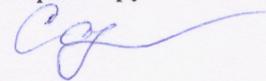


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования "Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева"**

На правах рукописи



Савельев Евгений Алексеевич

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

2.6.10. Технология органических веществ

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

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

Москва – 2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Литературный обзор	7
1.1. Растительные масла – альтернативное сырьё для химической промышленности	7
1.1.1. Поверхностно-активные вещества на основе жирных кислот растительного происхождения	8
1.1.2. Полимерные композиции на основе жирных кислот растительного происхождения	12
1.1.3. Пластификаторы на основе жирных кислот растительного происхождения	15
1.1.4. Жирные кислоты как сырьё для горюче-смазочных материалов.....	18
1.1.4.1. Производство топлив.....	18
1.1.4.2. Производство смазочных масел	26
1.1.4.3. Производство топливных присадок	28
1.2. Окисление жирных кислот и их эфиров молекулярным кислородом.....	30
1.2.1. Образование первичных продуктов аэробного окисления жирных кислот и их эфиров	30
1.2.2. Закономерности разложения пероксидных соединений	38
1.2.3. Образование вторичных продуктов аэробного окисления жирных кислот и их эфиров	42
1.2.3.1. Образование продуктов деструкции и олигомеризации углеводородных цепей в ходе аэробного окисления жирных кислот и их эфиров.....	42
1.2.3.2. Образование сложных эфиров в ходе аэробного окисления жирных кислот и их эфиров.....	48
1.3. Выводы и цели.....	58
Глава 2. Характеристики исходных веществ и методики исследования.....	60
2.1. Характеристики исходных веществ	60
2.2. Синтез МЭЖК растительных масел	61
2.3. Методика аэробного окисления МЭЖК растительных масел.....	61
2.4. Методика этерификации солей органических кислот	62
2.5. Тонкослойная хроматография.....	63
2.6. Колоночная хроматография с силикагелем	63
2.7. Нейтрализация кислот реакционной смеси анионообменной смолой.....	63
2.8. Методики анализа реакционной смеси	64
2.8.1. Газовая хроматография.....	64
2.8.2. Газожидкостная хроматография	64
2.8.3. Определение концентрации кислот потенциометрическим титрованием	64
2.8.4. Определение содержания сложных эфиров	64
2.8.5. Йодометрическое определение содержания двойных связей.....	65
2.8.6. Йодометрическое определение содержания органических пероксидов	65
2.8.7. ИК-спектроскопия.....	65

2.8.8. ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопия	65
2.8.9. Высокоэффективная жидкостная хроматография-масс-спектрометрия	65
2.8.10. Методика испытания работы дизельного двигателя	66
2.8.11. Микромолекулярная дистилляция	67
Глава 3. Экспериментальная часть	68
3.1. Исследование закономерностей, механизма образования и структуры продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха	68
3.1.1. Закономерности образования гидропероксидов МЭЖК.....	68
3.1.2. Закономерности разложения гидропероксидов МЭЖК.....	71
3.1.3. Исследование продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха	78
3.1.3.1. Выделение и анализ продуктов расщепления жирнокислотных цепей МЭЖК..	78
3.1.3.2. Разделение смеси продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха и их анализ	89
3.1.3.2.1. Предварительный анализ смеси продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха.....	89
3.1.3.2.2. Первичное разделение и анализ продуктов окисления МЭЖК.....	95
3.1.3.2.3. Разделение и анализ фракций олигомерных продуктов окисления МЭЖК.....	101
3.1.3.2.4. Спектральный анализ сложноэфирных соединений в составе смеси продуктов окисления МЭЖК.....	111
3.1.3.2.5. Влияние кислот на образование сложноэфирных соединений в ходе окисления МЭЖК.....	118
3.1.3.2.6. Выводы и механизм образования сложных эфиров в ходе окисления МЭЖК.....	120
3.2. Практическое применение продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха	121
3.2.1. Применение продуктов окисления МЭЖК в качестве присадок к моторным топливам.....	121
3.2.2. Пути оптимизации синтеза гидропероксидов в процессе окисления МЭЖК.....	126
3.2.3. Материальный баланс установки синтеза гидропероксидов МЭЖК	132
ВЫВОДЫ.....	137
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве современных химических производств используется сырьевая база нефтяного происхождения. Применение ископаемых ресурсов влечет за собой негативные последствия из-за загрязнения окружающей среды выбросами и отходами. С другой стороны, полученные из нефтяного сырья продукты, как правило, практически не подвергаются биоразложению и, как следствие, накапливаются в воде, грунте и атмосфере. Поэтому важную роль играет изучение путей синтеза новых материалов, которые могли бы являться альтернативой или частичной заменой для продуктов применяемых в настоящее время. При этом сам процесс получения таких веществ должен исключать применение токсичных и опасных реагентов, а также минимизировать загрязнение окружающей среды в ходе их целевого применения.

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.

Ненасыщенные масла и их производные могут быть подвергнуты ряду превращений с получением ценных продуктов 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, эпоксицированные производные масел могут использоваться при синтезе эпоксидных смол, а также как стабилизатор и пластификатор поливинилхлорида (ПВХ).

МЭЖК нашли широкое применение в топливной промышленности ряда развитых стран: их используют в качестве альтернативного топлива для дизельных двигателей в чистом виде (марка В100), либо в качестве добавки к нефтяному дизельному топливу. В России согласно ГОСТ 32511-2013 допускается добавление порядка 7 % об. МЭЖК в дизельные сорта топлива. Также ужесточение стандартов к характеристикам работы двигателей подразумевает снижение допустимых количеств несгоревших частиц и оксидов азота, выбрасываемых в атмосферу. Таким образом, разработка новых вспомогательных материалов на основе возобновляемого сырья с целью повышения полноты сгорания топлив и чистоты выхлопных газов является весьма актуальной задачей в топливной промышленности.

Как правило, для повышения цетанового числа (повышения склонности к детонации) в топлива добавляется специальная цетаноповышающая добавка. Так, например, добавление весьма малых количеств, порядка 0,05-0,30 масс.%, 2-этилгексилнитрата (2-ЭГН) позволяет

повысить цетановое число. 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 добавки. В настоящее время в России ведутся подобные разработки, однако широкого применения они так и не нашли. Помимо преимуществ, связанных с более экологичным синтезом, гидропероксиды также обладают рядом преимуществ в эксплуатации по сравнению с алкилнитратами: меньшая взрывоопасность, более стабильны при хранении, не влияют на противоизносные свойства топливной смеси, обладают хорошей совместимостью с противоизносными присадками, обладают низкой коррозионной активностью, малотоксичны и не содержат азота (выброс NO_x при сгорании). Однако, они обладают более низкой эффективностью, плохо совместимы с герметизирующими веществами.

В связи с вышесказанным *целью данной работы* является разработка теоретических основ процесса получения экологически безопасных промоторов воспламенения дизельного топлива путём окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха.

Научная новизна заключается в разделении многокомпонентной смеси продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха. Была установлена структура сложных эфиров, образующихся в ходе аэробного окисления эфиров жирных кислот. Впервые была выделена фракция веществ, содержащих в своём составе «новые» сложные эфиры, с концентрацией, достаточной для их анализа с помощью ЯМР-спектроскопии. Изучена и продемонстрирована возможность применения гидропероксидов МЭЖК в роли промотирующей добавки к дизельному топливу на полноразмерном четырёхцилиндровом двигателе.

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, обработка и изучение спектров проводилась с помощью компьютерных программ. 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 на эти процессы различных веществ.

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 научных конференций.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Растительные масла – альтернативное сырьё для химической промышленности

В условиях глобального перехода к устойчивому развитию растительные масла становятся ключевым элементом стратегии декарбонизации химической промышленности. Их применение позволяет решить три взаимосвязанные задачи: снижение экологической нагрузки, использование возобновляемого сырья с уникальной химической структурой и создание высокомаржинальных продуктов, что особенно актуально для России как одного из мировых лидеров в производстве масличных культур.

Замена нефтехимического сырья растительными маслами способствует сокращению выбросов парниковых газов и уменьшению зависимости от невозобновляемых ресурсов. По оценкам Международного энергетического агентства (IEA), использование биосырья в промышленности снижает углеродный след на 50–80% по сравнению с традиционными технологиями [1]. Биоразлагаемость продуктов на основе масел, таких как биопластики и биосмазки, минимизирует загрязнение экосистем, что соответствует целям Парижского соглашения и принципам циркулярной экономики.

Особенности строения растительных масел, триглицериды с длинноцепочечными жирными кислотами и двойными связями, обеспечивают широкие возможности для их дальнейшей функционализации. Например, двойные связи в олеиновой ($C_{18/1}$) и линолевой ($C_{18/2}$) кислотах позволяют проводить эпоксидование, гидроксילирование и метатезис, открывая путь к синтезу полимеров, поверхностно-активных веществ и сложных эфиров.

Растительное масло получают из семян масличных культур, к которым относится порядка 50 видов растений. Чаще всего используются подсолнечник, соя, рапс, лён. Основной критерий выбора сырья – масличность семян, т.е. содержание в них жира. Согласно данным за 2022 год, в России урожай масличных культур составил 29,1 млн тонн, что на 17% выше показателя 2021 года [2]. В 2022 году российское сельское хозяйство достигло значительных успехов в производстве масличных культур. Урожай подсолнечника составил 16,4 миллиона тонн, что на 4,5% больше по сравнению с предыдущим годом. Производство сои также показало впечатляющий рост, достигнув 6 миллионов тонн, что на 26% превышает показатели 2021 года. Добыча рапсовой культуры не отставала, урожай которой составил 4,5 миллиона тонн, увеличившись на 61,6%.

Эти достижения стали возможными благодаря повышению урожайности и расширению посевных площадей. В 2025 году Министерство сельского хозяйства России планирует продолжить этот тренд, увеличивая площади под посевы масличных культур.

Благодаря увеличению сырьевой базы, переработка масличных культур также получила значительный импульс. В 2022 году было произведено более 5,9 миллиона тонн подсолнечного масла, что на 14,3% больше по сравнению с предыдущим годом. Производство соевого масла составило 0,83 млн тонн, увеличившись на 16,2%, а рапсового масла – 1 млн тонн, что на 35,6% больше по сравнению с 2021 годом.

В свою очередь, экспорт российских масличных культур также показал значительный рост, увеличившись более чем на 40% по сравнению с 2021 годом и достиг 5,2 млн тонн [3]. Основными покупателями российской продукции стали Китай, Беларусь, Казахстан и Киргизия. Однако основная доля экспорта приходится на сырое масло, тогда как глубокая переработка в продукты с высокой добавленной стоимостью (биотопливо второго поколения, биоразлагаемые пластики, функциональные добавки) остается недоиспользованной нишей. По оценкам Министерства сельского хозяйства Российской Федерации, внедрение технологий переработки масел в химической промышленности может увеличить их рыночную стоимость в 3-5 раз. Этот потенциал усиливается на фоне государственных инициатив, таких как Национальный проект «Экология», предусматривающий субсидирование «зеленых» производств, и Стратегия развития биоэкономики до 2030 года, направленная на диверсификацию экспорта. Например, строительство производств в регионах с высокой долей сельхозугодий (Краснодарский край, Ростовская область) позволит сократить логистические издержки и создать замкнутые производственные циклы. Интеграция растительных масел в химическую промышленность России представляет собой стратегически важное направление, сочетающее экологические преимущества, технологическую универсальность и экономическую эффективность. Развитие глубокой переработки масличного сырья не только укрепит позиции страны на рынке биохимикатов, но и снизит зависимость от нефтегазового сектора, обеспечив переход к модели устойчивого роста.

1.1.1. Поверхностно-активные вещества на основе жирных кислот растительного происхождения

Жирные кислоты (ЖК) представляют собой алифатические одноосновные карбоновые соединения, которые могут быть насыщенными, так и ненасыщенными, в природе они встречаются в виде эфиров (в жирах, маслах и восках) и содержат, как правило, неразветвленную цепь из чётного числа атомов углерода. Наличие в кислотах ненасыщенных связей и карбоксильных групп делает возможным проведение с ними ряда превращений, в результате которых образуются соединения, используемые в различных промышленных сферах.

Получение ЖК из масел имеет важное значение для oleохимической промышленности. Образующийся сопутствующий продукт, глицерин, широко применяется в качестве сырья в пищевой, косметической и фармацевтической сферах производств.

Производные ЖК нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Особое внимание заслуживают соединения, которые активно используются в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ). ПАВ, полученные из ЖК, классифицируются по типу полярной группы: неионогенные, анионные, катионные и амфотерные. Каждый класс ПАВ имеет свои уникальные свойства и области применения.

Неионогенные ПАВ составляют порядка 20% от общего объема производства таких соединений. Они включают в себя метиленовые ($-\text{CH}_2-$) и оксиэтиленовые ($-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) группы, характеризующиеся низкими значениями гидрофильно-липофильного баланса. Эти вещества растворимы в воде благодаря своей гидрофильной части, но не диссоциируют на ионы. Данная группа ПАВ может быть получена путём взаимодействия ЖК (МЭЖК) с ди- и триэтаноламином как без применения катализатора [4], так и каталитически [5]. Синтезированные таким образом третичные амины могут быть модифицированы путём взаимодействия с водным раствором 35%-ной перекиси водорода при 60-70°C с получением оксида амина. Аминоксиды проявляют себя как неионогенные поверхностно-активные вещества в нейтральных и щелочных средах и обладают чрезвычайно высокой пенообразующей способностью, которая превосходит показатели для лаурилсульфата. Помимо свойств, улучшающих пенообразование, они также обладают антистатическим эффектом, что нашло применение в средствах для укладки волос [6].

Другим представителем неионогенных ПАВ являются сложные эфиры ЖК и сахарозы, глицерина и полигликолей [7]. В работе [8] приведены результаты исследований физико-химических свойств полученных соединений в присутствии цеолитного катализатора, содержащего ионы цезия. Установлено, что при добавлении 0,10-0,35 данного ПАВ происходит снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода-керосин, и ингибируется солеотложение CaCO_3 , что позволяет применять их в качестве неионогенных ПАВ на установках нефтегазового промысла. В свою очередь, моно- и диглицериды нашли промышленное применение в качестве пищевой добавки E-471 [9]. Полигликолевые эфиры жирных кислот используются для устранения последствий нефтяных загрязнений водных сред, где, помимо их эмульгирующих и диспергирующих свойств, особую роль играет их относительно низкая токсичность по отношению к морской фауне [10].

Следующей группой производных ЖК, проявляющих поверхностно-активные свойства, являются анионные ПАВ – это амфифильные соединения, в структуре которых углеводородная цепь связана с анионной группой либо напрямую, либо через промежуточные

функциональные группы. Вместе с мылом они занимают порядка 75% мирового рынка ПАВ. В литературных источниках данные вещества нередко обозначаются как детергенты, что подчеркивает их важную роль в процессах очистки и моющего действия. При взаимодействии с водой молекулы анионоактивных ПАВ диссоциируют на два компонента: активный анион, отвечающий за поверхностные свойства, и катион, который подвергается гидратации (например, ионы натрия, калия или аммония). Структура углеводородного хвоста таких соединений может варьироваться – от линейных цепей (классические мыла) до разветвленных или ненасыщенных вариантов. Кроме того, в молекулу могут встраиваться ароматические фрагменты (бензольные кольца, фенольные группы) или полярные элементы, такие как гидроксильные (-ОН) группы, что влияет на растворимость и функциональность вещества. К группе анионных ПАВ на основе ЖК относятся мыла и сульфонаты.

Соли щелочных металлов жирных кислот, мыла, являются старейшими синтетическими ПАВ, их готовили в различных формах и с различной степенью чистоты с доисторических времен. В современной промышленности процесс производства обычно начинается с триглицерида (масла или жира), который подвергают гидролизу сильным основанием с образованием мыла и глицерина, или водой при повышенной температуре, получая свободную ЖК, которую можно нейтрализовать после предварительной очистки.

В свою очередь, сульфонаты получают путем реакции ЖК с олеумом или триоксидом серы. Если используется насыщенная ЖК, продуктом является α -сульфо кислота. В случае использования ненасыщенной кислоты продукт представляет собой смесь γ -гидроксисульфокислоты и α -сульфо кислоты. Натриевые и калиевые соли сульфированных ЖК используются в некоторых составах для очистки твердых поверхностей, где их низкое пенообразование является преимуществом, а также в эмульсионной полимеризации, где они проявляют себя аналогично линейному алкилбензолсульфонату, но с гораздо меньшей склонностью к пенообразованию. Эти продукты применяются в моющих средствах для посудомоечных машин и как диспергаторы пигментов [11].

Помимо анионных, ЖК могут быть использованы в производстве катионных ПАВ, как правило они представляют собой четвертичные аммонийные основания различной структуры. Катионные ПАВ характеризуются высокой адгезией на различных поверхностях, особенно на отрицательно заряженных, и последующей её модификацией. Поэтому они широко используются в качестве кондиционирующих агентов при уходе за тканями и в средствах по уходу за волосами. Так, например, упомянутые ранее третичные амины подвергают дальнейшим превращениям в четвертичные аммонийные основания с целью придания им дополнительных свойств. Так, например, авторы работы [12] установили, что помимо

характеристик ПАВ, они также могут применяться в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали за счёт адсорбции на её поверхности.

Согласно результатам исследований [13], диэтаноламин и триэтаноламин на первой стадии синтеза могут быть заменены на бром-производные. В работе рассмотрен синтез имидазолевых ПАВ на основе олеиновой и стеариновой кислот. На первом этапе проводили взаимодействие ЖК с 2-бромэтил-2-бромацетатом, на втором – с 1-метил-1 Н-имидазолином. Согласно результатам исследований продукт на основе олеиновой кислоты, содержащее двойную связь в гидрофобном углеводородном хвосте, продемонстрировал большую способность снижать поверхностное натяжение водного раствора наряду с большей способностью подвергаться биоразложению по сравнению с насыщенным соединением на основе стеариновой кислоты.

Помимо анионных и катионных существуют амфотерные (или цвиттерионные) ПАВ, которые используются в средствах личной гигиены и бытовой химии. Обычно их классифицируют как специальные вторичные или вспомогательные компоненты, которые дополняют эффективность основных составляющих и применяются в смесях, в которых необходима их способность стабилизировать пену и загущать раствор. По сравнению с большинством анионных и некоторыми неионогенными, например, бетаиновые ПАВ, как правило, не оказывают раздражающего воздействия при контакте с кожей и слизистыми оболочками. Представителями данной группы соединений являются амидобетаины [14]. Наиболее распространенным амфотерными ПАВ на основе алкиламидобетаина, используемым сегодня, является кокамидопропилбетаин, в котором гидрофобную часть представляет собой природную смесь жирных кислот C_7 - C_{17} кокосового масла.

Помимо кокосового в синтезе амфотерных ПАВ может применяться и гидрированные ЖК касторового масла [15]. Путём бензилирования авторам работы удалось синтезировать бетаиновый ПАВ, обеспечивающий сверхнизкое межфазное натяжение между сырой нефтью и рассолом, что подразумевает потенциальное его применение для повышения нефтеотдачи.

1.1.2. Полимерные композиции на основе жирных кислот растительного происхождения

Полимеры прочно вошли в повседневную жизнь, став важным элементом современных технологий. Включение ЖК в состав полимерных материалов придает им уникальные свойства, кроме того, такие полимеры обладают способностью к биоразложению, что делает их экологически безопасными. Это открывает широкие перспективы для их применения в медицине, например, для локальной доставки лекарственных средств, поскольку они могут самостоятельно выводиться из организма после выполнения своей задачи, не вызывая побочных эффектов. Также они используются при создании биоразлагаемых имплантов.

