЭЖК, помимо ранее известных кислот, насыщенных и ненасыщенных альдегидов, соотношение которых зависит от содержания моно- и ди-ненасыщенных молекул в исходном сырье, установлено наличие сложных эфиров муравьиной кислоты. Образование последних происходит при взаимодействии альдегидов и гидропероксидов непосредственно в барботажной колонне.

В ходе изучения собранных образцов лёгких фракций окисления МЭЖК оливкового и подсолнечного масел установили высокое значение кислотного числа водных фаз – 190 и 280 мг КОН/г, соответственно. При анализе кислот, содержащихся в водных фазах лёгких продуктов, установили факт образования муравьиной кислоты в случае мононенасыщенного сырья, и уксусной кислоты в случае высокого содержания ди-ненасыщенного компонента в исходном сырье.

В разделе 3.1.3.2 приведены результаты изучения строения сложных эфиров с «новыми» сложноэфирными группами, образующимися в ходе процесса окисления. В данной части исследования проводили эксперименты с МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла. Содержание $C_{16/0}$ составило 3,8 масс.%, $C_{18/0+1}$ – 93,9 масс.%, $C_{18/2}$ – 2,3 масс.%. Данный подход необходим ввиду обширного спектра образующихся веществ в реакциях радикального окисления. В свою очередь, снижение доли ди- и полиненасыщенных молекул приводит к уменьшению разнообразия продуктов.

На первом этапе проводили разделение образцов с помощью тонкослойной хроматографии с целью подбора элюента. Результаты проведённых исследований

позволили установить, что при использовании элюентов более полярных, чем толуол, образец движется вместе с линией фронта элюента без какого-либо разделения. Исходя из полученных результатов, сделали вывод, что элюент должен обладать полярностью со значением между толуолом и метилэтилкетон. В ходе дальнейших экспериментов с варьированием полярных и неполярных компонентов состава элюента удалось установить, что наилучшее разделение достигается при элюировании смесью толуол/гексан/метанол = 90/10/1 об.

На втором этапе хроматографическое разделение образцов проводили с помощью колоночной хроматографии с целью накопления фракций в количестве достаточном для дальнейших спектральных анализов. В качестве элюента применяли ту же смесь веществ с сохранением их соотношений. В ходе проведения эксперимента выделили 2 фракции.

Исходя из полученных результатов, сделали вывод, что первая фракция содержит вещества, мало отличающиеся по молекулярной массе, строению и сродству с силикагелем от исходных молекул.

По результатам ИК-спектроскопии установили, что во фракции №2 содержалось большее количество сложноэфирных соединений, чем во фракции №1. В свою очередь, анализ собранных образцов при помощи ВЭЖХ-МС позволил однозначно установить, что «новые» сложные эфиры сконцентрированы во фракции с молекулярной массой больше, чем у исходного сырья.

На третьем этапе с целью разделения образца был применен подход, основанный на варьировании состава элюента. По итогу проведённых экспериментов при применении методики градиентного элюирования разделили фракцию тяжёлых веществ, образующихся при окислении МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла, на три группы веществ при помощи колоночной хроматографии. Собранные образцы проанализированы с помощью ИК-, ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии. В ходе дальнейших экспериментов собранные образцы нумеровали 2.1-2.3.

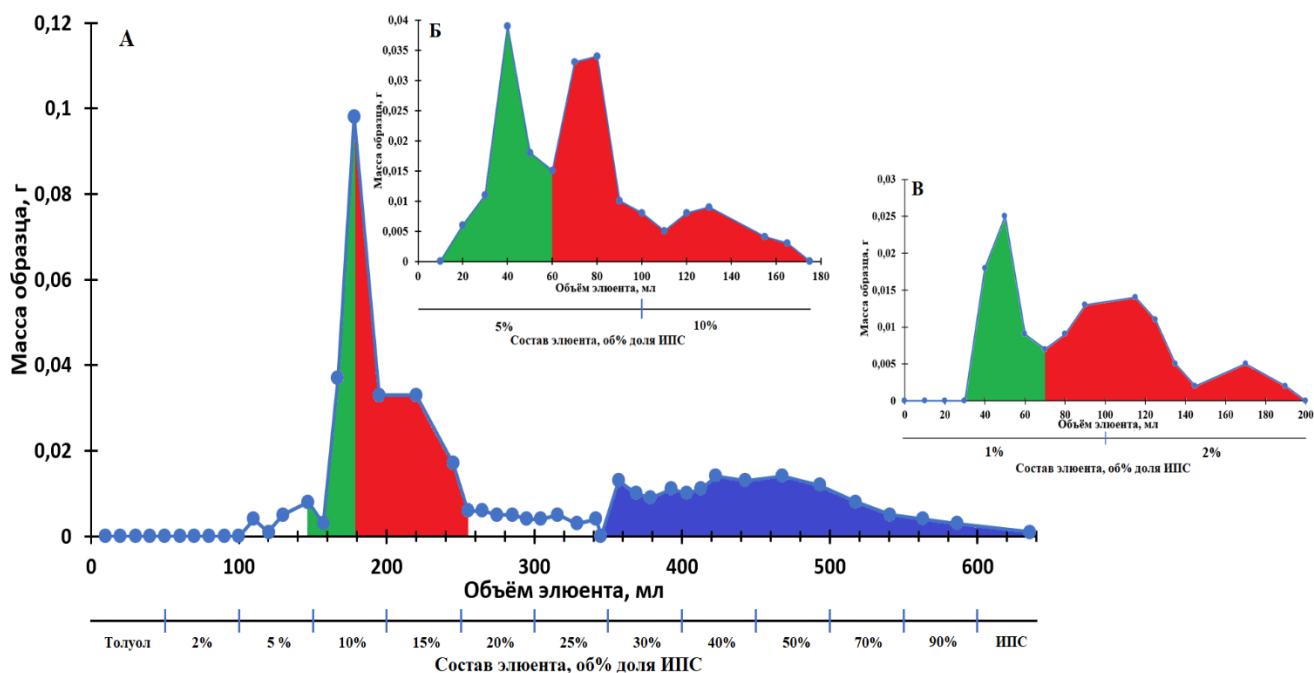


Рисунок 3 – Результаты колоночной хроматографии при градиентном варьировании состава (А) – 50 мл порций, (Б) – 100 мл порций элюента (В) – уменьшение шага градиентного изменения состава подвижной фазы

В ходе анализа собранных образцов методами ^1H и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии установили наличие на спектрах новых сигналов в областях, характерных для атомов водорода и углерода в α - и β -положении ($\text{R}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}_1-\text{COOCH}_3$) относительно «новой» сложноэфирной группы. Также впервые удалось достичь обособления сигнала «новой» сложноэфирной группы ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}_1-\text{COOCH}_3$). Помимо этого, наблюдали возникновение сигнала характерного для α -углерода в спиртовом хвосте сложного эфира группы ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{R}_1-\text{COOCH}_3$), наличие которого в сочетании с вышеперечисленными данными может свидетельствовать об образовании в реакционной смеси «новых» сложных эфиров с «внутренней» сложноэфирной группой. Необходимо обратить внимание, этот пик наблюдали только совместно с новым сигналом карбонильной группы, что свидетельствует о наличии взаимосвязи между ними, иными словами, они принадлежат одному и тому же веществу.

По всей видимости, на более ранних этапах исследования сигналы, характерные для образующихся сложноэфирных групп, не наблюдали из-за более низкой их интенсивности относительно остальных сигналов. Однако после

выделения узкой фракции удалось сконцентрировать вещества, обладающие данной функциональной группой, из-за чего появилась возможность наблюдать новые сигналы. На основании полученных результатов предложили возможные пути образования «новых» сложноэфирных групп (рисунок 4) в ходе окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла.

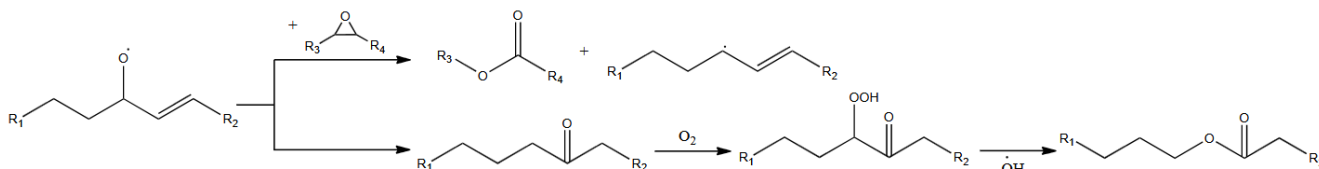


Рисунок 4 – Возможные механизмы образования сложноэфирных групп в ходе окисления МЭЖК кислородом воздуха