Как правило, свободнорадикальная полимеризация двойных связей ЖК приводит к образованию смеси большого количества продуктов. Это связано с протеканием процесса передачи цепи во многие аллильные положения в молекулах. Из-за чего не удаётся получить полимеры строго определённого строения. Однако, данный подход применяется для синтеза димеров и тримеров ЖК [16].

Обычно, в качестве мономеров используются ЖК с двумя функциональными группами – карбоксильной и ненасыщенной. В свою очередь, насыщенные кислоты могут применяться в качестве терминальных заместителей полимеров для регулировки их молекулярной массы.

Благодаря своей структуре, ЖК повышают гибкость полимерных цепей, что облегчает обработку и применение материалов. Низкая температура плавления облегчает процесс формования полимеров и позволяет использовать их в различных технологических процессах. ЖК регулируют гидрофильно-гидрофобный баланс полимера, что влияет на скорость деградации и высвобождения лекарственных веществ. Распад на природные компоненты и хорошая переносимость организмом обеспечивает биоразлагаемость и биосовместимость синтезируемых полимеров [17].

Благодаря последнему свойству такие полимеры нашли широкое применения в медицинской сфере для создания биомедицинских изделий и систем доставки лекарств. Так, например, полиангидрид с молекулярной массой порядка 250000 г/моль на основе себациновой и димера эруковой кислот используется в системе доставки гентамицина Septacin для лечения остеомиелита [18,19]. Полимеры с аналогичными свойствами могут быть получены также из литохоловой [20] и рицинолевой [21] кислот.

Помимо этого, полимеры на основе ЖК могут применяться для изготовления биоразлагаемых имплантов. Результаты проведённых исследований подтверждают возможности применения подобных полимерных композиций на основе ЖК соевого масла [22], димеров ЖК [23], рицинолевой и 12-гидроксистеариновой кислот [24].

Кроме применения в сфере медицины, установлено, что ЖК могут выступать в роли одного из основных компонентов для производства полиуретанов, что позволяет сохранить уникальные свойства полимера при снижении производственных издержек. Так, например, сырьём для синтеза полиуретанов может служить пальмитиновая кислота [25], моноглицерид линолевой кислоты [26]. К тому же, авторами работы [27] изучена методика синтеза диизоцианатов без применения фосгена на основе ЖК с терминальной двойной связью, в качестве диолов применялись 4-гидроксипутиловый эфир рицинолевой кислоты, изосорбит и «Pripol 2033». Полученные таким образом полиуретаны демонстрировали поведение характерное для полукристаллического или аморфного состояния. С точки зрения растворимости и тепловых переходов было достигнуто близкое сходство с полиэтиленом высокой плотности. Также, ω -ЖК могут выступать в роли сырья для синтеза полиамидов [28].

Иные превращения ненасыщенных жирных кислот и масел путём катионной полимеризации исследованы в работе Lu [29]. В ходе проведённой полимеризации были получены термореактивные полимеры, от каучуков до твердых пластиков, путем сополимеризации различных масел с сомономерами на основе нефти, такими как стирол, дивинилбензол и дициклопентадиен, в присутствии диэтилэфирата трифторида бора в качестве инициатора.

Также ненасыщенные ЖК могут быть превращены в мономеры иными каталитическими превращениями, например путем изомеризирующего карбонилирования или реакции метатезиса олефинов, позволяет получать длинноцепочечные мономеры с концевыми дикарбокси, диоловыми или диаминовыми функциональными группами, а также длинноцепочечные структуры с 48 атомами углерода. Их можно подвергать полимеризации с получением полиэфиров, поликарбонатов и других длинноцепочечных соединений. Они во многих случаях обладают структурой и свойствами твердого тела, подобными полиэтилену. Однако, они содержат внутрицепочечные функциональные группы, которые потенциально могут повышать способность к разложению. Гидрофобная природа полимеров сильно замедляет разложение по сравнению с быстрорастворимыми аналогами с более короткой углеводородной цепью [30].

Одной из наиболее важных реакций функционализации двойных связей для дальнейшего синтеза полимеров на основе ЖК является эпексидирование. Само эпексидирование может проводиться пероксидом водорода [31], надкислотами [32], кислородом воздуха [33], органическими пероксидами [34] и ферментативно [35]. Дальнейшая полимеризация эпексидированных ЖК может проводиться с использованием либо диаминовых отвердителей, либо катионных катализаторов. Также, в качестве сополимеров могут

применяться различные соединения с двумя функциональными группами, способными вступать во взаимодействие с оксирановым циклом [36].

1.1.3. Пластификаторы на основе жирных кислот растительного происхождения

Пластификаторы играют ключевую роль в модификации свойств полимерных материалов, особенно поливинилхлорида, на который приходится значительная часть производства вспомогательных веществ для пластиков. Традиционные фталатные пластификаторы, получаемые из нефти, широко используются, но их применение ограничивается из-за экологических и рисков в сфере здравоохранения. В связи с этим возрастает интерес к разработке нетоксичных пластификаторов, включая биоразлагаемые варианты на основе природных источников. Эти пластификаторы должны обладать высокими эксплуатационными характеристиками, устойчивостью к маслам, экстракции и миграции, что делает их пригодными для использования в электроизоляции, упаковке пищевых продуктов, а также в медицинских продуктах. Пластификаторы добавляются к полимерам для снижения межмолекулярных взаимодействий, что уменьшает кристалличность и повышает пластичность материала. Это позволяет снизить твердость, температуру размягчения и модуль упругости.

Среди альтернатив фталатным пластификаторам выделяются эфиры лимонной кислоты, фосфаты, полиэфиры, галогенированные алканы и эпоксидные соединения. По мере ужесточения экологических требований и осознания потенциальных рисков для здоровья, связанных с применением фталатных пластификаторов, растет спрос на безопасные альтернативы [37].

Пластификаторы на основе эпокси-производных способны поглощать и нейтрализовать хлороводород, выделяемый ПВХ во время световой или термической деградации, что частично замедляет непрерывное разложение ПВХ, придает изделиям хорошую свето- и термическую стабильность и продлевает срок их службы [38]. Кроме того, данный вид пластификаторов был одобрен для упаковки пищевых продуктов и материалов медицинского оборудования во многих странах из-за чрезвычайно низкой токсичности, что привело к росту его производства в последние годы. Эпоксидированные пластификаторы на основе биомассы в основном включают в себя эпоксидированные производные растительных масел, эфиров жирных кислот и карданола [39].

В промышленности эпоксидированные ЖК и МЭЖК получают по реакции Прилежаева. Процесс эпоксидирования включает в себя несколько стадий – надмуравьиную или надкусусную кислоты первоначально получают из перекиси водорода и соответствующей кислоты *in situ* или на отдельной стадии в водной фазе. Экстрагируясь органической фазой, они взаимодействуют с двойными связями с образованием оксиранового цикла и кислоты. Далее кислота экстрагируется водной фазой, где вступает во взаимодействие с пероксидом водорода, превращаясь в надкислоту. Таким образом, процесс носит циклический характер. В

качестве катализатора процесса эпокси́дирования могут применяться неорганические кислоты [40], катиониты [41] и металлы переменной валентности [42].

В свою очередь, также проводились исследования процессов эпокси́дирования ненасыщенных ЖК алкилгидропероксидами по методу Halcon, галогенгидринами и молекулярным кислородом. Однако ни одна из этих новых технологий не получила промышленного значения, поскольку достигается меньшая селективность, а протекающие реакции приводят к деструкции длинных углеводородных жирнокислотных цепей с образованием низкомолекулярных соединений [40].

На основе эпокси́дированных ЖК авторам работ получен пластификатор ПВХ, обладающий огнестойкими свойствами при раскрытии оксиранового цикла диэтилфосфатом [43], оксихлоридом фосфора [44], производным оксида фосфобенантрена [45] и меламина [46]. В свою очередь, азот содержащие пластификаторы также могут быть получены при взаимодействии ЖК с аминами. В ходе проведённых исследований отмечено, что синтезированные вещества обладают дополнительно и противомикробными свойствами [47,48].

Необходимо отметить, что комбинированное сочетание заместителей на основе азота, фосфора и хлора в составе молекулы пластификатора позволяют синергетически повысить его огнестойкость. Так, согласно результатам работы [49] модификация молекулы ЖК таким образом позволяет улучшить огнестойкие свойства смесей с ПВХ, способствуя образованию угля в твердой фазе при горении, а также разбавлению (снижению парциального давления) кислорода в газовой фазе. Помимо этого, наблюдается одновременное увеличение времени до возгорания и снижение интенсивности тепловыделения.

Кроме азота, фосфора и хлора пластификаторы на основе ЖК могут содержать в своём составе серу [50]. Метод их получения основан на присоединении алкилтиолов к двойной связи олеиновой кислоты с последующим окислением сульфидной группы до сульфоксидных или сульфоновых групп. Установлено, что как сульфидные, так и сульфоксидные производные не подходят в качестве пластификаторов из-за их неприятного запаха и ограниченной термической стабильности. Однако сульфоновые производные не имеют запаха, термически стабильны и демонстрируют пластифицирующие свойства, аналогичные свойствам известных пластификаторов ПВХ, таких как диизононилловый эфир циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты и диизононилфталат

Весьма широкое распространение получили моно- и полиэфирные пластификаторы на основе ЖК. В работе [51] изучили триэфиры, синтезированные в два этапа: первая стадия включает в себя взаимодействие между малеиновым ангидридом и ЖК тунгового масла с

получением соответствующего продукта реакции Дильса-Альдера. Вторая – подразумевает дальнейшее взаимодействие синтезированного олефина с различными спиртами. Некоторые из полученных соединений показали превосходную совместимость с ПВХ, даже лучше, чем ди-2-этилгексилфталат. В свою очередь, сложные эфиры растительных ЖК и полиэтиленгликоля [52], монопропиленгликоля, октанола и диэтиленгликоля [53] тоже могут применяться в качестве пластифицирующих агентов.

В Таблице 1 приведены производители и торговые названия пластификаторов на основе растительных масел, ЖК и МЭЖК [54].

Таблица 1 – Промышленные пластификаторы на основе растительных масел

Торговое название	Производитель	Химическая структура
Grinsted® SOFT-N-SAFE	Danisco	Ацилированное касторовое масло
Kalflex® 14A	Varterco	Эпоксидированное соевое масло
Nexo® EO1	Nexoleum	Эпоксиды МЭЖК соевого масла
Resiflex® K50	Resypar	Эпоксиды амиловых эфиров ЖК соевого масла
PLS Green® 9	Petrom	Эпоксиды нониловых эфиров ЖК соевого масла
DCS®	Jayant-Agro-Organics	Дикаприлсебацинат
Radia® 7295	Novanve/ Oleon	Ацилированные МЭЖК
Lankroflex® ED6	Akcros Chemicals	Эпоксиды октилстеарата
-	Gerflor	Эфиры ЖК таллового масла
Virkoflex® 7010	Arkema	Эпоксиды МЭЖК соевого масла
Hallgreen®	Hallstar	Эфиры ЖК льняного, соевого и касторового масел

1.1.4. Жирные кислоты как сырьё для горюче-смазочных материалов

1.1.4.1. Производство топлив

С момента промышленной революции в XVIII веке потребление энергии в мире неуклонно растёт. За последние десятилетия «мировое потребление энергии увеличивалось примерно на 5% ежегодно. Учёные по всему миру активно ищут новые источники возобновляемой энергии, которые могли бы заменить ископаемое топливо» [55].

Ископаемое топливо, включая уголь, нефть и природный газ, «является ограниченным ресурсом, который может быть исчерпан. В отличие от него, возобновляемые ресурсы, такие как солнечная энергия, ветер, геотермальные источники, энергия океанов и гидроэнергия, неисчерпаемы. Возобновляемая энергия получается из природных ресурсов, которые могут восстанавливаться естественным образом» [55]. К тому же, углеродный баланс процессов производства возобновляемого топлива равен нулю, поскольку углекислый газ, выделяющийся при его сгорании, удаляется из атмосферы в ходе фотосинтеза растений. Однако следует отметить, что весь процесс от посева семян, роста растений, сбора урожая, извлечения масла из сельскохозяйственных культур, дополнительные стадии модификации и транспортировки всех веществ, существенно влияет на углеродный баланс, увеличивая выброс углекислого газа [56].

Возобновляемые ресурсы могут восстанавливаться частично или полностью, как самостоятельно, так и с участием человека. С древних времён «люди использовали возобновляемые ресурсы, такие как древесина, но рост населения увеличил потребность в вырубке лесов. Эту проблему частично решило использование ископаемого топлива, что позволило получать энергию без необходимости выращивания сельскохозяйственных культур, требующих значительных земельных площадей» [55,57,58]. Применяемое в данный момент топливо растительного происхождения представляет собой биоэтанол, производимый из сахарного тростника, растительные масла и МЭЖК.

В промышленных масштабах жиры и масла активно перерабатываются в метиловые эфиры жирных кислот, которые известны как биодизель. Этот процесс включает в себя трансэтерификацию триглицеридов с метанолом в присутствии катализатора, что приводит к образованию метиловых эфиров жирных кислот и глицерина в качестве побочного продукта.

Биодизель представляет собой альтернативный вид топлива, который широко применяется в технике с дизельными двигателями. В основном, биодизель используется в смеси с традиционным нефтяным дизельным топливом, что позволяет снизить выбросы вредных веществ, таких как углекислый газ и сажа, а также уменьшить зависимость от нефтяных ресурсов. Применение биодизеля имеет ряд преимуществ. Во-первых, он является возобновляемым источником энергии, так как производится из растительных масел и

животных жиров. Во-вторых, биодизель обладает высокой смазывающей способностью, что способствует увеличению срока службы двигателей. В-третьих, использование биодизеля способствует улучшению экологической обстановки за счет снижения выбросов парниковых газов и других загрязняющих веществ. Так, например, «биоразлагаемость биодизеля в воде значительно выше, чем у дизельного топлива, порядка 95% биодизеля разлагается за 28 дней по сравнению с 40% дизельного топлива. В воде он не вызывает микробиологической нагрузки вплоть до концентрации 10 г/л» [55].

По сравнению со всеми методами получения биотоплива на основе растительных масел процесс переэтерификации имеет несколько ключевых преимуществ. Во-первых, он является экономически выгодным, так как требует относительно низких затрат на оборудование и сырьё. Во-вторых, этот метод прост в реализации и не требует сложных технологических процессов. В-третьих, переэтерификация позволяет использовать широкий спектр исходного сырья, включая как пищевые, так и непищевые растительные масла и животные жиры, что делает его универсальным и гибким. Однако, из-за высокого содержания свободных жирных кислот в большинстве непищевых растительных масел необходима предварительная обработка для превращения этих кислот в сложные эфиры, после чего проводится переэтерификация со спиртом. Кроме кислот на выход биодизеля оказывают влияние следующие факторы: молярное отношение масло/ спирт, температура реакции, время реакции, количество катализатора, тип катализатора и скорость перемешивания для гомогенизации двухфазной смеси.

В синтезе биодизеля используются как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы. Гомогенные катализаторы, такие как гидроксид натрия или калия, часто применяются благодаря своей высокой эффективности и простоте использования. Однако они требуют дополнительных этапов очистки продукта и утилизации отработанного катализатора, что может быть экономически затратно и экологически небезопасно. Согласно результатам исследований [59], основные катализаторы обладают большей активностью в реакции переэтерификации по сравнению с кислотными. На Рисунках 1 и 2 приведены механизмы основного и кислотного катализа реакций, лежащих в основе получения биодизеля.

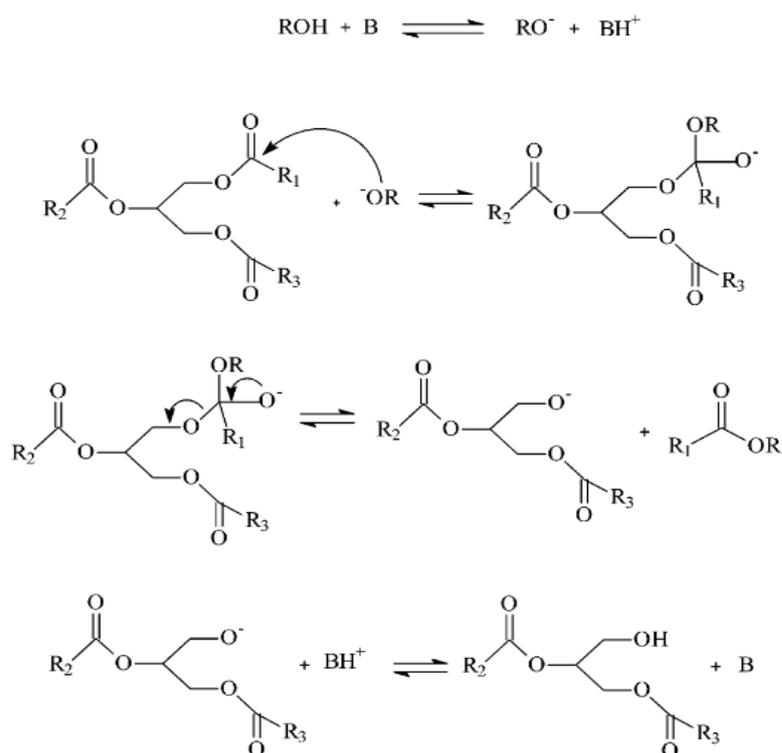


Рисунок 1 – Механизм основного катализа реакции переэтерификации триглицеридов [59]

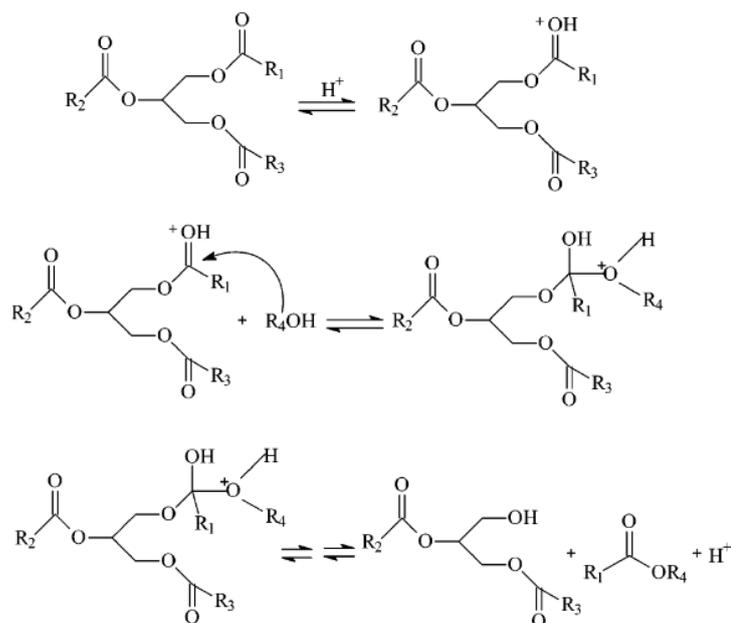


Рисунок 2 – Механизм кислотного катализа реакции переэтерификации триглицеридов [59]

С другой стороны, гетерогенные катализаторы являются более дешевыми и экологически безопасными. Они могут быть получены из природных ресурсов и легко удаляются из реакционной смеси, что упрощает процесс очистки и утилизации стоков. Гетерогенные катализаторы также могут быть регенерированы и использованы повторно, что делает их более подходящим вариантом для промышленного производства биодизеля.

Третий тип катализаторов, ферментные катализаторы, представляет собой еще одну альтернативу, которая становится все более популярной благодаря своей экологической

безопасности. Однако высокая стоимость и сложность производства ограничивают их широкое применение. Несмотря на это, ферментные катализаторы обладают высокой селективностью и могут применяться в синтезах при мягких условиях, что делает их перспективными для будущих разработок [59].