В разделе 3.2 приведены результаты исследования возможности применения смесей продуктов окисления МЭЖК в качестве промотирующих добавок к топливу. Эксперименты проводили с тремя образцами, синтезированными таким образом, чтобы их характеристики существенно отличались друг от друга – таблица 2. Экспериментальные добавки представляли собой смеси МЭЖК разных растительных масел, окисленные кислородом воздуха при 110°C и объёмной скорости подачи воздуха 20 мл/с без добавления катализатора до различного содержания гидропероксидов и вторичных продуктов радикального окисления.

Таблица 2 – Характеристики добавок на основе смесей продуктов окисления МЭЖК

Добавка	Описание	Перекисное число, гООН/ 100г	Эфирное число, мг КОН/ г
№1	Окисленные МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла	0,0	291
№2	Окисленные МЭЖК подсолнечного масла	0,6	218
№3	Окисленные МЭЖК оливкового масла	1,1	181

Полученные результаты (рисунок 5) указывают на противоречивый характер влияния смесей окисленных МЭЖК на различные показатели работы двигателя, что особенно видно по кривым изменения показателей рабочего цикла. Возможно,

не только пероксиды, но и другие продукты окисления МЭЖК оказывают влияние на процесс сгорания топлива в двигателе. Кроме того, пероксиды различного строения могут по-разному влиять на процесс. Однако, по результатам исследований установили, что пероксидные соединения, синтезируемые на основе МЭЖК растительных масел, позволяют улучшить определённые показатели эффективности работы двигателя на смесях нефтяных топлив с растительными маслами и, например, могут послужить дополнением к основной цетаноповышающей присадке. Например, введение добавки №3 в количестве 1700 ppm-w значительно улучшает экологичность отработавших газов, увеличивая полноту сгорания топлива и, как следствие, снижая их дымность.