В Таблице 2 приведено сравнение катализаторов переэтерификации растительных масел [55].

Таблица 2 – Сравнение катализаторов переэтерификации растительных масел

Тип катализатора	Достоинства	Недостатки
Гомогенные щёлочи (NaOH, KOH, алкоholes)	<ul style="list-style-type: none"> • мягкие условия реакции; • меньшее потребление энергии; • доступность катализатора; • высокая скорость реакции; • высокие выходы реакции. 	<ul style="list-style-type: none"> • содержание ЖК в сырье < 2 масс.% • отсутствие возможности выделения катализатора из реакционной смеси; • протекают побочные реакции омыления.
Гетерогенные щёлочи (BaFe/Al ₂ O ₃ , CaO, MgO/Al ₂ O ₃)	<ul style="list-style-type: none"> • возможность рециркуляции катализатора; • легкое выделение из реакционной смеси. 	<ul style="list-style-type: none"> • более жёсткие условия реакции по сравнению с гомогенным; • нестабильность катализатора; • более низкая активность по сравнению с гомогенными.
Гомогенные кислоты (H ₂ SO ₄ , HCl), сульфокислоты)	<ul style="list-style-type: none"> • нечувствителен к содержанию свободных ЖК в сырье; • этерификация и переэтерификация происходят одновременно; • доступность катализатора; • не протекают реакции омыления. 	<ul style="list-style-type: none"> • низкая скорость реакции; • повышенная коррозионная активность реакционной смеси; • отсутствие возможности выделения катализатора из реакционной смеси.
Гетерогенные кислоты (Al ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ , сульфированный С _{акт})	<ul style="list-style-type: none"> • нечувствителен к содержанию свободных ЖК в сырье; • этерификация и переэтерификация происходят одновременно; • возможность рециркуляции катализатора. 	<ul style="list-style-type: none"> • низкая скорость реакции; • более жёсткие условия и более длительное время реакции; • нестабильность катализатора.
Ферменты	<ul style="list-style-type: none"> • мягкие условия реакции; • экологически чистый и не загрязняет окружающую среду; • возможность рециркуляции катализатора. 	<ul style="list-style-type: none"> • очень медленная скорость реакции; • высокая стоимость; • метанол может дезактивировать фермент.

В зависимости от региона, в котором расположено производство, сырьем для биодизеля могут выступать различные виды растительных масел. Это обусловлено климатическими условиями, агротехническими особенностями и экономическими факторами.

Например, в США основным сырьем для производства биодизеля является соевое масло. Это связано с широким распространением сои в сельском хозяйстве страны и развитой инфраструктурой для её переработки. В Индонезии и Филиппинах преимущественно используется пальмовое масло, благодаря благоприятным климатическим условиям для выращивания пальмовых плантаций и высокой урожайности этой культуры.

В Индии основным сырьем для биодизеля служит ятрофа, которая хорошо адаптирована к местным климатическим условиям и требует минимального ухода. В Африке также используются соевое масло и ятрофы, что обусловлено разнообразием климатических зон и агротехнических возможностей на континенте. В Бразилии, кроме соевого масла, широко применяется касторовое масло, которое обладает уникальными свойствами и может быть использовано в различных промышленных сферах. Таким образом, выбор сырья для производства биодизеля зависит от региональных особенностей и доступности ресурсов. Это позволяет оптимизировать процесс производства, снижая затраты и повышая эффективность использования местных ресурсов.

Ожидается, что именно топливная промышленность будет являться основным потребителем биодизеля. Это связано с растущим спросом на альтернативные виды топлива для сокращения выбросов углекислого газа. Повышение осведомленности людей об экологической безопасности также способствует этому тренду, т. к. транспортный сектор является значительным источником выбросов углерода, что приводит к загрязнению воздуха и связанным с этим проблемам со здоровьем.

Среди всех стран США являются одним из крупнейших потребителей биодизеля. Многие местные, государственные и федеральные правительственные учреждения активно используют биодизельные смеси (B20) в различных видах транспорта, включая школьные и транзитные автобусы, снегоочистители, мусоровозы, почтовые грузовики и военную технику. Заправочные станции, предлагающие биодизельные смеси B20 или выше, доступны практически в каждом штате, что позволяет использовать биодизель широкому кругу потребителей. Биодизель может использоваться в стандартных дизельных двигателях как отдельное топливо или в сочетании с нефтяным дизельным топливом, что делает его универсальным и гибким решением для различных транспортных приложений.

В 2021 году мировое потребление биодизеля составило около 787 тысяч баррелей нефтяного эквивалента в день. Благоприятная политика в отношении производства и поставок

биодизеля способствует увеличению его использования в транспортном сегменте, что, в свою очередь, стимулирует рост этого сегмента в течение прогнозируемого периода.

В январе 2023 года Министерство энергетики США (DOE) объявило о вложении 118 миллионов долларов в 17 инициатив, направленных на ускорение разработки биотоплива для транспортных и производственных нужд страны. Эти проекты направлены на стимулирование внутреннего производства биотоплива и биопродуктов, а также на продвижение развития биоперерабатывающих заводов от предварительного пилотного этапа к демонстрационному. Таким образом, транспортный сегмент продолжает играть ключевую роль в развитии рынка биодизеля. Растущий спрос на более экологичное топливо, поддержка со стороны правительственных учреждений и инвестиции в разработку новых технологий создают благоприятные условия для дальнейшего роста и устойчивого развития данного сегмента [60].

Несмотря на все достоинства, необходимо отметить, что молекулы, входящие в состав биодизеля, содержат двойные связи. Они чувствительны к наличию влаги и кислороду в смеси, что может «вызвать гидролиз и окисление при длительном хранении и, таким образом, снизить окислительную стабильность. С другой стороны, низкая окислительная стабильность может быть решена путем добавления антиоксидантов, таких как стерически затрудненные фенолы, вторичные ароматические амины или бутилированный гидрокситолуол» [55]. Однако, применение дополнительных добавок оказывает влияние на стоимость конечного продукта.

С другой стороны, данного недостатка лишены гидрированные растительные масла, которые представляет собой парафиновые углеводороды без кислорода и двойных связей в молекулах («зелёный дизель»), что больше похоже на нефтяное дизельное топливо и может использоваться без существенных технических ограничений для двигателей.

С точки зрения объемов производства, гидрирование растительных и животных жиров в парафины считается одним из процессов с наиболее высокой коммерческой мощностью, после заводов, сосредоточенных на ферментации сахаров и крахмалов в этанол и переэтерификацию растительных и животных жиров в МЭЖК. Так, например, компания Neste разработала технологию NExBTL для производства «зеленого» дизельного топлива из триглицеридов, свободных ЖК и таллового масла с производительностью более 70000 баррелей [61].

В этом процессе (Рисунок 3) первым этапом является гидрирование двойных связей углеводородных цепей, что приводит к образованию трех свободных карбоксильных кислот и одной молекулы C_3H_8 . На втором этапе реакция может продолжаться тремя возможными путями: гидродеоксигенация, приводящая к образованию парафинов с четным числом атомов углерода ($n-C_{16}$ или $n-C_{18}$) и двумя молекулами воды, гидродекарбокислирование, образующее парафины с нечетным числом атомов углерода ($n-C_{15}$ и $n-C_{17}$) и одну молекулу CO_2 , и

гидродекарбонилирование, которое приводит к образованию парафинов с нечетным числом атомов углерода, но с одной молекулой H_2O и CO в качестве побочных продуктов. В присутствии H_2 газообразные побочные продукты (CO и CO_2) способны также образовывать CH_4 [61].

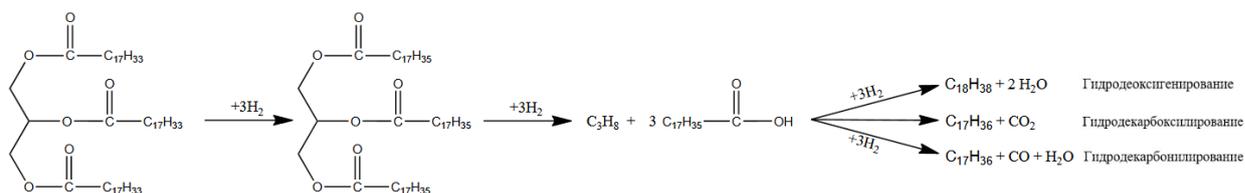


Рисунок 3 – Схема реакций гидрирования растительных масел

Преобладающее направление протекающих реакций гидрирования определяется составом катализатора и температуры процесса ($300-400^{\circ}C$). Так, например, Ni и Pd [62] катализируют реакции гидродекарбокцилирования и гидродекарбонилирования, в то время как катализаторы на основе Mo способствуют пути гидродеоксигенирования [63].

Однако, наибольший интерес химической промышленности вызывает процесс вовлечения масел и жиров в процесс совместной переработки средних дистиллятов с растительными маслами (порядка 5-10 масс.% от нефтяного сырья), что представляется наиболее перспективным способом производства гидрированных растительных масел в промышленных масштабах. Таким образом, подход совместной переработки позволяет использовать инфраструктуру, уже имеющуюся на существующих нефтеперерабатывающих заводах [64], т.е. установки гидроочистки, обычно используемые для удаления соединений серы из дизельных фракций при катализе сульфидами $CoMoS/Al_2O_3$ или $NiMoS/Al_2O_3$. Более того, вовлечение в данный процесс отработанных растительных масел является эффективным способом утилизации отходов [65], получая ценное биотопливо, интегрированное в нефтяную промышленность.

Необходимо отметить, что увеличение содержания кислород содержащих веществ в исходном сырье (более 20 масс.%) значительно способствует выщелачиванию серы с поверхности катализатора во время гидрирования, что снижает эффективность процесса при совместной переработке триацилглицеринов с нефтяным сырьём. В данном случае необходимо применение катализаторов, не содержащих в своём составе серу, такие как карбид молибдена, нитридные и фосфидные катализаторы [66] из-за их способности адсорбировать водород и переносить его в молекулы реагентов.

Недостатком производства «зелёного дизеля» являются условия процесса, как правило, температура обычно составляет $300-400^{\circ}C$, а давление – 2-10 МПа, что требует специального реакционного оборудования для производства топлива. Другим недостатком является потребление водорода, который производится из ископаемых источников и должен

быть очищен перед использованием. С другой стороны, данная технология нечувствительна к качеству исходного растительного масла, что особенно важно при высоком содержании свободных ЖК» [55].

Биодизель чаще всего производится при довольно мягких условиях, однако процесс более чувствителен к качеству растительного масла, что сильно влияет на метод и условия переэтерификации. В свою очередь, МЭЖК могут быть синтезированы небольшими местными компаниями без передовых технических знаний, что невозможно для процессов гидрирования. Ниже в Таблице 3 приведено сравнение средних показателей для биодизеля, «зелёного» и нефтяного дизельного топлив [55,67].

Таблица 3 – Свойства биодизеля, «зелёного» и нефтяного дизельного топлив

Свойство	Биодизель *	«Зелёный» дизель *	Нефтяной дизель
Состав	Сложные эфиры	Углеводороды	Углеводороды
Кислород, масс. %	11	0	0
Плотность (15°C), кг/ м ³	0,86-0,90	0,77-0,83	0,80-0,85
Кинематическая вязкость (15°C), мм ² / с	4,0-5,5	2,5-3,5	2,7-5,5
Температура помутнения, °С	минус 13-10	> 20	-6
Содержание серы, мг/ кг	< 0,01	< 10	10
Теплота сгорания, МДж/ кг	37,5-38,0	44,0	44,7-46,7
Температура вспышки, °С	96-188	68-120	52-136
Температура воспламенения, °С	минус 15-16	минус 3-29	-21
Цетановое число	50-65	50-105	52-136

*Свойства биодизеля и «зелёного» дизеля зависят от типа сырья и условий синтеза

1.1.4.2. Производство смазочных масел

Использование растительных масел в качестве смазочных материалов представляет собой способ уменьшить износ механизмов и снизить трение между поверхностями с применением биоразлагаемых материалов. Растительные масла обладают значительным потенциалом для замены традиционных смазок на основе нефтяных масел. Их применение в производстве смазочных материалов может способствовать снижению негативного влияния на окружающую среду [68], также они обладают рядом преимуществ перед маслами нефтяного происхождения:

- не содержат ароматических углеводов;
- биоразлагаемость;
- не вредны для живых организмов;
- равный или более длительный срок службы механизмов из-за более высокой способности к смачиванию, обусловленной наличием в структуре молекул полярных групп, снижающих трение;
- индекс вязкости не сильно меняется в широком диапазоне температур;
- меньшая стоимость из-за снижения затрат на производство, хранение и утилизацию.

Растительные масла можно использовать в качестве смазочных материалов без модификации, потому что они обладают отличной смазывающей способностью и высоким индексом вязкости, который описывает температурную зависимость вязкости – более высокий индекс вязкости означает более высокую смазывающую способность при более высокой температуре. Однако, при низких температурах они теряют свои свойства из-за образования макрокристаллов, а также обладают относительно низкой окислительной стабильностью, что обусловлено наличием двойных связей в их структуре [69]. Эти недостатки могут быть нивелированы путём добавления антиоксидантов, использования масел генетически модифицированных растений и химической модификации двойных связей. Данные методы повышают стабильность и улучшают низкотемпературные свойства растительных масел.

С другой стороны, смазочные материалы могут быть получены на основе ЖК и их производных. Так, например, хорошо себя зарекомендовали триэфиры триметилпропана, пентаэритрита, неопентилгликоля, триметилгексана и триметилэтана [70,71]. На первом этапе синтезируют МЭЖК, в качестве исходного сырья могут применяться даже использованное растительное масло после жарки [70]. Следующим шагом является реакция метиловых эфиров с различными типами спиртов с образованием триэфиров при кислотном или основном катализе, в т.ч. гетерогенном. Так, например, эфиры неопентилгликоля

изначально были разработаны для смазки авиационных реактивных двигателей, тогда как эфиры пентаэритрита нашли применение в газовых турбинах. В свою очередь, производные триметилпропана распространены в таких областях, как смазочные материалы для двигателей, трансмиссионные, гидравлические масла, компрессорные, насосные и турбинные масла, для смазки автомобильных и судовых двигателей [72]. Высокий индекс вязкости с умеренной термоокислительной стабильностью привлекают внимание потребителей для их применения в поршневых двигателях.

Другой подход к получению смазочных материалов заключается в получении эстолидов из ЖК. В данном процессе в реакцию вступают карбоксильная группа и двойная связь двух молекул ЖК, так образуется сложноэфирная группа. Синтез может проводиться как в присутствии катализаторов [73] при 50-130°C и 10-20 Па, так и некаталитически [74] при 200°C и 20 Па. Биосмазки на основе эстолидов демонстрируют высокие показатели окислительной стабильности, низкотемпературных свойств, а также смазывающей способности.

Как уже описывалось ранее в п. 1.1.3, растительные масла, ненасыщенные ЖК и МЭЖК могут быть подвергнуты эпоксицированию, которое позволяет повысить окислительную стабильность смазочных материалов. С одной стороны, масла и МЭЖК являются неполярными веществами, а эпоксициды обладают большей полярностью, что обеспечивает лучшую адсорбцию на поверхности материалов в двигателе и, как следствие, улучшается их смазывающая способность. С другой стороны, процесс эпоксицирования снижает индекс вязкости и повышает температуру застывания, что ограничивает использование подобных биосмазок [75]. Однако, при раскрытии оксиранового цикла, например, жирными кислотами или водой [76] температура застывания снижается.

Иной метод получения биоразлагаемых смазочных материалов на основе ионных жидкостей предложен в работах [77,78]. Авторы исследовали смазывающую способность солей ЖК тетрабутиламмония и триоктифосфина. Установлено, что степень снижения трения в значительной степени зависит от структуры аниона. Олеат-анион показал наилучшие характеристики среди всех исследованных ионных жидкостей. Длина цепи и степень ненасыщенности анионов ЖК являются определяющими для вязкости, температуры плавления, температуры кристаллизации ионных жидкостей. При использовании данных соединений наблюдалось значительное снижение трения на 15-50% по сравнению со стандартом, тетраолеатом пентаэритрита.

1.1.4.3. Производство топливных присадок

Как уже было описано ранее в п. 1.1.4.1, МЭЖК представляют собой возобновляемое топливо, которое может применяться в автомобилях с дизельным двигателем. Однако, биодизель сам по себе может выступать в качестве добавок к нефтяному дизельному топливу, повышая цетановое число, смазывающую способность [79] и, в некоторых случаях, низкотемпературные свойства [80]. При добавлении МЭЖК наблюдается весьма незначительное увеличение цетанового числа, порядка 1 об.% обеспечивает прирост показателя максимум на 2 единицы. Наилучшие значения достигались при добавлении насыщенных эфиров $C_{16/0} - C_{18/0}$, в свою очередь, добавление ненасыщенных эфиров $C_{18/2}$ и $C_{18/3}$ приводит к его снижению [81].

Однако, и другие производные ЖК нашли применение в качестве добавок к топливам. Так, например, добавление 10 ppm-w Ni солей ЖК $C_{10}-C_{16}$ (0,10-0,14 масс.% в составе присадки) позволяет повысить октановое число бензина на 10 единиц. Также установлено, что никель не выводится из двигателя с выхлопными газами. Ввиду того, что Ni обладает высокой пластичностью и устойчивостью к коррозии, отложения на рабочих поверхностях двигателя оказывают защитное действие, снижая износ и увеличивая срок эксплуатации [82].

В свою очередь нитраты МЭЖК подсолнечного масла, сложных эфиров этиленгликоля и ЖК C_6-C_{18} [83] могут применяться в качестве цетаноповышающей добавки к дизельным топливам. Согласно результатам исследований [84] подобные соединения также проявляют и биоцидную активность, что обеспечивает защиту от всех форм загрязнений топливных ёмкостей, вызываемых микроорганизмами (бактериями, дрожжами и грибами).

Весьма важное значение имеют противозадирные (антиизносные) присадки, которые представляют собой добавки для смазочных материалов, уменьшающие истирание при контакте металла с металлом между деталями. Так, например, в промышленности применяются противоизносные присадки для дизельного топлива, представляющие собой смесевые композиции на основе таллового масла (до 90 масс.%) [85,86], также могут использоваться ЖК таллового масла [87]. В свою очередь, димеры линолевой кислоты нашли промышленное применение в роли добавки к авиационным турбинным топливам [88].

С другой стороны, растёт интерес к использованию сложноэфирных присадок, например бутиловых эфиров ЖК рапсового масла [80]. Однако необходимая концентрация таких добавок, при которой проявляются их свойства, обычно составляет ≥ 1 масс.%, что вряд ли представляет практический интерес. Важно отметить, что данный показатель в большей степени зависит от длины и строения алкильного радикала спирта: сообщается, что добавление 50 ppm-w этиленгликолевых и пропиленгликолевых эфиров ЖК хлопкового, подсолнечного и кукурузного масел, а также 100-200 ppm-w моноолеата глицерина (торговое

название Infineum R-655) [89] и диглицеридов [90] обеспечивает достаточную противоизносную способность для безопасной работы системы впрыска двигателя, даже при использовании дизельного топлива с низким содержанием серы. Помимо этого, добавление неионогенных ПАВ, сложных эфиров растительных ЖК и полиэтиленгликоля, позволяет снизить температуру помутнения и застывания топлива [91].

Выше были перечислены вещества, добавление которых в топлива улучшают один показатель. Однако, необходимо принимать во внимание, что свойства присадок проявляются из-за взаимодействия полярной группы молекулы с поверхностью металла, в результате чего наблюдается конкурентная адсорбция. Поэтому разработка многофункциональной присадки, обеспечивающей два или три из ранее упомянутых эффектов, является важной областью исследований. Так, например, продукт конденсации 4 соединений: ЖК рапсового масла, малеинового ангидрида, полиизобутилена и тетраэтиленпентамина [92] обладает моюще-диспергирующими, антикоррозионными и смазочными свойствами.

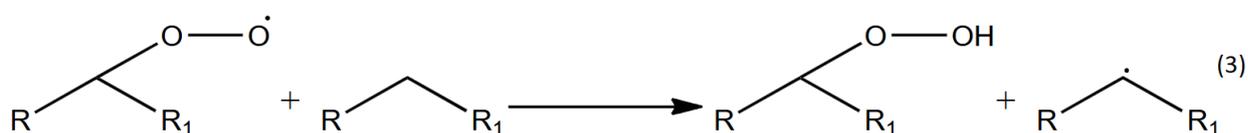
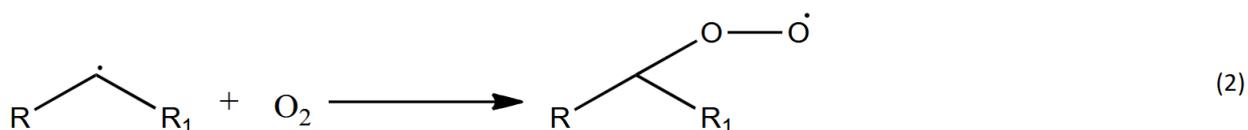
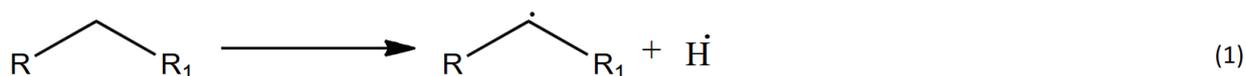
1.2. Окисление жирных кислот и их эфиров молекулярным кислородом

Наибольший интерес в качестве исходного сырья для процессов окислительной модификации представляют собой олефины из-за наличия в их молекулах реакционноспособных двойных связей. Однако, в современной промышленности основным способом получения ненасыщенных соединений является пиролиз. С другой стороны, в мире существуют природные источники возобновляемого сырья, содержащего в своём составе молекулы с двойными связями, которые также могут быть подвергнуты окислению кислородом с получением востребованных в промышленности соединений.

Исследованию процесса окисления ЖК и их производных кислородом посвящено множество научных работ. Однако он является весьма сложным с точки зрения изучения состава образующихся продуктов из-за их широкого спектра и схожести строения молекул. Установление состава и строения продуктов окисления играет важную роль в ходе изучения процессов, протекающих при многочисленных превращениях в ходе радикальных процессов окисления. Исходя из установленной структуры веществ, можно предположить ряд химических реакций, которые привели к их образованию.

1.2.1. Образование первичных продуктов аэробного окисления жирных кислот и их эфиров

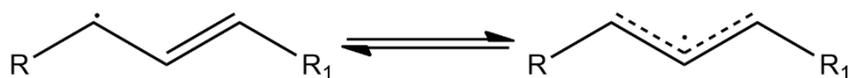
Автоокисление ненасыщенных ЖК является наиболее распространённым типом процессов окисления, который протекает как при комнатной, так и при повышенных температурах, например, во время приготовления продуктов питания, и включает в себя три стадии. На первой стадии в результате гомолитического разрыва ковалентной связи С-Н образуется свободный радикал водорода, она носит название «стадия зарождения автоокислительной реакции». Энергия, необходимая для осуществления этого процесса, может быть подведена в виде термического воздействия, ультрафиолетового, радиоактивного или видимого излучения. Также, отщепление водорода может являться следствием взаимодействия углеводородного хвоста ЖК с другими свободными радикалами, в том числе образующимися при разложении инициаторов, или металлами переменной валентности.



Углеводородный радикал обладает высокой химической активностью и легко вступает в реакцию с молекулой кислорода, образуя пероксил-радикал. Последний, в свою очередь, взаимодействует с молекулой ЖК и тем самым продолжает цепь радикальной реакции. Таким образом осуществляется вторая стадия – развитие цепи.

Реакция свободного алкил-радикала с кислородом протекает намного быстрее, чем взаимодействие перокси-радикала с углеводородной цепью, поэтому третья стадия является лимитирующей в этой реакции [93]. Учитывая вышесказанное, при достижении высокой концентрации свободных радикалов в смеси преимущественно происходит квадратичный обрыв, в результате которого прекращается развитие цепного процесса.

С увеличением числа ненасыщенных связей возрастает и скорость автоокисления, так, например, скорости реакции для олеиновой, линолевой и линоленовой кислот соотносятся как 1:40:100 [94,95]. Это связано с тем, что при образовании аллильного радикала наиболее устойчивой является та молекула, в которой происходит распределение электронной плотности между большим числом атомов углерода.



Механизм окисления олеиновой кислоты был установлен авторами работы [96], согласно которому аллильные радикалы образуются при отщеплении радикала водорода от молекулы ЖК от 8 или 11 атома углерода. При взаимодействии с кислородом они образуют 4 изомерных молекулы гидропероксидов цис- и транс- конфигураций: 9-гидроперокси-транс-10-, 11-гидроперокси-цис-9-, 10-гидроперокси-транс-8- и 8-гидроперокси-цис-9-олеиновая кислота. Важно отметить, что гидропероксиды являются первичными продуктами окисления, с их образования начинается большая часть всех дальнейших превращений исходного сырья в ходе данного процесса.

В свою очередь, авторы работы [97] подтвердили предложенный механизм с помощью ^{13}C -ЯМР, а результаты исследований, основанные на газовой хроматографии масс-спектропии (ГХ-МС) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), доказали, что 8- и 11-гидропероксиды образуются в большем количестве (26-28%), чем 9- и 10-гидропероксиды (22-24%) [98,99]. Также было отмечено изменение соотношения гидропероксидов при изменении температуры проведения реакции [97]. Изомеризация аллильных радикалов происходит в результате изменения конформации, особенно при повышенных температурах. Температурное воздействие наиболее сильно отражается на образовании 8- и 11-гидропероксида и менее на 9- и 10-гидропероксидных изомерах [94]. В дальнейшем был предложен механизм процесса, учитывающий температурное влияние на пространственную изомерию первичных продуктов окисления – Рисунок 4.

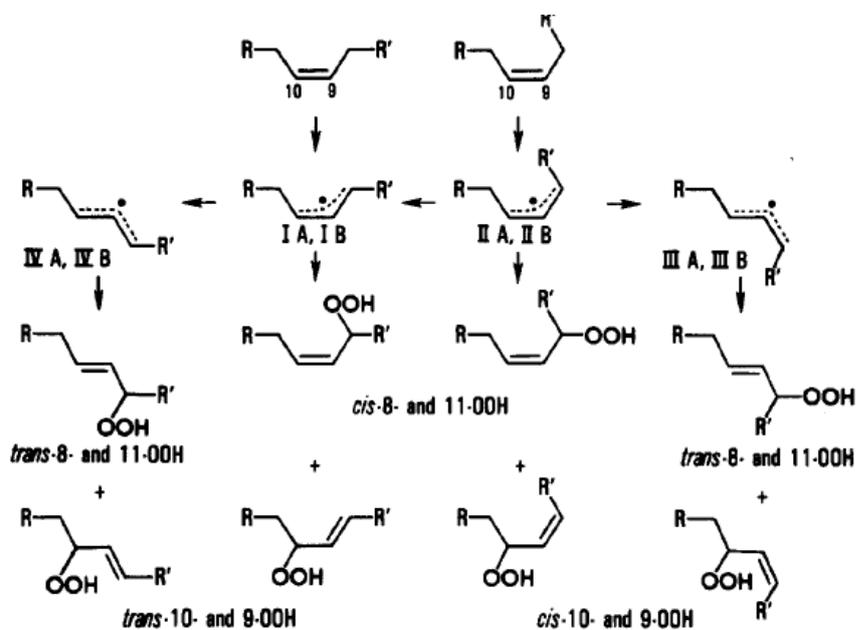


Рисунок 4 – Изомерные формы гидропероксидов метилолеата [97]

Таблица 4 – Распределение изомерных форм гидропероксидов при автоокислении метилолеата [97]

Температура, °C	8-OOH Δ9, масс. %		9-OOH Δ10, масс. %		10-OOH Δ8, масс. %		11-OOH Δ9, масс. %	
	цис-	транс-	цис-	транс-	цис-	транс-	цис-	транс-
25	26,4		24,2		22,8		26,6	
	14,1	12,3	1,1	23,1	1,1	21,7	13,7	12,9
40	26,6		23,6		23,4		26,4	
	10,6	16	1,6	22	1,7	21,7	10,1	16
75	25,1		21,1		24,9		24,9	
	6,1	19	2,7	22,5	2,9	22	5,4	19,5

Авторами работ [100,101] было установлено, что при автоокислении линолеатов образуются равные количества конъюгированных диеновых 9- и 13-гидропероксидов, что подтверждают данные масс-спектрологии на Рисунке 5. Необходимо отметить, что изомеры гидропероксидов образуются в равных количествах в широком диапазоне температур. Полученные результаты согласуются с ранее описанным механизмом окисления олеатов.

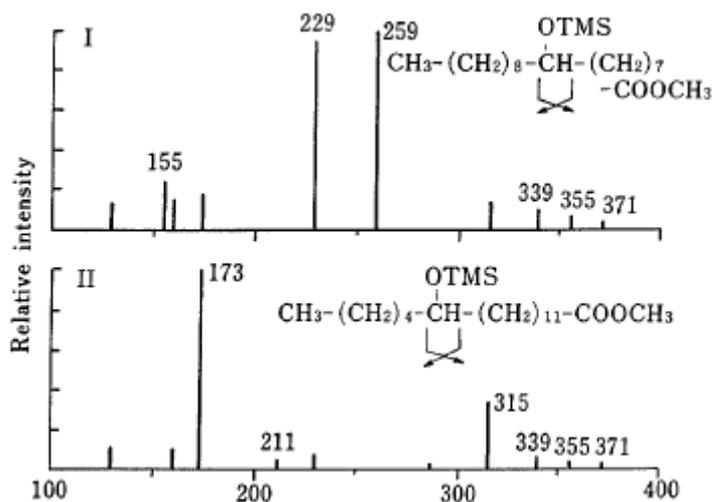


Рисунок 5 – Масс-спектры изомерных гидропероксидов [101]

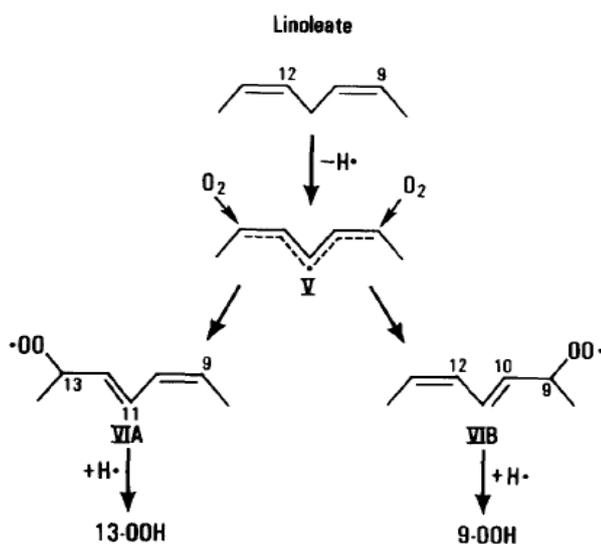


Рисунок 6 – Изомерные формы гидропероксидов метиллинолеата [97]

В случае линолеатов реакция автоокисления включает в себя образование пентаденилового радикала, который взаимодействует с кислородом атомами углерода C_9 и C_{13} . Дальнейшая реакция пероксил-радикалов с молекулой линолеата приводит к образованию 9-гидроперокси-транс-10, цис-12- и 13-гидроперокси-цис-9, транс-11-октадекадиеноатов. Однако в работе [102] с помощью ВЭЖХ было доказано наличие в смеси продуктов окисления не только вышеупомянутых изомеров, но и 13-гидроперокси-транс-9, транс-11- и 9-гидроперокси-транс-10, транс-12-линолеатов, а также установлено, что соотношение транс, транс-9- и 13-гидропероксидов зависит от температуры проведения реакции, ввиду протекания изомеризации.

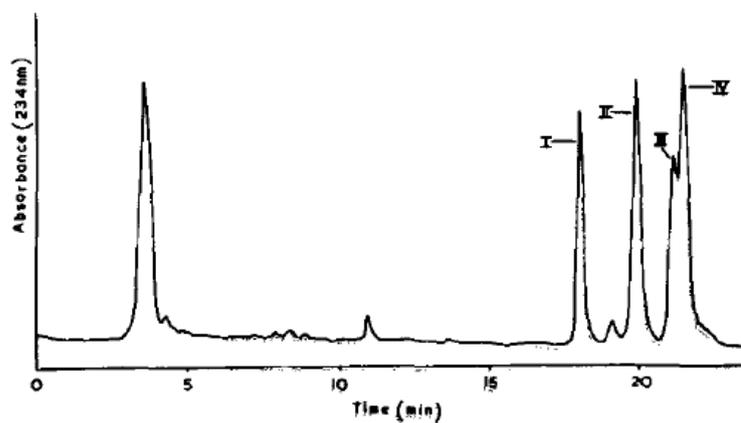


Рисунок 7 – Результаты ВЭЖХ четырёх изомерных гидропероксидов метиллинолеата [102]

Дальнейшие исследования механизма автоокисления линолеатов [103] показали, что образующийся пентадиенил-радикал способен к изомеризации из-за вращения вокруг связи углерод-углерод, ввиду чего возможно образование четырёх пространственных структур.

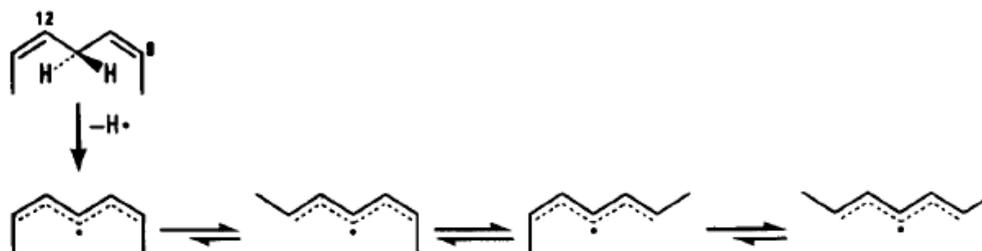


Рисунок 8 – Изомерные формы пентадиенил-радикала [103]

В случае жирных кислот, молекулы которых содержат в своём составе 3 и более двойных связей возможно образование эндопероксидов. Впервые образование данных соединений при окислении метиллинолената было установлено авторами работы [104], а Chan с сотр. [105] изучили механизм реакции.

Помимо триплетного (кислорода воздуха) при окислении растительных масел, ЖК и МЭЖК может быть использован синглетный кислород, под действием которого образование пероксидных соединений происходит в 10000 раз быстрее [106]. Различие их химической активности заключается в электронной конфигурации $2p\pi^*$ орбиталей.

Синглетный кислород имеет энергию на 93,6 кДж больше, чем триплетный, поэтому он способен легко взаимодействовать непосредственно с двойными связями, обладающими высокой электронной плотностью. Однако, его «время жизни» составляет лишь 2, 17 и 700 мкс в воде, гексане и тетрахлоруглероде, соответственно [107]. При этом, при использовании в качестве окислителя синглетного кислорода образуются исключительно гидропероксиды транс-конфигурации [108].

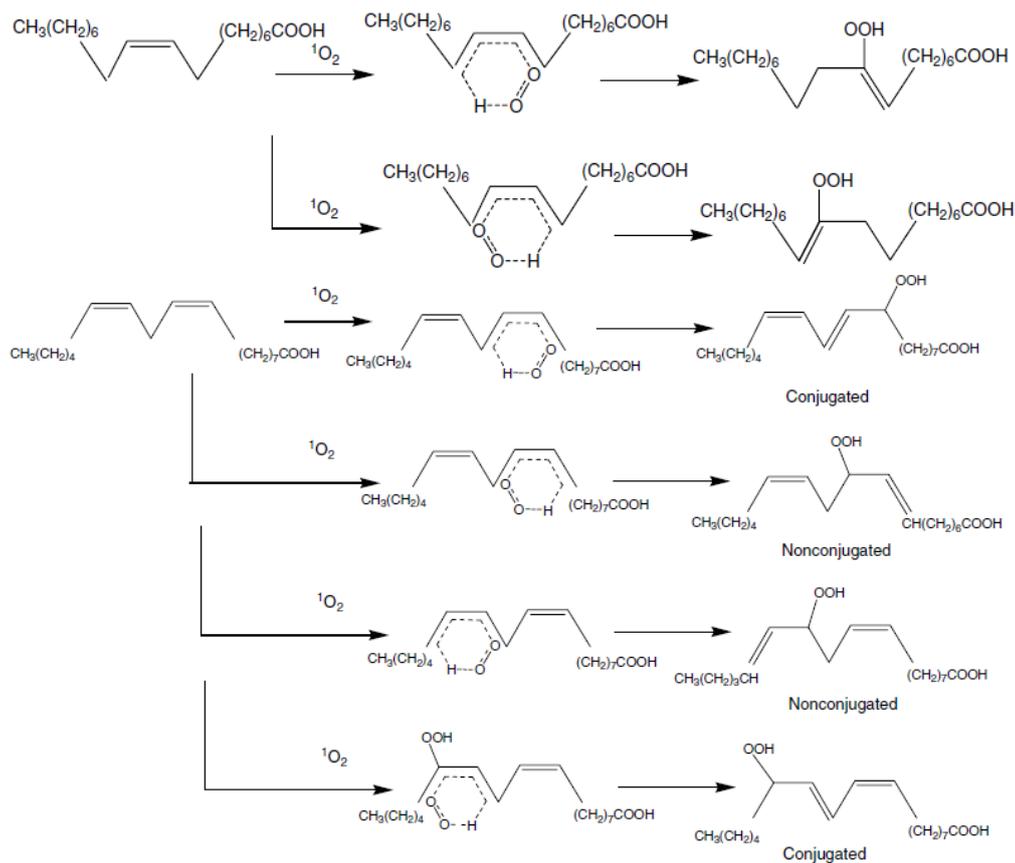


Рисунок 9 – Механизм окисления линолевой и олеиновой кислоты синглетным кислородом [107]

Помимо целенаправленного применения синглетного кислорода, он может образовываться непосредственно в реакционной смеси. В растительных маслах зачастую содержатся природные фотосенсибилизаторы, такие как хлорофилл и соединения гема, под действием которых образуется синглетный кислород по двум нижеприведённым механизмам на Рисунке 10.

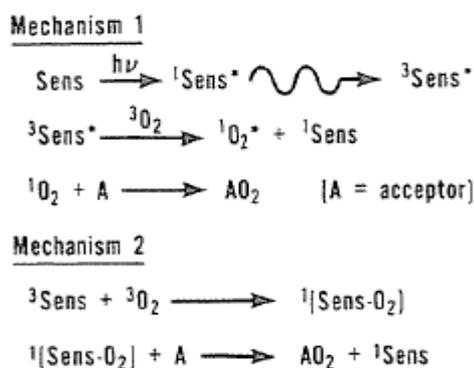


Рисунок 10 – Механизмы образования синглетного кислорода непосредственно в реакционной смеси [104,108]

В промышленности для предотвращения этого процесса и снижения интенсивности окислительных процессов при хранении растительные масла подвергают рафинации и отбеливанию [104].