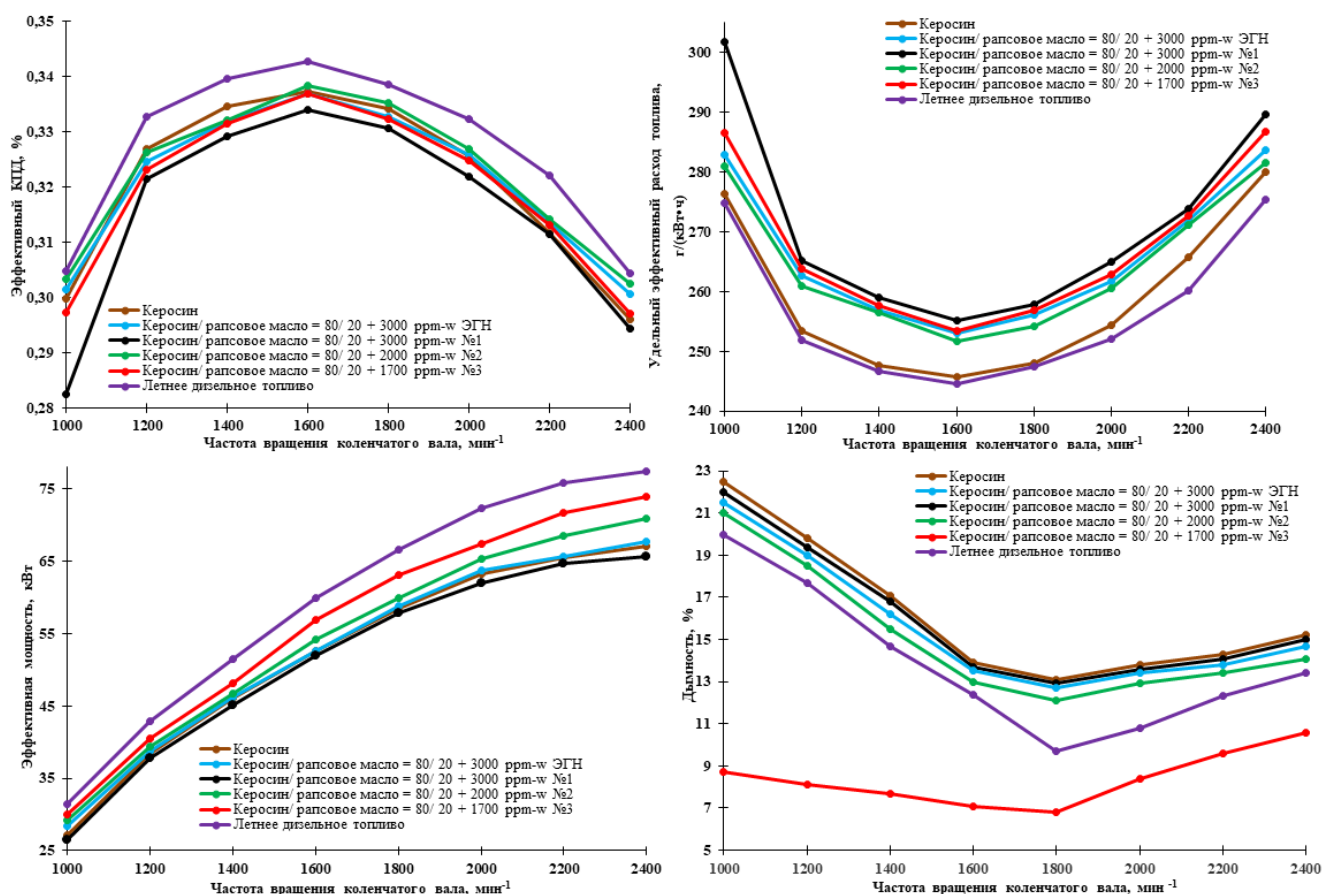


Рисунок 5 – Изменение эффективных показателей двигателя Д-245.12С при работе на топливной композиции керосин/ рапсовое масло 80/ 20 об.% с добавлением экспериментальных добавок в условиях внешней скоростной характеристики

В разделе 3.2.2 приведены результаты окисления МЭЖК в присутствии N-гидроксифталимида, который выступает в роли катализатора радикальных реакций, образуя радикал PINO•. Установили, что добавление катализатора не позволяет увеличить максимальную концентрацию целевых соединений.

Приведённые на рисунке 6 результаты экспериментов по окислению МЭЖК подсолнечного масла при 90°C свидетельствуют об уменьшении индукционного периода, что обуславливается непосредственным участием N-гидроксифталимида в стадии зарождения цепи.

Установили, что при добавлении 1 масс.% N-гидроксифталимида увеличивается скорость накопления гидропероксидов, однако, сохраняется весьма существенный индукционный период. В свою очередь, в случае добавки 10 масс.% наблюдается его полное отсутствие.

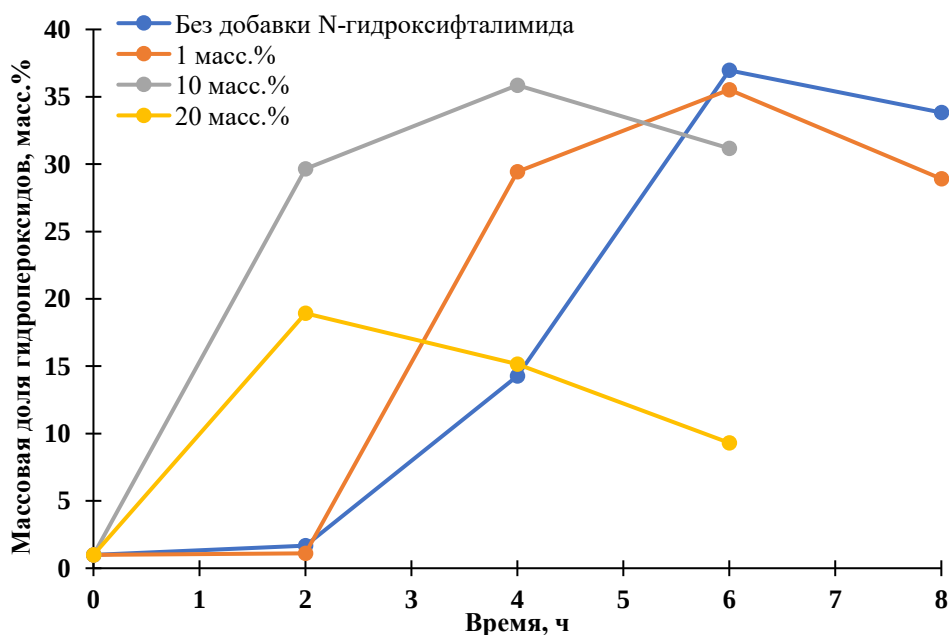


Рисунок 6 – Графики изменения концентраций гидропероксидов в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла при варьировании концентрации N-гидроксифталимида при 90°C и подаче воздуха 25 мл/с