Как уже было сказано ранее, образование и накопление в реакционной смеси пероксидов, которые являются первичными продуктами окисления, необходимо для протекания широкого спектра дальнейших превращений. Однако, зачастую наблюдается [93,95] наличие индукционного периода при окислении масел, ЖК и МЭЖК, который обусловлен присутствием в исходной смеси антиоксидантов, преимущественно токоферолов. Они представляют собой соединения, которые при взаимодействии со свободными радикалами образуют устойчивые частицы, что приводит к прекращению развития цепной реакции, иными словами, ингибированию процесса.

Определение индукционного периода проводится методами Rancimat и Active Oxygen Method. Их основная задача состоит в изучении стабильности масел при условиях ускоренных термоокислительных процессов. Методика исследования заключается в пропускании через реакционный сосуд, заполненный образцом, нагретого воздуха. Легкоиспаряющиеся продукты окисления воздушным потоком уносятся в измерительную ячейку, где они поглощаются дистиллированной водой. При использовании метода Rancimat в измерительной ячейке фиксируется электропроводность смеси, таким образом устанавливается наличие вторичных продуктов реакции. Время, которое потребовалось для их обнаружения называется индукционным периодом. Отличительной чертой Active Oxygen Method является измерение не электропроводности, а пероксидного числа непосредственно реакционной смеси. Оба метода обладают достаточно большой точностью определения индукционного периода, а получаемые ими результаты имеют корреляционный коэффициент более 0,999 [93,109].

На Рисунке 11 показаны типичные зависимости (А и В) электрической проводимости от времени в ходе проводимых испытаний. Однако, если в исходный образец добавить инициатор, то кривая принимает иной вид (С), что говорит об уменьшении времени индукции, это и является ещё одним способом уменьшения окислительной устойчивости масел.

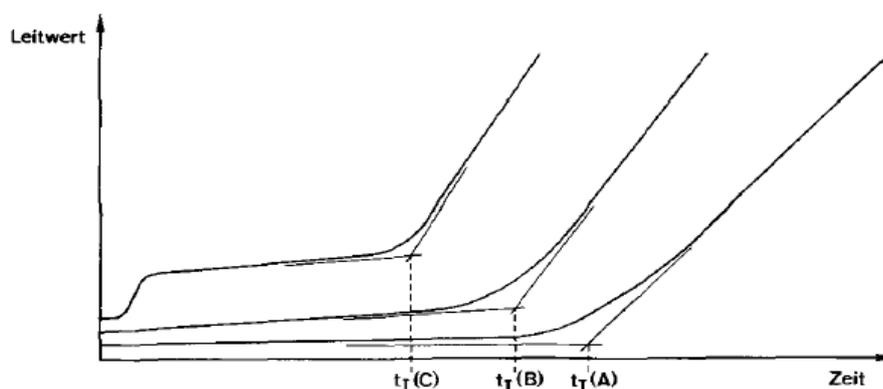


Рисунок 11 – Определение времени индукции тангенциальным методом [109]

Также, проведение процесса при повышенной температуре помогает уменьшить индукционный период, как это показано авторами работы [93] на примере окисления оливкового масла.

1.2.2. Закономерности разложения пероксидных соединений

Как уже было сказано ранее в п. 1.2.1, гидропероксиды в условиях аэробного окисления подвергаются широкому спектру превращений с образованием вторичных продуктов. Как правило, данные процессы включают в себя множество последовательно-параллельных реакций, в ходе которых образуются вещества с различной молекулярной массой. Так, например, реакции сшивки приводят к увеличению молекулярной массы продуктов, а процессы деструкции – к снижению. Несмотря на то, что при температуре выше 100°C лишь малая часть гидропероксидов (порядка 10 масс.%) распадаются с образованием лёгких продуктов [110], очень важную роль играет изучение особенностей и закономерностей процесса их разложения.

Как правило, разложение гидропероксидов представляется в виде одностадийной реакции, в ходе которой образуются радикалы, участвующие в дальнейшем развитии цепи с образованием вторичных продуктов. Однако, согласно данным литературных источников [111–113], процесс распада гидропероксидов может иметь автокаталитический характер. Как показано на Рисунке 12, на первом этапе происходит разрыв связи «О-О» с образованием алкильного и радикала $\cdot\text{OH}$. В свою очередь, последний вступает в реакцию с другой молекулой гидропероксида с образованием ещё одного радикала $\cdot\text{OH}$. Таким образом, происходит их генерация в системе.

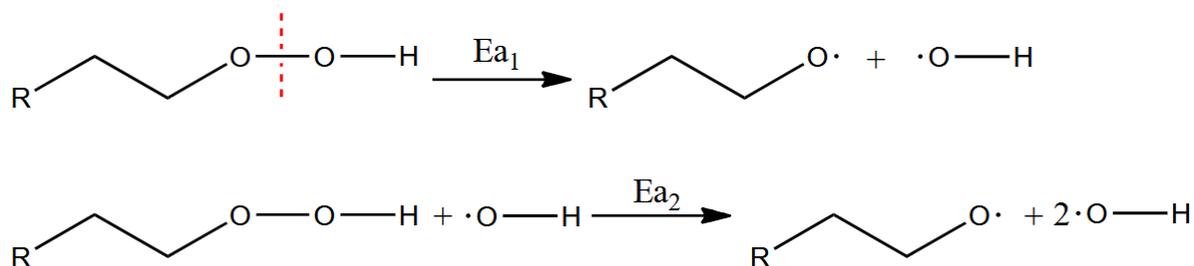


Рисунок 12 – Автокаталитический механизм разложения гидропероксидов

При этом, соотношение скоростей образования и разложения гидропероксидов могут варьироваться в весьма широком диапазоне. Так, например, наличие в реакционной смеси катализатора [114–120] оказывает весьма существенное влияние на концентрацию накапливаемых в реакционной смеси гидропероксидов, снижая её из-за ускорения процессов дальнейших превращений. Помимо этого, ряду исследователей удалось установить и другие факторы, влияющие на скорость процесса разложения.

Как известно, многие соединения способны образовывать водородные связи как в жидкой, так и в газовой фазах [121], в том числе молекулы МЭЖК [122]. В зависимости от веществ, образующих между собой водородные связи, их энергии варьируются в широком диапазоне [123]. Образующиеся комплексы удаётся подразделить на две группы: нейтральные

и заряженные. Первая группа включает в себя ассоциаты, в которых молекулы связаны посредством водородных связей очень слабой (менее 10,5 кДж/моль), слабой и средней силы взаимодействия (10,5-58,6 кДж/моль). Вторые – включают в себя связи, обладающие средней (46,0-62,8 кДж/моль) и высокой энергией (более 62,8 кДж/моль) [124,125].

В качестве второго компонента, участвующего в образовании водородных связей с молекулой гидропероксида, могут выступать катализаторы [126–128], растворители [129], непосредственно гидропероксиды [130,131], бромиды тетраалкиламмония [132] и кислоты [131,133]. Помимо этого, водородные связи могут быть образованы между функциональными группами одной молекулы [134]. Во всех вышеперечисленных случаях образование водородных связей с гидропероксидной группой снижает энергию связи «О–О».

Так, например, согласно результатам исследования [126], при добавлении металлоорганического катализатора один из атомов кислорода гидропероксида координируется с атомом металла, в свою очередь, атом водорода связывается в комплекс с атомами кислорода катализатора водородными связями. Энергия таких водородных связей составляет порядка 8-13 кДж/моль. За счёт этого E_a процесса разложения гидропероксида кумола значительно снижается до значений меньше прочности связи «О–О» [135] в гидропероксидах.

Авторы ряда работ демонстрируют образование водородных связей между молекулами апротонных растворителей и гидропероксидов кумола (ГПК) [136], первичного, вторичного и третичного бутила [137,138], этилбензола (ГПЭБ) [139], трифенилметила [140]. Так, например, энергия водородных связей между ГПК, ГПЭБ и CCl_4 составляет порядка 5 кДж/моль. Авторы приходят к выводу, что применение растворителя при изучении процесса разложения гидропероксидов позволяет установить лишь эффективную константу скорости реакции, включающую в себя влияние ассоциации с растворителем. Отмечается, что любое взаимодействие с растворителем должно ослабить «О–О» связь и облегчить её разрыв. Таким образом, несвязанные молекулы гидропероксида должны быть более устойчивы, а скорость распада должна быть меньше именно в разбавленных растворах алифатических насыщенных растворителей типа *n*-декана.

Также в растворах гидропероксиды образуют самоассоциаты (линейные и циклические димеры и тримеры) [129,132,136–140] за счёт водородных связей, причём, с ростом полярности растворителя константы равновесия их образования снижаются [136]. При этом происходит снижение энтальпии образования самоассоциатов, что, скорее всего, связано с влиянием водородных связей с растворителем. В ходе проведённых исследований [140] установлен факт неаддитивности влияния водородных связей. Например, энтальпия одной водородной связи в димере ГПК (раствор в *n*-декане) составляет 8,9 кДж/моль, в циклическом

тримере ГПК – 12,7 кДж/моль, т.е. на одну связь в циклическом димере ГПК приходится меньше энергии, чем на одну Н-связь в циклическом тримере. Важно отметить, автор работы [129] установил, что основной вклад в общую скорость распада гидропероксидов вносит разложение промежуточных ассоциатов и их сольватов с растворителем. По мнению автора одновременный распад всех мономерных молекул в составе димеров и тримеров маловероятен, поэтому разрушение ассоциата происходит ступенчато с уменьшением числа структурных единиц в его составе – Рисунок 13.

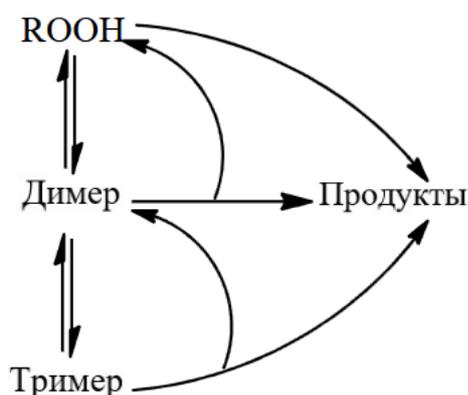


Рисунок 13 – Схема распада различных форм гидропероксидов

Помимо вышеперечисленных соединений, водородные связи с молекулами гидропероксидов способны образовывать и кислоты, в присутствии которых увеличивается скорость процесса распада [131,133,141]. При этом, кислотное разложение гидропероксидов нашло своё применение в промышленности, как в процессе кумольного синтеза фенола и ацетона [142], так и для очистки водных стоков [143]. Авторы работы [131] предполагают, что при разложении гидропероксидов кислота предварительно взаимодействует с димером гидропероксида, наличие которого согласуется с ранее представленными литературными источниками [129,132,136–140], разрушая его, что является одним из факторов ускоряющим процесс разложения. Это мнение согласуется с утверждением автора [129] – основной вклад в скорость процесса разложения гидропероксидов вносят стадии распада ассоциатов.

Помимо ассоциатов, возрастает и скорость распада мономерных форм гидропероксидов при наличии кислоты в реакционной смеси. Как было сказано ранее, несвязанные молекулы должны быть наиболее устойчивы в процессе разложения, но в присутствии кислот они образуют с карбоксильной группой шестичленный цикл с участием водородных связей [144] – Рисунок 14.

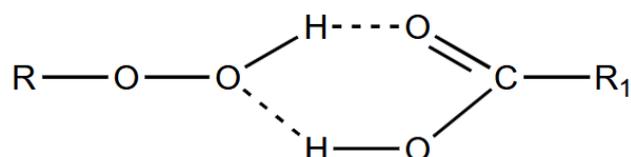


Рисунок 14 – Шестичленный цикл между молекулами гидропероксида и кислоты

В описанных выше результатах исследований, как правило, авторы дают объяснение наблюдаемому увеличению скорости разложения гидропероксидов под влиянием различных факторов, однако, в работе [133] описаны иные особенности данного процесса. Так, при разложении дикумилпероксида в присутствии 3 мол.% додецилбензолсульфо кислоты в додекане при температуре порядка 90°C фиксируется изменение энергии активации с 76,9 кДж/моль (область низких температур) до 8,5 кДж/моль (область высоких температур). Важно отметить, что в литературных источниках не была найдена информация об образовании дикумилпероксидом димерных и тримерных форм. По всей видимости, это связано с отсутствием водорода в пероксидной группе, поэтому в реакцию распада вступает непосредственно мономер.

Авторы объясняют наблюдаемое явление сменой лимитирующей стадии процесса разложения, где на первом этапе происходит обратимое образование (k_1 и k_{-1}) комплекса с водородными связями между молекулами пероксида и кислоты. После этого следует расщепление с образованием продуктов – Рисунок 15.

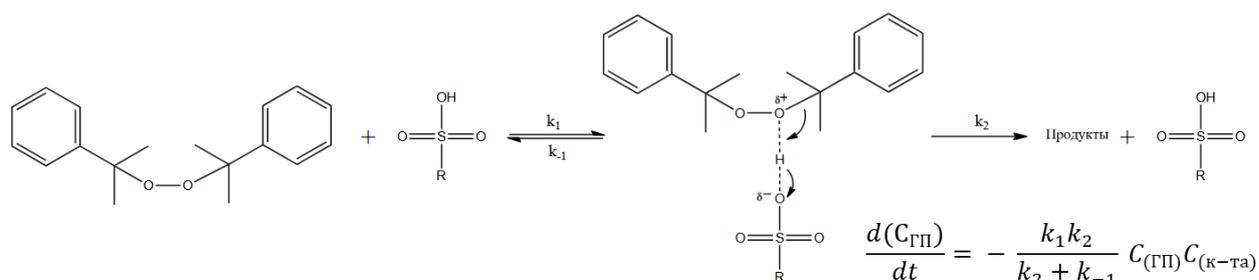


Рисунок 15 – Механизм распада дикумилпероксида в присутствии кислоты

$C_{\text{ГП}}$ – концентрация дикумилпероксида, моль/л; $C_{(\text{к-та})}$ – концентрация кислоты, моль/л;

При изучении кинетических особенностей протекания процесса авторы установили два предельных случая: если $k_2 \gg k_{-1}$, то k_1 является лимитирующей стадией. Однако, если $k_{-1} \gg k_2$, то k_2 является реакцией, контролирующей общую скорость процесса, которая определяется комбинацией константы равновесия $K = k_1/k_{-1}$ и k_2 . Предполагается, что при низких температурах в диапазоне до 90°C ($E_a = 76,9$ кДж/моль) вторая стадия является лимитирующей, а энергия активации соответствует разрыву связи «О-О» в молекуле дикумилпероксида.

С другой стороны, при температурах свыше 90°C ($E_a = 8,50$ кДж/моль), скорость всего процесса лимитируется первой стадией. В данной области температур скорость реакции ограничивается образованием слабых водородных связей, за которыми следует относительно быстрый разрыв связи «О-О».

1.2.3. Образование вторичных продуктов аэробного окисления жирных кислот и их эфиров

1.2.3.1. Образование продуктов деструкции и олигомеризации углеводородных цепей в ходе аэробного окисления жирных кислот и их эфиров

Образование вторичных продуктов из гидропероксидов ЖК и МЭЖК протекает по двум основным направлениям. В целом, образующие продукты окисления растительных масел, ЖК и МЭЖК можно подразделить на две группы: первые обладают молекулярной массой меньшей, чем у исходного сырья, вторые – сравнимой или существенно большей. Первый путь включает в себя процессы деструкции, приводящие к образованию продуктов расщепления жирнокислотных цепей, второй – превращение гидропероксидов в мономеры или олигомеры ЖК и МЭЖК. На Рисунке 16 приведена обобщённая схема радикального окисления углеводородов кислородом с учётом молекулярных масс образующихся продуктов.

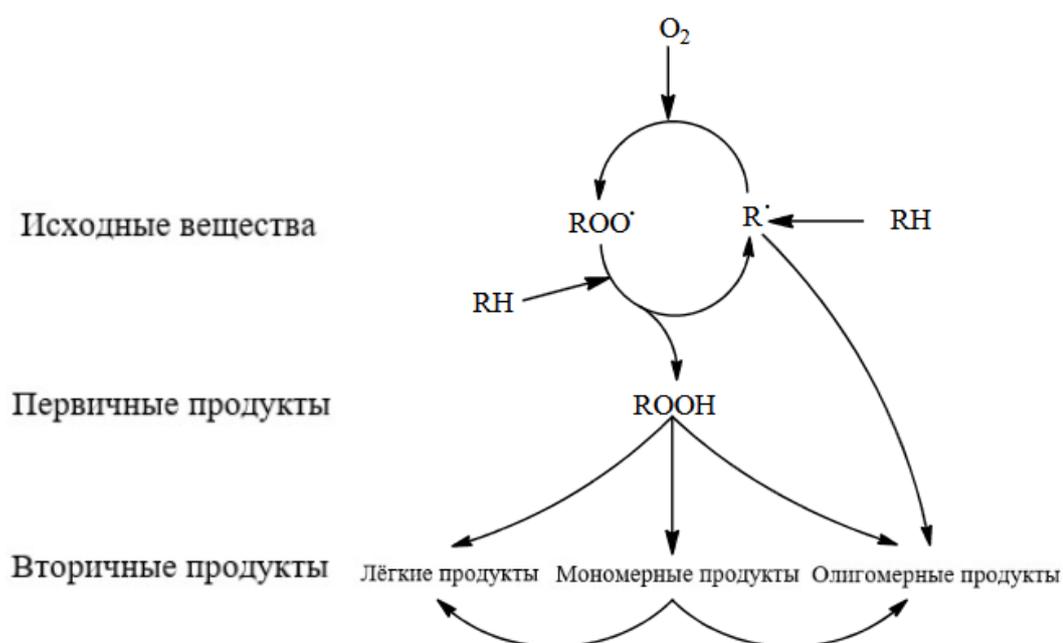


Рисунок 16 – Общая схема радикального окисления углеводородов кислородом

В основном количестве первую группу составляют кислоты, альдегиды и легколетучие эфиры [145]. Основными обнаруженными легколетучими продуктами окисления соевого и кукурузного масел являются гексаналь, 2-деценаль, 2-гептеналь и транс-2-октеналь [146]. В ходе продолжительного хранения масла канолы при 60°C установлено преимущественное образование пентана, гексаналя, пропеналя и 2,4-декадиеналя [107]. Важно отметить, что даже относительно малые количества вторичных продуктов окисления придают маслам прогорклый запах и вкус. Пороги чувствительности для углеводородов и карбонильных соединений составляют порядка 90-2000 и 0,04-2,5ppm, соответственно [147]. Согласно сведениям, представленным в работе Frankel [148], транс,цис-2,4-декадиеналь придаёт маслу

наиболее интенсивный запах, за ним следуют транс,транс-2,4-декадиеналь, транс,цис-2,4-гептадиеналь, бутаналь и гексаналь. В свою очередь, накопление в соевом масле транс-2-гексеняля и транс,цис,транс-2,4,7-декатриеняля придаёт травяной и рыбный привкусы. В связи с этим, данные соединения зачастую используются как индикаторы глубины протекания процесса окисления масел.

В свою очередь, альдегиды выступают в роли интермедиатов образования кислот. Так, в ходе окисления МЭЖК оливкового и подсолнечного масел установлено наличие широкого спектра кислот C₅-C₁₀ [148,149]. Помимо этого, среди продуктов окисления обнаружены низкомолекулярные кислоты: муравьиная и уксусная [150,151].

Также авторами ряда исследований было зафиксировано образование формиатов при окислении различных ненасыщенных соединений, например, цис,цис-6,9-октадекадиена (амилформиат, гесилформиат и октилформиат) [152], триолеина и трилинолеина (гексилый, октиловый и транс-2-октениловый эфиры муравьиной кислоты) [153], оливкового и подсолнечного масел [154] и циклогексана [155].

На Рисунке 17 приведены пути образования продуктов расщепления жирнокислотной цепи на примере метилолеата. Дальнейшие превращения обусловлены последующими реакциями радикальных молекул с кислородом и другими соединениями.

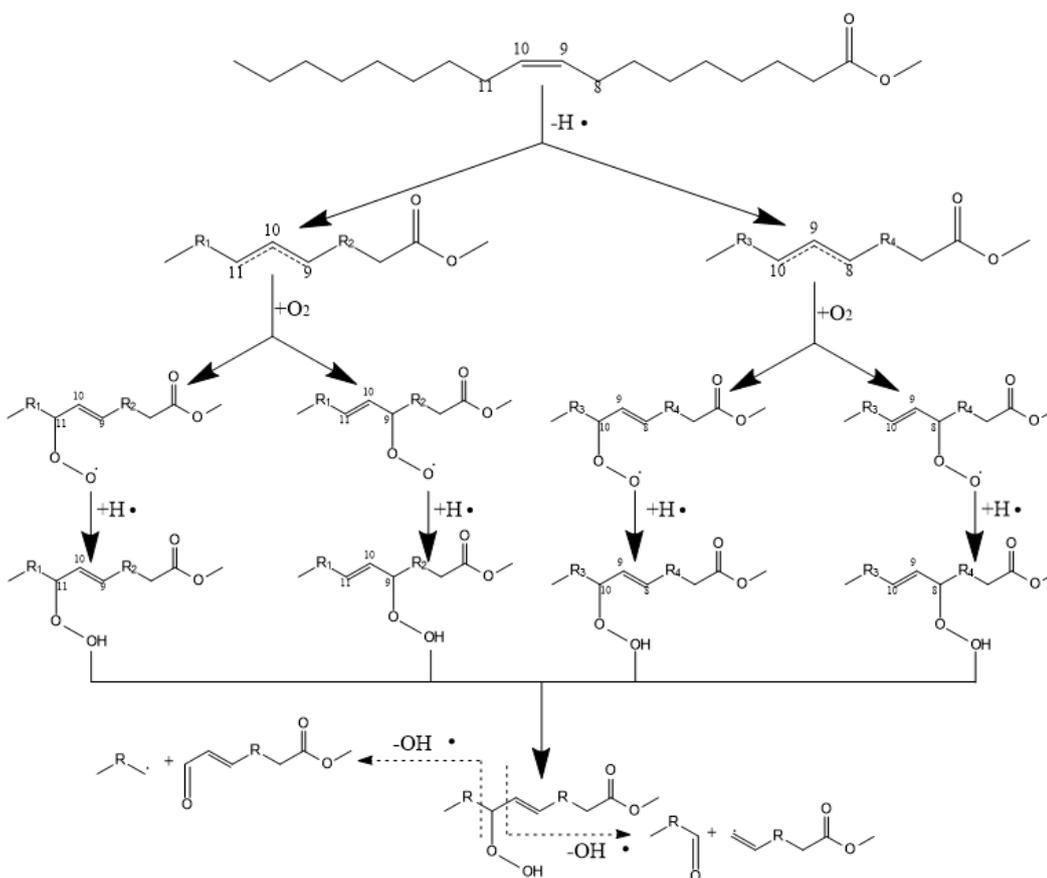


Рисунок 17 – Продукты β-распада гидропероксидов метилолеата

Второй путь превращения гидропероксидов приводит к увеличению среднего значения молекулярной массы реакционной смеси [156] из-за образования олигомерных веществ и мономеров (Рисунок 16). Образующиеся мономеры также могут вступать в ряд химических превращений в роли интермедиатов [157], последовательно превращаясь в димеры и тримеры [158]. Для метиловых эфиров олеиновой, линолевой и линоленовой кислот молекулярные массы составляют 296, 294 и 292 г/моль, соответственно. В свою очередь, результаты многочисленных исследований свидетельствуют о накоплении в реакционном объёме веществ с молекулярной массой, превышающей 292-296 г/моль в 2-5 раза, при окислении сырья разной степени ненасыщенности [156,159,160]. Однако, информация об образовании структур с молекулярной массой, превышающей тримеры и тетрамеры встречается весьма редко, обоснования этого факта не были найдены в изученной литературе.

Рядом автором отмечается, что при накоплении в реакционной смеси высокомолекулярных веществ увеличивается её вязкость [156,161]. Причем с ростом полиненасыщенности исходного сырья увеличивается скорость протекающих реакций полимеризации [162] и возрастание вязкости смеси продуктов реакции. Данный факт может свидетельствовать сразу о двух механизмах образования тяжёлых веществ: либо с непосредственным участием двойных связей, либо гидропероксидов, т.к. накопление большего их количества наблюдается именно в случае полиненасыщенного сырья [163].

Согласно информации, представленной в литературных источниках, механизмы полимеризации в ходе окисления кислородом жирных кислот и их эфиров можно разделить на две группы по типу функциональных групп, участвующих в данном процессе. С точки зрения полярности образующиеся продукты с высокой молекулярной массой могут быть разделены на неполярные и полярные. Как правило, первые образуются при участии алкильных радикалов, вторые – алкоксильных или пероксильных [163].

Сшивка «углерод-углерод» подразумевает под собой три типа реакций: винильная полимеризация ненасыщенных соединений [164], сшивка α -углеродов при двойной связи [159] и реакция Дильса-Альдера [156]. Основные пути образования С-С сшитых олигомеров приведены на Рисунке 18.

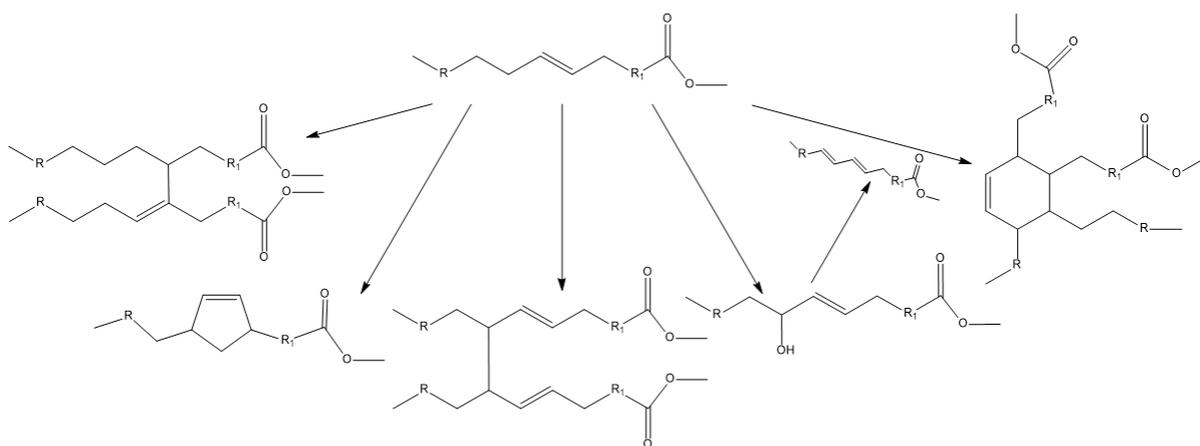


Рисунок 18 – Реакции образования «С-С» сшитых олигомерных продуктов в ходе окисления МЭЖК кислородом воздуха

С точки зрения кинетических закономерностей радикальных процессов окисления авторы работы [164] выражают сомнения, касающиеся образования и накопления большого количества в реакционной смеси алкильных радикалов, которые рекомбинируют в олигомеры. Наличие в жидкой фазе растворённого кислорода предполагает их мгновенное превращение в пероксидные радикалы. Данный факт является следствием того, что процесс жидкофазного окисления определяется стадией диффузией кислорода из газового потока в жидкость [165,166].

Наиболее неоднозначное мнение сложилось касательно протекания реакции Дильса-Альдера в ходе окисления МЭЖК кислородом воздуха. Согласно данным работы [167] термическая полимеризация по реакции Дильса-Альдера жирных кислот и эфиров протекает с заметной скоростью лишь при температурах более 250-300°C, что обусловлено необходимостью изомеризации двойной связи. Данный факт подтверждается результатами исследований каталитического [16] и некаталитического процессов [106]. Результаты исследований [168] свидетельствуют о том, что при превращении димеров в тримеры происходит лишь незначительное уменьшение количества двойных связей на 1 моль полимеризованного этиллинолеата. Более детальное изучение высокомолекулярных продуктов окисления МЭЖК позволило ряду авторов доказать отсутствие протекания реакции Дильса-Альдера при окислении МЭЖК [169,170]. Также необходимо отметить, что протекание реакции Дильса-Альдера требует более тщательного изучения в случае окисления метилолеата ввиду отсутствия в исходном сырье диненасыщенных молекул, наличие которых необходимо для образования циклической структуры. Однако, в работе [171] отмечено накопление циклических соединений при полимеризации сырья с соотношением метилолеат/метиллинолеат = 98/2 масс.%. Согласно предположению авторов, циклизации предшествует образование мононенасыщенных производных МЭЖК с гидроксильной группой в α-

положении относительно двойной связи, а на следующей стадии происходит её отщепление с образованием диненасыщенного жирного эфира. Данная цепочка превращений потенциально может являться источником необходимых диеновых эфиров с сопряжёнными двойными связями.

С другой стороны, образование циклических структур при окислении МЭЖК может быть обусловлено не только межмолекулярными реакциями, но и внутримолекулярной циклизацией, например, окисей алленов (эпоксиды моно- и диненасыщенных МЭЖК) как при ферментативном катализе, так и некаталитически [172]. Результатами других работ также подтверждается аналогичный механизм образования пятичленных циклических структур при нагревании сырья с преимущественным содержанием диненасыщенных жирных кислот [173], а в случае триненасыщенных кислот – смеси пяти- и шестичленных циклов [174].

Другая группа олигомерных соединений образуется в ходе окисления МЭЖК путём образования сшивок «углерод-кислород». Связь углерод-кислород, может быть образована при протекании взаимодействия пероксида с двойной связью [175] либо с α -углеродным атомом, в ходе данной реакции образуются полимерные соединения с чередующимися С-О-О-С (С-О-С) группами [176,177].

Факт того, что кислород непосредственно участвует в процессе образования веществ с большей молекулярной массой согласуется с результатами исследования [168], выделенные олигомеры содержали большее количество атомов кислорода, чем исходные реагенты. Помимо этого, результаты исследований взаимодействия ЖК и их гидропероксидов в инертной среде азота [106] свидетельствуют о непосредственном участии последних в образовании димеров. Аналогичные результаты, представленные в работе [158], наглядно демонстрируют последовательное накопление соединений с 38 и 57 атомами углерода при длительном хранении биодизеля. При этом соотношение атомов кислорода к атомам углерода возрастало по мере увеличения молекулярной массы продуктов и достигало 12/57 для фракции тримеров, в то время как для исходного сырья составляло 2/19.

Кроме продуктов межмолекулярных взаимодействий при окислении масел были также обнаружены производные фурана, образующиеся при внутримолекулярной циклизации гидропероксидов и ненасыщенного альдегида [178]. Описанные пути образования сшивок «углерод-кислород» приведены на Рисунке 19.

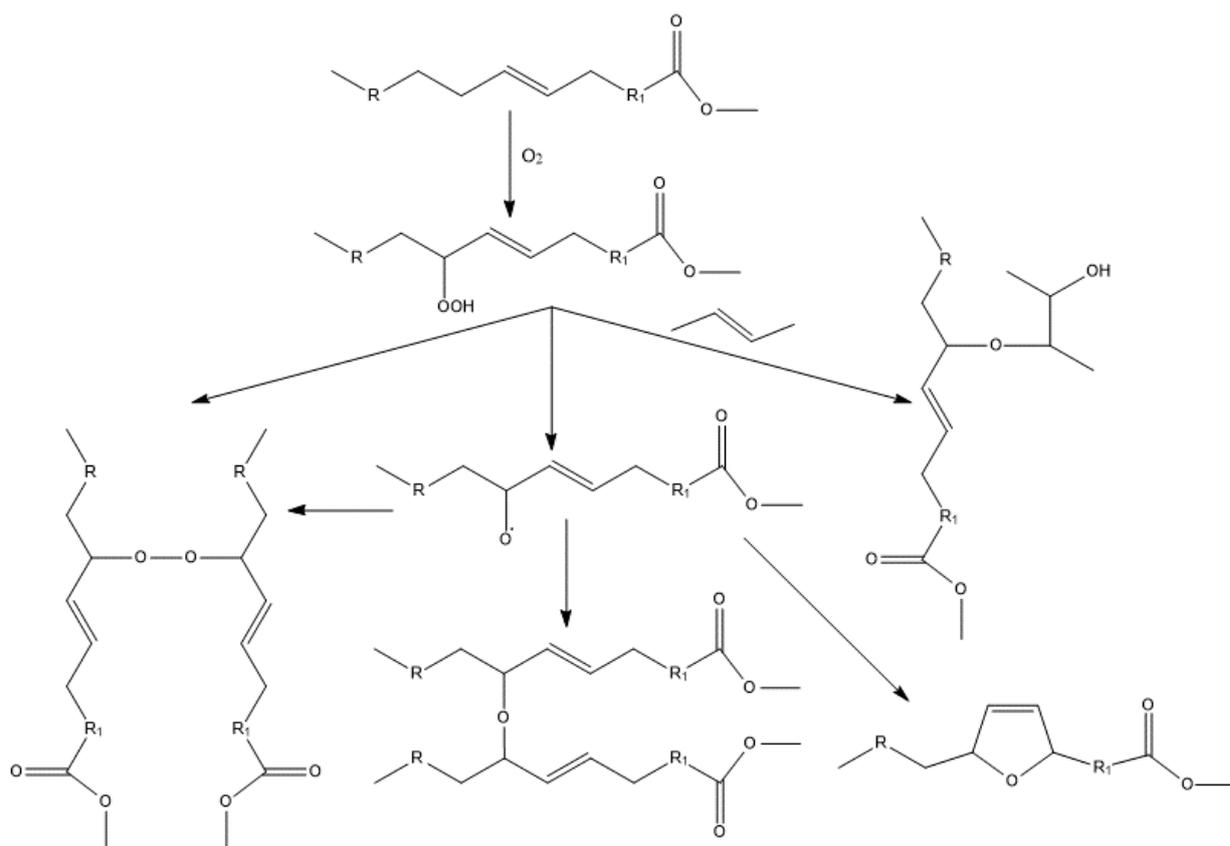


Рисунок 19 – Основные реакции образования С-О-О-С (С-О-С) сшитых олигомеров при окислении метиловых эфиров жирных кислот

Помимо гидропероксидов в реакциях олигомеризации как некаталитической под действием повышенных температур [179], так и каталитической [180] могут принимать участие эпоксициклические МЭЖК и масла с образованием циклических структур и полимерных молекул.

1.2.3.2. Образование сложных эфиров в ходе аэробного окисления жирных кислот и их эфиров

Опубликованные данные исследований демонстрируют рост эфирного числа в ходе окисления МЭЖК [181–183], жирных кислот [184] и масел [185]. В работах Ball и Черепановой наблюдается хорошая согласованность в увеличении значения эфирного числа до 300-340 мг КОН/г (в зависимости от исходного сырья и условий проведения реакции), рост концентрации сложных эфиров сопровождается параллельным ростом вязкости, плотности и содержания кислорода в реакционной смеси, что указывает на образование высокомолекулярных соединений с атомами кислорода, за исключением сложноэфирной группы. Из этих фактов следует вывод – вещества, которые обладают «новыми» сложноэфирными группами, являются олигомерными продуктами окисления МЭЖК, либо содержатся в составе выделяемой фракции тяжёлых веществ. Однако, ни один из представленных на Рисунках 18 и 19 путей превращения не подразумевает под собой образование сложноэфирных групп. В качестве объяснения наблюдаемого роста эфирного числа авторы работ предполагают возможные механизмы образования «новых» сложных эфиров при непосредственном участии либо кислот [186,187], либо гидропероксидов [182,188,189].

Результаты исследований указывают на наличие среди легких продуктов окисления МЭЖК веществ с «новыми» сложноэфирными группами меньшей или равной исходным соединениям молекулярной массой. Так, например, в работах [154,190–192] доказано, что сложные эфиры являются продуктами взаимодействия гидропероксидов и альдегидов или кетонов, образующихся непосредственно в реакционном объёме.

Также установлено образование лактонов при окислении кислородом МЭЖК и масел [193], насыщенных кислот [194], полимеров [195] и при метаболизме бактерий [196]. Авторами работ отмечается, что лактоны образуются в ходе внутримолекулярной этерификации гидроксикислот. Необходимо отметить, как известно, α - и β -лактоны крайне нестабильны и очень реакционноспособны. С другой стороны, γ - и δ -лактоны стабильны и обнаружены в больших количествах. Однако, в случае процессов окисления кислородом наличие лактонов установлено лишь среди лёгких продуктов, а их общее содержание не превышало 1 масс.% от массы сырья.

Возможные реакции образования сложных эфиров, обнаруженных в лёгкой фракции окисления МЭЖК и масел, приведены на Рисунке 20.

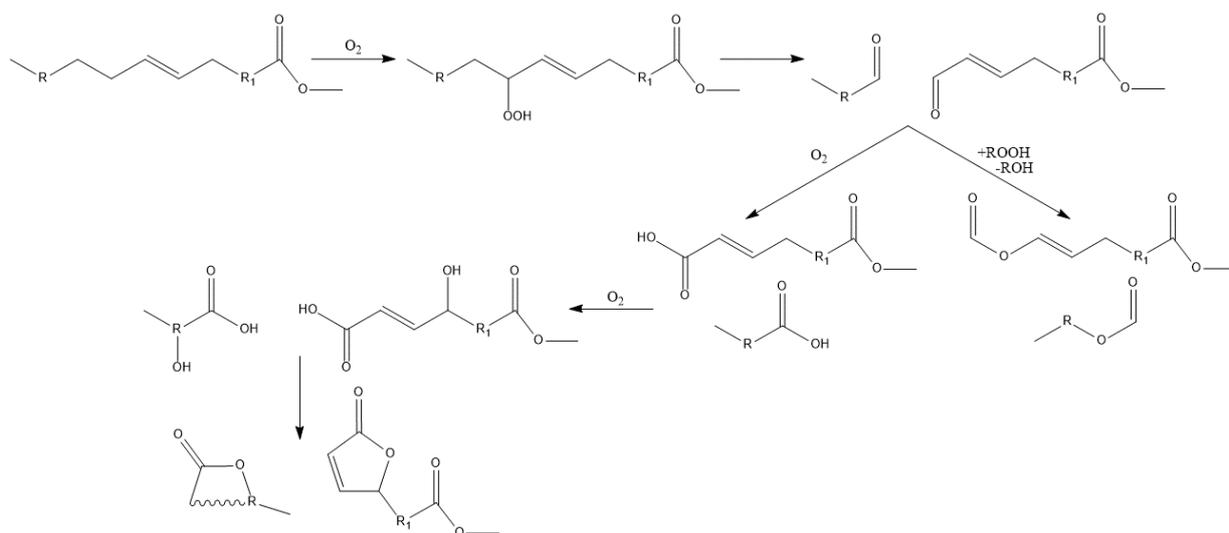


Рисунок 20 – Возможные реакции образования эфиров муравьиной кислоты и лактонов при окислении кислородом метиловых эфиров жирных кислот

Несмотря на хорошо изученное строение легколетучих веществ с новыми эфирными группами, результаты исследований лёгких фракций продуктов окисления МЭЖК не позволяют объяснить рост концентрации эфирных соединений в основной части реакционного объёма. В качестве обоснования наблюдаемого феномена роста эфирного числа Ball с сотр. [186] предполагают взаимодействие кислот и спиртов, которые являются типичными продуктами окисления ненасыщенных соединений. Проведенные авторами дополнительные исследования [197] подтверждают их гипотезу о возможности протекания реакции этерификации при условиях проводимого окисления.