Интересен тот факт, что при увеличении концентрации до 20 масс.% наблюдается резкое снижение максимальной концентрации гидропероксидов, накапливаемых в смеси. Данный факт может быть объяснён тем, что в реакционной массе

накапливается большое количество радикалов $\text{PINO}\cdot$, при этом не происходит существенного накопления пероксильных радикалов.

На следующем этапе исследований проводили окисление МЭЖК подсолнечного масла при 70°C (максимально достигнутая концентрация гидропероксидов – Рисунок 1) и добавлении 10 масс.% N-гидроксифталимида. Результаты приведены на Рисунке 7.

Время пребывания в реакторе, необходимое для достижения максимума концентрации, уменьшилось на 6 часов – с 14 до 8 часов. С точки зрения рассмотрения технологии синтеза гидропероксидов МЭЖК это является существенным улучшением, которое влечет за собой меньшее время реакции, а следовательно, и меньший необходимый объём реактора.

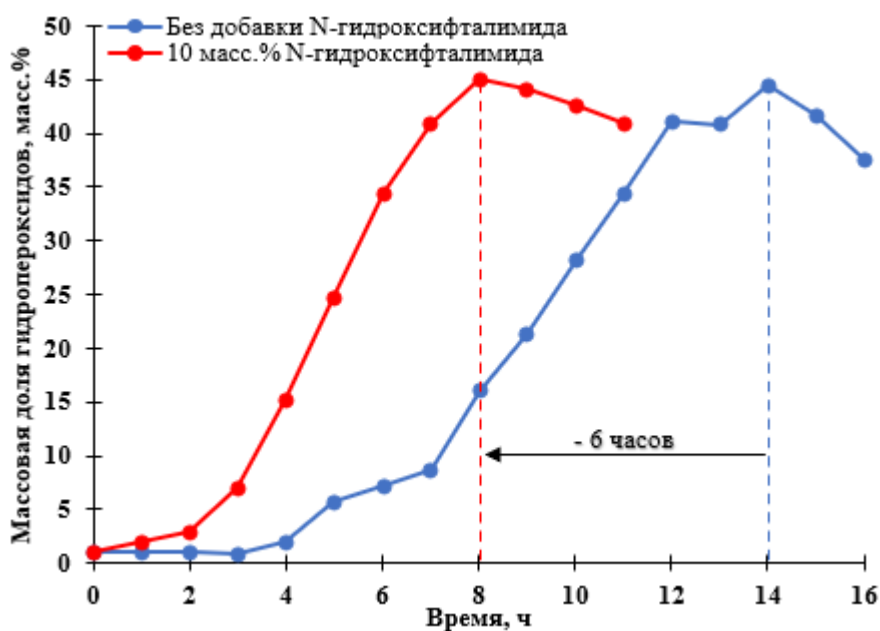


Рисунок 7 – Графики изменения концентраций гидропероксидов в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла при 70°C и подаче воздуха 25 мл/с

В разделе 3.1 установили, что гидропероксиды МЭЖК подсолнечного масла относительно устойчивы при умеренном нагреве до $55\text{--}70^\circ\text{C}$. Однако, стали, которые обычно используются в промышленности для изготовления реакторов и прочего оборудования, могут оказывать каталитический эффект в процессе разложения. В ходе проведённых экспериментов при добавлении в реакционную смесь различных сталей (316Ti, 304L, 09Г2С, 410S, 321) наблюдали увеличение

доли гидропероксидов, подвергающихся распаду, при увеличении содержания Fe в составе исследуемых сплавов. Таким образом, полученные результаты накладывают определённые ограничения в выборе материального исполнения основного технологического оборудования, в котором происходит контакт горячей металлической поверхности с раствором гидропероксидов.