Механизм образования кислот при окислении МЭЖК хорошо изучен и даёт представление о структуре образующихся веществ. С другой стороны, накопление спиртов в реакционной смеси является неоднозначным фактом. Как известно, в ходе радикального окисления ненасыщенных углеводородов спирты могут образовываться при восстановлении алкокси-радикала [198] или гидроперекисном эпоксирировании олефинов [199]. Однако по мнению авторов работы [176] с точки зрения механизма распада гидропероксидов, альдегиды являются наиболее ожидаемыми продуктами, чем спирты и углеводороды, т.к. для их образования не требуются дополнительного взаимодействия с радикалами $\cdot\text{OH}$ или $\cdot\text{H}$. В свою очередь, механизм, исключая образование спиртов при гидроперекисном эпоксирировании олефинов, был предложен в работе Lercker [159]. К тому же, в публикациях [183,200] отсутствуют однозначные доказательства накопления или присутствия спиртов в реакционной смеси, что подтверждается и рядом других авторов на примере процессов синтеза эпоксирированных МЭЖК [201,202] и циклических алкенов [203] как в основном объёме реакционной смеси, так и среди лёгких продуктов [154]. Таким образом, можно

сделать вывод, что взаимодействие кислот и спиртов, приводящее к образованию сложных эфиров при окислении МЭЖК, является неоднозначным.

Иные пути образования сложных эфиров с участием кислот рассмотрены в работах, посвящённых ацетоксилированию [187,204,205] и раскрытию кислотами оксиранового цикла как в молекулах МЭЖК [36], так и длинноцепочечных α -олефинов [206]. Далее, образующиеся таким путём сложные эфиры способны подвергаться дальнейшим превращениям – окислению до кислоты и диэфира и последовательному отщеплению молекулы кислоты [205,207].

Результаты исследований подтверждают возможность раскрытия оксиранового цикла низшими [208–210] и длинноцепочечными кислотами [211]. Однако, среди изученных литературных источников отсутствует исчерпывающая информация о протекании реакции раскрытия эпоксидов кислотами, образующимися непосредственно в реакционной смеси, в ходе жидкофазного окисления олефинов. Принимая во внимание наличие в реакционной смеси кислот и эпоксидов, логично предположить их взаимодействие с образованием сложных эфиров. Данная реакция протекает с параллельным эквимольным накоплением гидроксильных групп. В данном случае должно наблюдаться параллельное накопление эфирных и гидроксильных функциональных групп. Описанные выше пути образования сложных эфиров приведены на Рисунке 21.

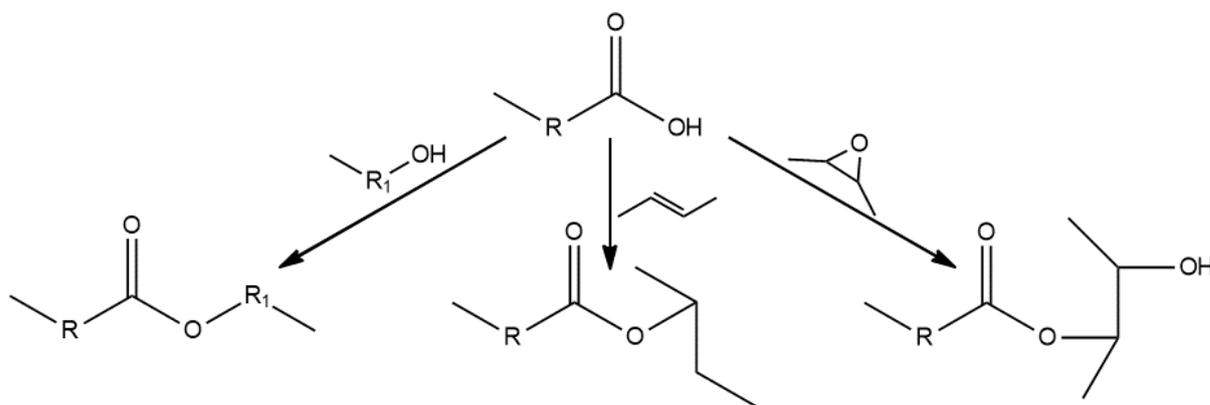


Рисунок 21 – Возможные реакции образование сложных эфиров с участием кислот при окислении кислородом метиловых эфиров жирных кислот

С другой стороны, авторы работ [189,200] утверждают, что в образовании сложных эфиров кислоты не принимают участие, т.к. накопление их существенного количества наблюдается лишь спустя длительное время процесса. К тому же, общая тенденция непрерывного их накопления свидетельствует об отсутствии интенсивного расходования кислот на дальнейшие превращения [182,186]. Если бы кислоты принимали непосредственное участие в образовании сложных эфиров, то на графиках наблюдался бы переход концентрации через максимум, аналогично гидропероксидам.

Альтернативные пути образования сложных эфиров в ходе окисления МЭЖК и углеводов предполагают непосредственное участие гидропероксидов при их взаимодействии с кислотами [175], с эпоксидами [182] или в ходе внутримолекулярной перегруппировки кето-гидропероксидов [189].

Механизм образования «новых» эфиров предложен в исследовании [182], реакция между эпоксидами и гидропероксидами приводит к образованию сложноэфирной группы. Этот факт согласуется с одновременным уменьшением концентрации гидропероксидов и возрастанием концентрации продуктов неидентифицируемых с помощью газо-жидкостной хроматографии, концентрация которых коррелирует со значением эфирного числа. В литературе [212] также встречается подтверждение тому факту, что при окислении жиров кетоны способны вступать во взаимодействие с надкислотами, которые образуются из альдегидов. Кроме того, авторами работы [213] доказано протекание подобной реакции при жидкофазном окислении различных органических соединений кислородом воздуха. Необходимо обратить внимание, что в исследуемой системе, взаимодействие протекает по радикальному механизму, в отличие от общепринятого ионного механизма, который имеет место в полярной среде.

Аналогично, Farmer [175] также рассматривает гидропероксиды в качестве интермедиата в реакции образования сложного эфира при его последовательном взаимодействии с двумя молекулами кислот. С другой стороны, результаты исследований Frankel [188] свидетельствуют о том, что выделенная фракция димеров гидропероксидов МЭЖК обладает таким же значением эфирного числа, что и исходные эфиры.

Согласно результатам исследования [189], сложные эфиры образуются на ряду с первичными продуктами окисления – гидропероксидами. Авторы относят их к ранним продуктам окисления и утверждают, что образование эфиров не связано с взаимодействием кислот со спиртами [200]. Предложенный механизм образования эфирных групп подразумевает под собой перегруппировку α -гидропероксикетона, что подтверждается наличием в реакционной смеси продукта восстановления – α -гидроксикетона [214]. Данное превращение является частным случаем внутримолекулярной реакции Байера-Виллигера. Однако, в более поздних работах не встречается информация о данном пути протекания перегруппировки подобных соединений. Основными продуктами реакции являются кетоны, кето-спирты, альдегиды, кислоты и их ангидриды [214]. Описанные выше пути образования сложных эфиров с участием гидропероксидов при окислении ненасыщенных соединений кислородом приведены на Рисунке 22.

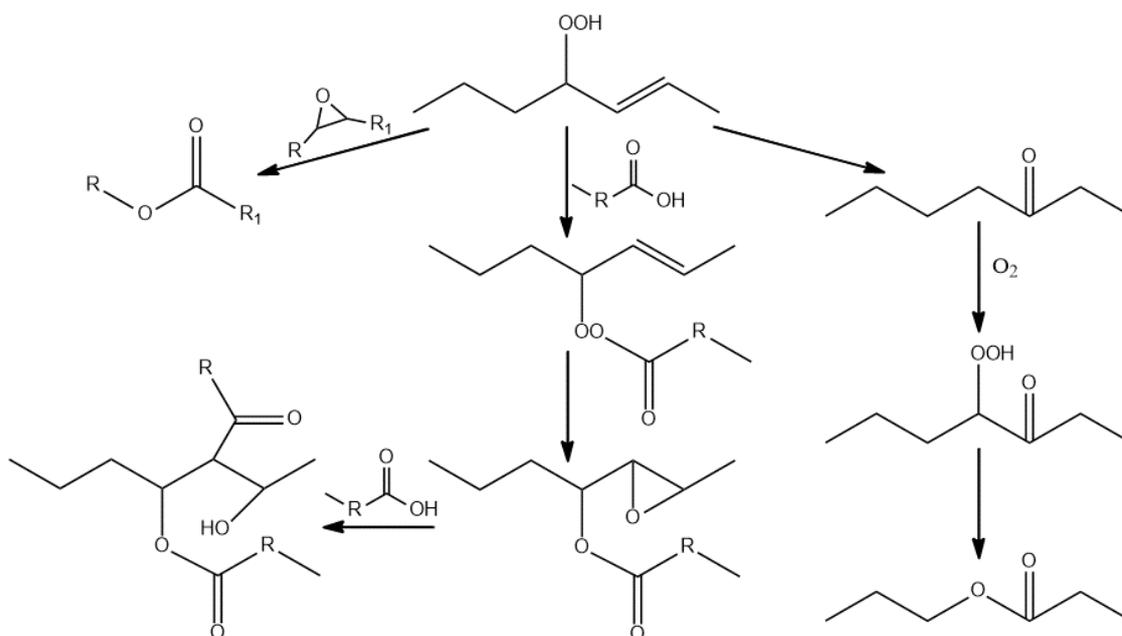


Рисунок 22 – Возможные реакции образование сложных эфиров с участием гидропероксидов при окислении кислородом метиловых эфиров жирных кислот

Необходимо обратить внимание, что в большинстве исследований анализ реакционной смеси для установления структуры образующихся сложных эфирво проводили без её предварительного разделения. Из-за этого весьма сложно однозначно установить принадлежность наблюдаемых сигналов к конкретному классу веществ, ввиду большого спектра соединений, для которых они характерны, и схожести их строения. Исходя из этого, логично сделать вывод, что для более детального изучения образующихся соединений требуется предварительное разделение реакционной смеси. При этом необходимо минимизировать спектр образующихся продуктов, что возможно достичь при проведении экспериментов с сырьём, содержащим в своём составе преимущественно мононенасыщенные сложные эфиры.

Спектральному анализу продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот посвящено множество научных публикаций. В основном, применяются методы ИК, ^1H - ^{13}C -ЯМР и МС. Весьма показательным методом анализа является ^{17}O -ЯМР ввиду того, что кислород является реагентом, и именно из-за образования новых кислородсодержащих соединений изменяется состав реакционной смеси. Однако, данный метод весьма дорогостоящий и используется крайне редко [215,216].

При проведении анализа реакционной смеси ряд исследователей отмечают схожие изменения на ИК-спектрах продуктов окисления МЭЖК [161,186,217–221], соевого масла [222], алканов [223–226], полидициклопентадиена [227], экзо-тетрагидродициклопентадиена [228], полимеров [195], дизельного топлива [229] и отложений, образующихся при сгорании топлива, [217,230] в областях, относящихся к карбонильной ($1710\text{-}1770\text{ см}^{-1}$) и гидроксильной

(3000-3600 cm^{-1}) группам. Однако, концентрации альдегидов и кислот, наличием которых чаще всего объясняются наблюдаемые изменения, в реакционной смеси весьма низкие. Необходимо отметить, что в ходе окисления не наблюдается наличие интенсивных сигналов в области 2800-2600 cm^{-1} , характерной для групп С-Н и С-О-Н альдегидов и кислот, соответственно. К тому же, под воздействием повышенных температур и непрерывной подачи воздуха они постоянно удаляются из реакционной смеси в условиях проведения процесса в барботажной колонне [154]. Следовательно, логично предположить наличие иных веществ, обладающих группой С=О, при этом постоянно накапливающихся по ходу окисления. Однако весьма сложно однозначно идентифицировать принадлежность сигналов к конкретному классу веществ, ввиду большого спектра соединений, для которых они характерны.

Помимо титриметрических методов об увеличении количества сложноэфирных групп свидетельствуют и результаты спектрального анализа [181–183,200]. Так, например, в ходе окисления МЭЖК оливкового масла [181] наблюдается увеличение интенсивности пиков в областях 1740 и 1245-1170 cm^{-1} , что подтверждает предположение, что именно накопление «новых» сложноэфирных функциональных групп являются основной причиной наблюдаемых изменений в рассматриваемых областях ИК-спектров. Помимо этого, в ходе анализа данных ИК-спектроскопии отмечается отсутствие изменения сигнала при 1435 cm^{-1} . Интенсивность пика меняется незначительно по сравнению сигналами в областях 1740 и 1245-1170 cm^{-1} , что говорит об образовании сложных эфиров со спиртовым углеводородным хвостом, отличным от метилового.

Согласно результатам исследований [231] сигнал в области 1435 cm^{-1} является характерным исключительно для метиловых эфиров. Для этилового эфира отличительным является пик при 1035 cm^{-1} . При сравнении ИК-спектров сложных эфиров ЖК (Рисунок 23) установлено смещение положения эфирного пика в сторону меньших значений частоты с ростом длины алкильной спиртовой цепи [232,233], в то время, как увеличение количества атомов углерода в кислоте приводит лишь к незначительному смещению сигнала [234].

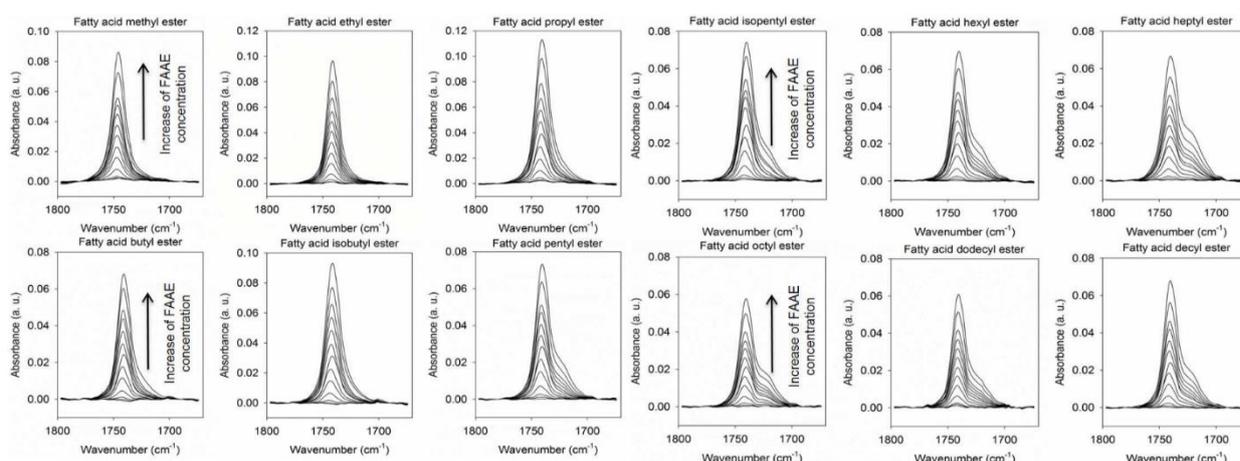


Рисунок 23 – Область 1800-1600 cm^{-1} ИК-спектров эфиров жирных кислот [232]

Также необходимо принять во внимание, что для сложных эфиров спиртов C_{5+} (пентанол и выше) наблюдается уширение пика $C=O$ у основания. В совокупности эти два факта косвенно указывают на образование в ходе окисления МЭЖК сложных эфиров со спиртовым углеводородным хвостом C_{5+} [181].

В свою очередь, в работах [183,186,197,200,222] предполагается образование сложных эфиров из-за протекания взаимодействия кислот со спиртами. На приведённых ^{13}C -ЯМР спектрах (Рисунок 24) присутствуют два сигнала в области 174-173 ppm, относящиеся к $C=O$ группам исходных сложных эфиров и образовавшихся в ходе окисления. Также наблюдается наличие сигнала в области 64.5 ± 0.5 ppm, относящегося, по мнению авторов, к α -углероду в спиртовом хвосте «нового» сложного эфира.

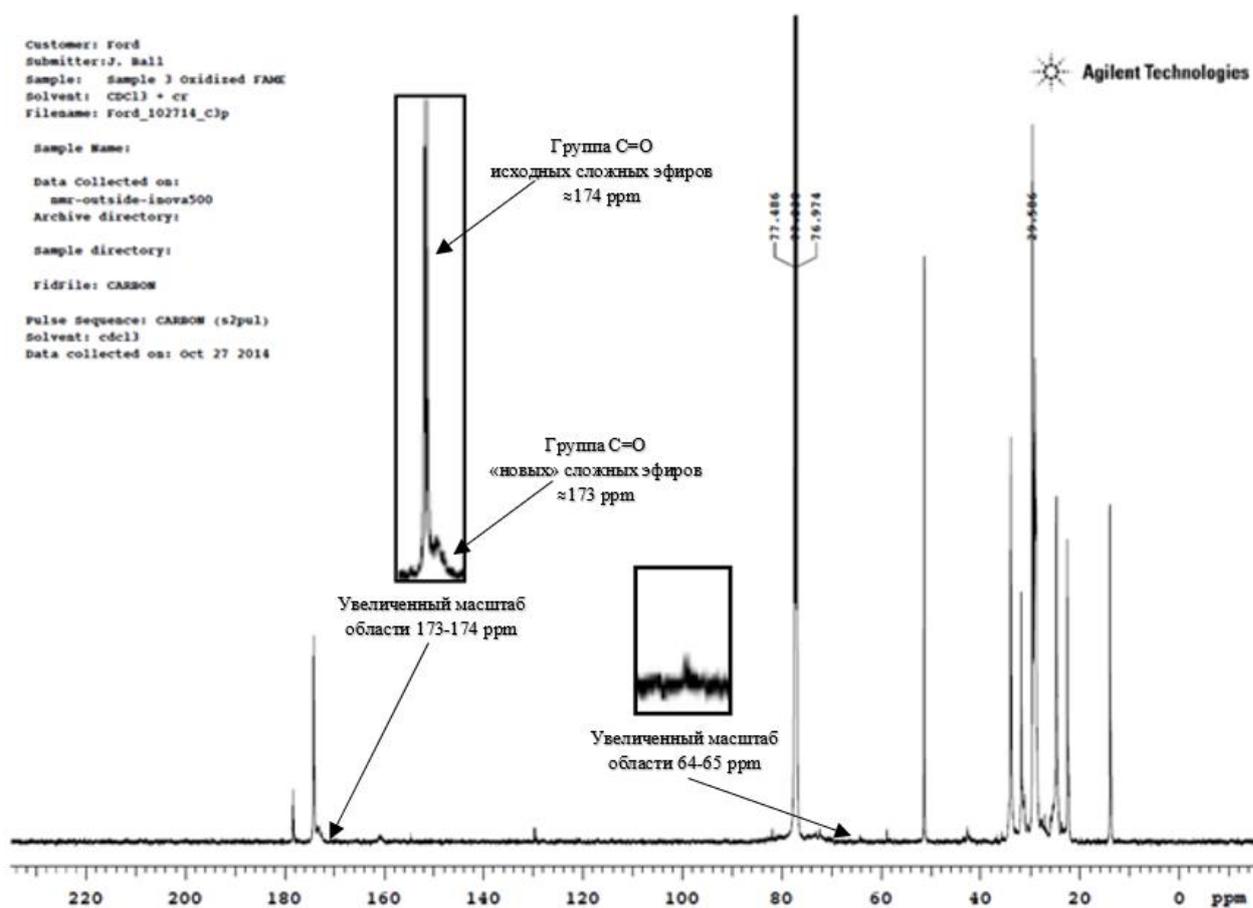


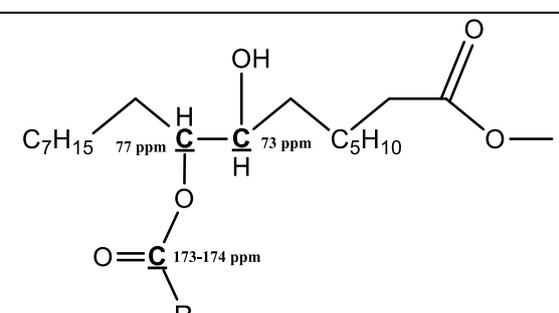
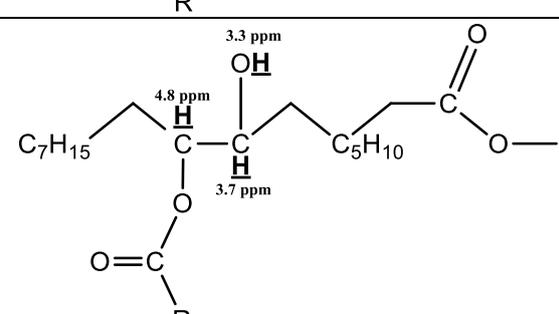
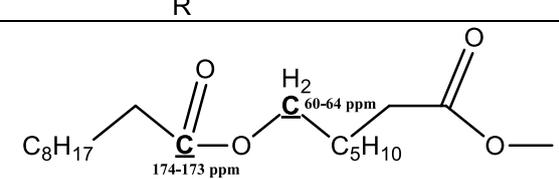
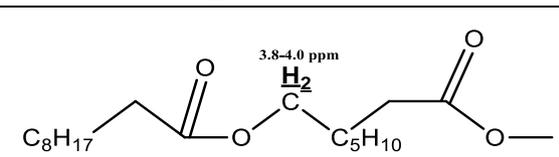
Рисунок 24 – ^{13}C -ЯМР спектр окисленного биодизеля [186]