В ходе дополнительных исследований наблюдали частичное разложение гидропероксидов в смесях с их начальным содержанием ~ 45 масс.% при комнатной температуре в ходе длительного хранения (1.5-2 месяца) до 23-27 масс.%. Следовательно, в контексте рассмотрения технологии синтеза гидропероксидов МЭЖК логично учитывать необходимость стадии компаундирования для снижения их концентрации до значений 20-25 масс.%.

В разделе 3.2.3 приведён материальный баланс установки синтеза гидропероксидов МЭЖК производительностью 1000 кг/ч в пересчёте на чистые вещества. Основываясь на результатах лабораторных исследований, провели расчёт материального баланса установки синтеза гидропероксидов МЭЖК с использованием программного обеспечения ChemCad 6.1.3. Общий термодинамический пакет – UNIQUAC, расчёт отдельных аппаратов – UNIFAC LLE. По итогу проведенных расчётов принципиальный материальный баланс установки синтеза гидропероксидов МЭЖК приведён в таблице 3.

Таблица 3 – Принципиальный материальный баланс синтеза гидропероксидов МЭЖК

Сырьё		
	Без рецикла МЭЖК	С рециклом МЭЖК
Основное сырьё	масло – 2251 кг/ч метанол – 315 кг/ч Σ = 2566 кг/ч	масло – 1478 кг/ч метанол – 207 кг/ч Σ = 1685 кг/ч
Катализаторы	КОН – 23 кг/ч NHPI – 218 кг*	КОН – 15 кг/ч NHPI – 218 кг*
Воздух	3900 нм³/ч	
Продукты		
Гидропероксиды МЭЖК	1351 кг/ч (74 масс.% раствор) 1000 кг/ч (в пересчёте на 100%)	

* Приведено с возможностью выделения и рециркуляции катализатора на стадию окисления

Расчётные расходные коэффициенты масла и МЭЖК для первого варианта составляют порядка 1,7 и 1,6; для второго варианта – 1,1 и 1,0, соответственно.

Результаты, приведённые в разделе 3.2 данной диссертационной работы, представляют научную и практическую ценность для предприятий, производящих цетаноповышающие добавки для дизельных сортов топлива. Так, например, два предприятия ФКП "Завод им. Я. М. Свердлова" (г. Дзержинск) и ФКП "Бийский олеумный завод" (г. Бийск) мощностью 14 и 12 тыс. тонн в год, соответственно, производят 2-этилгексилнитрат. В качестве альтернативы ООО "Алтайские присадки" и ООО "РН-ЦИР" ведут разработки пероксидных цетаноповышающих присадок. К их ключевым преимуществам можно отнести более широкодоступное сырьевое обеспечение и отсутствие антагонизма с противоизносными присадками.

Заключение

1. Установлено, что при окислении МЭЖК растительных масел кислородом воздуха образуются сложные эфиры муравьиной кислоты.
2. Показано, что при увеличении доли диненасыщенных молекул в исходной смеси МЭЖК возрастает количество α -ненасыщенных альдегидов среди лёгких продуктов окисления. В водной фазе лёгкой фракции происходит накопление муравьиной кислоты в ходе окисления смеси МЭЖК с преимущественным содержанием мононенасыщенного сырья, в свою очередь, в случае диненасыщенного сырья накапливается уксусная кислота.
3. В ходе проведённых экспериментов выделили фракцию, содержащую в своём составе сложные эфиры, образующиеся в ходе окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла. Из-за увеличения концентрации «новых» эфиров на ЯМР-спектрах удалось добиться обособления сигналов характерных для α - и β -атомов, а также карбонильной группы, отличающихся от исходного сырья.
4. Установлено, что спиртовая группа образующихся сложных эфиров обладает длиной в несколько атомов углерода (порядка 8-9), что говорит о том, что образующаяся сложноэфирная группа возникает внутри исходной углеводородной цепи МЭЖК.

5. Установлено, что добавление пероксидных соединений, полученных в ходе окисления МЭЖК, в топливную смесь позволяет улучшить некоторые показатели работы дизельного двигателя. Таким образом, целесообразно рассматривать их возможное комплексное применение совместно с цетаноповышающими присадками для увеличения полноты сгорания топлива и уменьшения дымности выхлопных газов.
6. Продемонстрирована возможность проведения процесса окисления МЭЖК таким образом, чтобы в реакционной смеси накапливалось высокое содержание перекисных соединений. Добавка N-гидроксифталимида позволяет существенно снизить индукционный период окисления, что обеспечивает меньшее время пребывания в реакторе.
7. Определён оптимум концентрации N-гидроксифталимида в реакционной смеси для обеспечения высоких концентраций пероксидов и снижения индукционного периода.
8. Установлены особенности процесса разложения гидропероксидов. По всей видимости, изменение энергии активации процесса связано с вращением молекулы гидропероксида относительно связи «О-О», из-за чего происходит заполнение разрыхляющей орбитали р-электронами.

Список опубликованных работ

1. Cherepanova, A. A new green method for the production polyvinylchloride plasticizers from fatty acid methyl esters of vegetable oils / A. Cherepanova, **E. Savel'ev**, L. Alieva, I. Kuznetsova, V. Sapunov // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2020. – Vol. 97. – No. 11. – P. 1265-1272. – DOI 10.1002/aocs.12415. (**Scopus, WoS**)
2. Cherepanova, A. Performance of a Diesel Engine Run with Kerosene–Rapeseed Oil Blends Doped with Ignition Promoters / A. Cherepanova, D. Ukhonov, **E. Savel'ev**, V. Sapunov // SAE International Journal of Fuels and Lubricants. – 2023. – Vol. – 17. – No. 2. – P. 04-17-02-0008. – DOI 10.4271/04-17-02-0008. (**Scopus, WoS**)

3. Савельев, Е. А. Образование муравьиной кислоты и ее эфиров при окислении метиловых эфиров жирных кислот / **Е.А. Савельев**, А.Д. Черепанова, В.Н. Сапунов // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96. – № 1. – С. 104-111. – DOI 10.31857/S0044461823010127. (**Scopus, WoS**)
4. Savel'ev, E. A. Ester formation during fatty acid methyl esters oxidation / **E.A. Savel'ev**, A.D. Cherepanova, V.N. Sapunov // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2025. – Vol. 102. – No. 4. – P. 711-723. – DOI 10.1002/aocs.12919. (**Scopus, WoS**)
5. Черепанова, А.Д. Окисление метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха / А.Д. Черепанова, Л.А. Алиева, **Е.А. Савельев**, В.Н. Сапунов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. В 6 томах. – Т. 4. – Санкт-Петербург. – 2019. – 488 с. – С. 123.
6. Черепанова, А.Д. Аэробное окисление метиловых эфиров жирных кислот растительных масел / А.Д. Черепанова, Л.А. Алиева, **Е.А. Савельев**, В.Н. Сапунов // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. В 2-х частях. Часть 2. / отв. ред. Е.Г. Хайкина. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ со РАН, 2020. – 180 с. – С. 85-86.
7. Савельев, Е.А. Получение биоразлагаемого пластификатора поливинилхлорида из метиловых эфиров жирных кислот растительных масел / **Е.А. Савельев**, А.Д. Черепанова, В.Н. Сапунов // Кирпичниковские чтения: сборник тезисов докладов XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – Том 1. – Казань, 2021. – 288 с. – С. 70-71.
8. Савельев, Е.А. Получения биоразлагаемого пластификатора поливинилхлорида / **Е.А. Савельев**, А.Д. Черепанова, В.Н. Сапунов // Успехи в химии и химической технологии. – Москва. – 2021. – Т. 35. – № 7 (242). – С. 84-86.

9. Савельев, Е.А. Исследование продуктов аэробного окисления метиловых эфиров ненасыщенных жирных кислот / **Е.А. Савельев**, А.Д. Черепанова, В.Н. Сапунов // Импортзамещение, научно-техническая и экономическая безопасность: сборник статей V Международной научно-технической конференции «Минские научные чтения-2022». В 3-х томах. – Т. 3. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2022. – 281 с. – С. 173-177.
10. Воронов, М.С. Кластер производств химических продуктов на базе растительных масел / М.С. Воронов, В.Н. Сапунов, Р.А. Козловский, Ю.П. Сучков, Д.С. Князев, И.С. Козеева, **Е.А. Савельев**, Я.А. Ибатов, В.Э. Петрова, К.Ш. Якубов, А.С. Качаева, Д.А. Пастухова // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник тезисов докладов в 7 томах. – Москва: ООО «Буки Веди», 2024. – 528 с. – ISBN 978-5-00202-666-1 – Т. 2. – С. 270.