Поскольку подтверждение наличия интермедиатов является весьма важным этапом доказательства пути протекания реакции, необходимо установить наличие спиртов в продуктах окисления МЭЖК и масел. Так, в работах, посвящённых окислению соевого и оливкового масел [215,235], наблюдали возникновение новых сигналов на 1H -ЯМР спектрах при 3.61 и 3.71 ppm. Авторы публикаций полагают, что первый пик относится к первичным спиртам ($-CH_2OH$), образующихся в ходе окисления, второй – к глицерину. С другой стороны, Patrikios I. связывает аналогичные результаты с образованием ($-CH-O-CH-$) сшитых

олигомерных молекул, которые представляют собой простые эфиры [177]. Необходимо обратить внимание, что идентификация гидроксильной группа спиртов и карбоксильной в составе кислот зачастую затруднена, либо они не наблюдаются на ^1H -ЯМР спектрах из-за расширения пиков и их смещения, которые могут быть связаны с обменом протонов между различными группами ($-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$) из-за межмолекулярной ассоциации молекул растворенного вещества, особенно в органических растворителях с низкой полярностью и диэлектрической постоянной [236].

Ниже в Таблицах 5 и 6, на примере метилолеата, приведены характерные сигналы ЯМР-спектров на основании данных литературных источников для анализа сложных эфиров и их прекурсоров, образующихся в ходе окисления МЭЖК.

Таблица 5 – Характерные сигналы ЯМР-спектров сложных эфиров

Путь образования	Метод анализа	Вещество и характерные сигналы	Источник
Раскрытие эпоксидов кислотами	^{13}C -ЯМР		[208–211]
	^1H -ЯМР		
Реакция Байера-Виллигера	^{13}C -ЯМР		[182,188,189,237]
	^1H -ЯМР		

Продолжение Таблицы 5

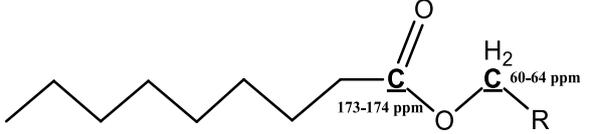
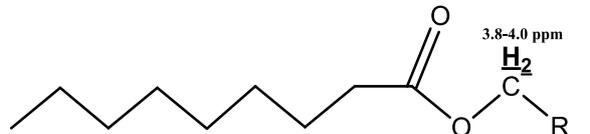
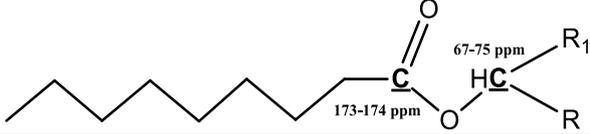
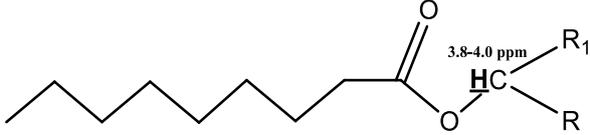
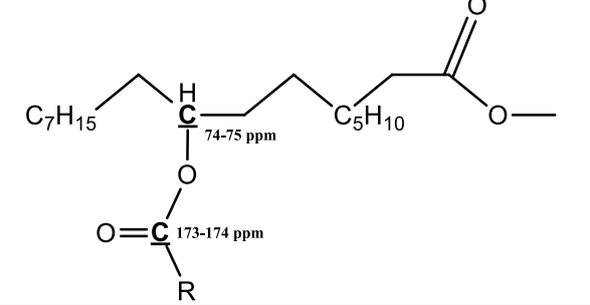
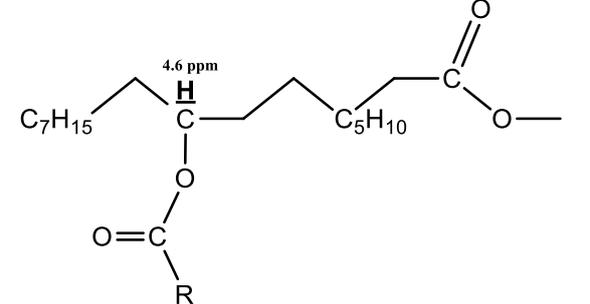
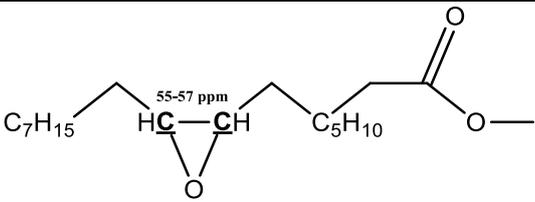
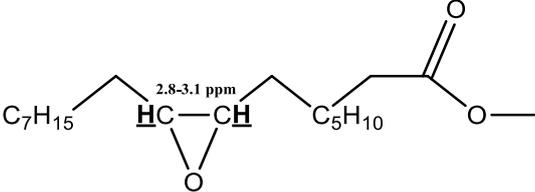
Этерификация первичных спиртов и кислот	^{13}C -ЯМР		[237–239]
	^1H -ЯМР		
Этерификация вторичных спиртов и кислот	^{13}C -ЯМР		[237]
	^1H -ЯМР		
Ацетоксилирование двойной связи	^{13}C -ЯМР		[187,204,205,207]
	^1H -ЯМР		

Таблица 6 – Характерные сигналы ЯМР-спектров прекурсоров образующихся сложных эфиров

Метод анализа	Вещество и характерные сигналы	Источник
^{13}C -ЯМР		[240,241]
^1H -ЯМР		

Продолжение Таблицы 6

^{13}C -ЯМР		[187,242–244]
^1H -ЯМР		
^{13}C -ЯМР		[222,235,244]
^1H -ЯМР		
^{13}C -ЯМР		[245–248]
^1H -ЯМР		
^{13}C -ЯМР		[248–250]
^1H -ЯМР		
^{13}C -ЯМР		[248,251,252]
^1H -ЯМР		

1.3. Выводы и цели

В ходе проведённого литературного обзора установили, что растительные масла, ЖК и МЭЖК представляют собой перспективное сырьё для органического синтеза. Их производные нашли широкое применение в различных сферах промышленности. Однако, наиболее перспективным с точки зрения дальнейшего развития и изучения является процесс окислительной модификации ненасыщенных ЖК и их эфиров кислородом, который позволяет получать обширный спектр продуктов, не требует применения токсичных, взрывоопасных и дорогостоящих реагентов.

Несмотря на большое количество научных работ, посвящённых изучению данного процесса, требуются дальнейшие исследования состава образующихся продуктов в ходе аэробного окисления. По большей части это связано с тем, что в большинстве литературных источников, посвящённых изучению продуктов и процесса окисления МЭЖК в целом, анализ реакционной смеси проводили без её предварительного разделения. Из-за этого весьма сложно однозначно установить принадлежность наблюдаемых сигналов к конкретному классу веществ, ввиду большого спектра соединений, для которых они характерны, и схожести их строения. Исходя из этого логично сделать вывод, что для более детального изучения образующихся соединений требуется предварительное разделение реакционной смеси. При этом необходимо минимизировать спектр образующихся продуктов, что возможно достичь при проведении экспериментов с сырьём, содержащим в своём составе преимущественно эфиры мононенасыщенных жирных кислот.

Среди широкого спектра образующихся продуктов особенно заметно накопление «новых» сложных эфиров и гидропероксидов, которые в сумме составляют большую часть продуктов, при этом образование «новых» сложных эфиров, по всей видимости, связано с последовательными превращениями гидропероксидов. С одной стороны, в литературных источниках не приведено исчерпывающей информации касательно пути образования сложноэфирных групп в ходе окисления МЭЖК. С другой стороны, гидропероксиды, в целом, представляют собой перспективные продукты органического синтеза, применение которых возможно в топливной сфере промышленности в качестве промотора воспламенения дизельного топлива. В связи с вышесказанным для дальнейших исследований в рамках данной диссертационной работы были выдвинуты следующие цели:

- изучить состав продуктов расщепления жирнокислотных цепей МЭЖК;
- провести разделение многокомпонентной смеси продуктов окисления МЭЖК с помощью колоночной хроматографии;
- проанализировать и установить структуру соединений, обладающих «новыми» сложноэфирными группами;

- изучить влияние добавки на основе продуктов окисления МЭЖК на эффективность работы дизельного двигателя;
- установить особенности процесса синтеза гидропероксидов МЭЖК как некаталитически, так и в присутствии N-гидроксифталимида;
- исследовать разложение гидропероксидов МЭЖК и рассчитать константы скорости процесса;
- изучить влияние факторов, влияющих на стабильность гидропероксидов МЭЖК.

Глава 2. Характеристики исходных веществ и методики исследования

2.1. Характеристики исходных веществ

В ходе проведённых исследований использовали смеси МЭЖК рафинированных пищевых растительных масел: высокоолеинового подсолнечного, оливкового, подсолнечного и рапсового. Синтез МЭЖК проводили путем переэтерификации масел с метанолом при щелочном катализе КОН [253]. Сырец МЭЖК подвергали дополнительной очистки с помощью молекулярной дистилляции. Массовое соотношение компонентов исходных смесей МЭЖК представлены в Таблице 7.

Таблица 7 – Составы исходных смесей МЭЖК

МЭЖК растительного масла	Содержание компонента, масс.%					
	C _{16/0}	C _{16/1}	C _{18/0+1}	C _{18/2}	C _{18/3}	C _{20/0}
Высокоолеиновое подсолнечное	3,8	0,0	93,9	2,3	0,0	0,0
Оливковое	11,9	1,0	78,2	7,3	0,8	0,8
Рапсовое	4,1	0,0	66,4	27,5	0,0	2,0
Подсолнечное	6,8	0,0	25,5	67,7	0,0	0,0

- Метилвый эфир пальмитиновой кислоты (C₁₅H₃₁COOCH₃ / C_{16/0}), M = 270,45 г/моль, T_{плавл} = 31 °С, T_{кип} (131,3 кПа) = 332,1 °С, ρ(25 °С) = 0,865 кг/м³;
- Метилвый эфир пальмитолеиновой кислоты (C₁₅H₂₉COOCH₃ / C_{16/1}), M = 268,45 г/моль, T_{плавл} = -0,5 °С, T_{кип} (131,3 кПа) = 331,0 °С, ρ(25 °С) = 0,875 кг/м³;
- Метилвый эфир стеариновой кислоты (C₁₇H₃₅COOCH₃ / C_{18/0}), M = 298,50 г/моль, T_{плавл} = 40,0 °С, T_{кип} (131,3 кПа) = 355,5 °С, ρ(25 °С) = 0,864 кг/м³;
- Метилвый эфир олеиновой кислоты (C₁₇H₃₃COOCH₃ / C_{18/1}), M = 296,49 г/моль, T_{плавл} = -19,9 °С, T_{кип} (131,3 кПа) = 351,4 °С, ρ(25 °С) = 0,874 кг/м³;
- Метилвый эфир линолевой кислоты (C₁₇H₃₁COOCH₃ / C_{18/2}), M = 294,48 г/моль, T_{плавл} = -35,0 °С, T_{кип} (131,3 кПа) = 373,3 °С, ρ(25 °С) = 0,885 кг/м³;
- Метилвый эфир линоленовой кислоты (C₁₇H₂₉COOCH₃ / C_{18/3}), M = 292,46 г/моль, T_{плавл} = -57 °С, T_{кип} (131,3 кПа) = 364,4 °С, ρ(25 °С) = 0,896 кг/м³;
- Метилвый эфир арахидиновой кислоты (C₁₉H₃₉COOCH₃ / C_{20/0}), M = 326,53 г/моль, T_{плавл} = 75,5 °С, T_{кип} (131,3 кПа) = 328 °С, ρ(25 °С) = 0,824 кг/м³;

Также применялись следующие реактивы: метанол (ХЧ, ООО ТД «ХИММЕД»), КОН (ХЧ, ООО ТД «ХИММЕД»), пропанол-2 (ХЧ, ООО ТД «ХИММЕД»), спирт этиловый (96,0 об%, ООО «ТехноХимЭкспорт»), Na₂S₂O₃ (ЧДА, ООО ТД «ХИММЕД»), HCl (ХЧ, ООО ТД «ХИММЕД»), NaHCO₃ (ч.д.а., ООО ТД «ХИММЕД»), уксусная кислота ледяная (ХЧ, ООО

ТД «ХИММЕД»), KI (ХЧ, ООО ТД «ХИММЕД»), силикагель (60Å, 200-400 mesh, ОСЧ, SIGMA-ALDRICH), анионит АВ-17-8 ЧС (1 сорт, ООО «Азот»), пара-толуолсульфокислота (ХЧ, ООО ТД «ХИММЕД»), ацетат натрия (ХЧ, ООО ТД «ХИММЕД»), толуол (ЧДА, ООО ТД «ХИММЕД»), н-бутанол (ЧДА, ООО ТД «ХИММЕД»), гексан (≥ 99 масс.%, ООО ТД «ХИММЕД»), 2-этилгексилнитрат марки Kerobrizol EHN (≥ 99 масс.%, BASF), N-гидроксифталимид (≥ 98 масс.%, Alfa Aesar).

2.2. Синтез МЭЖК растительных масел

Исходные метиловые эфиры жирных кислот получали путем переэтерификации глицериновых эфиров растительных масел с метанолом при щелочном катализе KOH в массовом соотношении 100/10/1 соответственно при 40–50°C в течение 3 ч. После окончания реакции смесь разделяли в делительной воронке 1 сутки. Нижний глицериновый слой сливали, а верхний, содержащий метиловые эфиры жирных кислот, очищали с помощью молекулярной дистилляции KDL 1 BASIC VERSION 2007 (UIC GmbH) при 170°C и 20 Па.

2.3. Методика аэробного окисления МЭЖК растительных масел

Окисление МЭЖК растительных масел проводили в стеклянной барботажной колонне, куда снизу подавали воздух и барботировали через реакционную массу. Реактор был снабжён обратным холодильником, температура поддерживалась с помощью термообмотки, которая подключалась к контрольно-измерительному прибору. Контроль температуры осуществлялся термопарой. На линии отвода газа установлена ледяная ловушка для конденсации и сбора легколетучих веществ, образующихся в ходе окисления. Схема реакторной установки приведена на Рисунке 25.

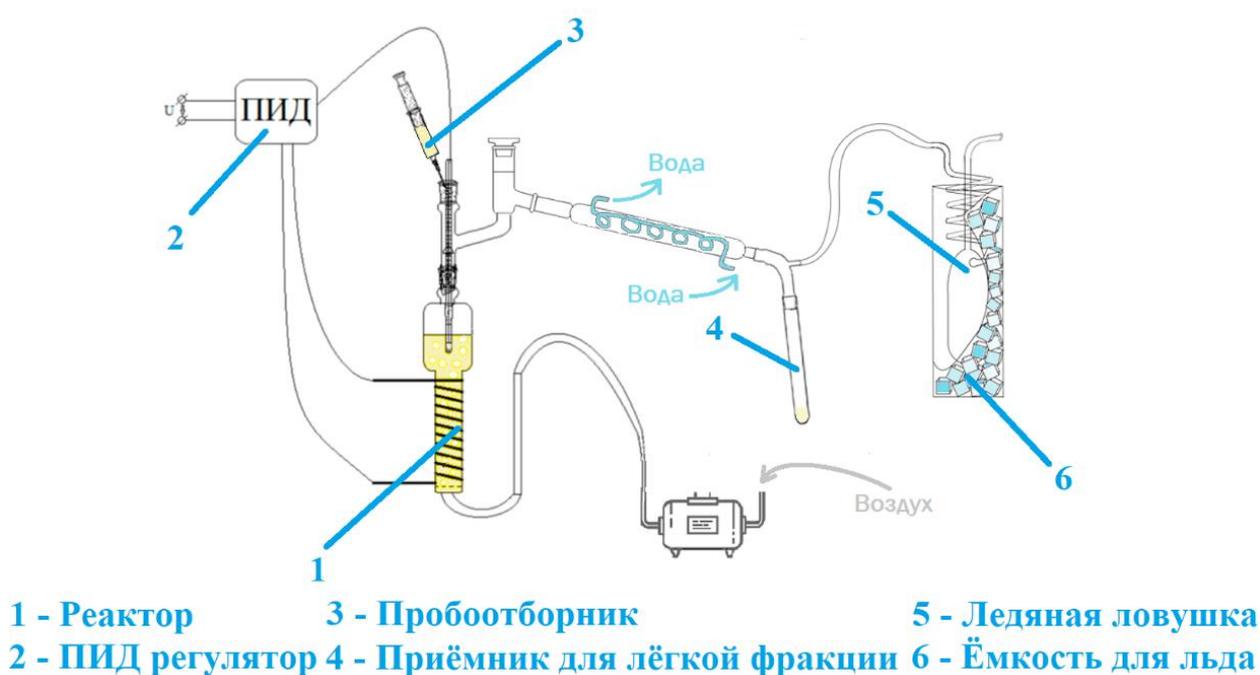


Рисунок 25 – Схема установки окисления метиловых эфиров жирных кислот

Условия проведения экспериментов:

- масса исходной смеси – 50-150 г;
- объёмная скорость подачи воздуха – 25 мл/с;
- температура – 55-130°C;

С необходимой периодичностью производили отбор проб для анализа реакционной смеси. В зависимости от целей эксперимента на линии отходящего воздуха дополнительно устанавливали ледяную ловушку для улавливания легколетучих компонентов из газового потока.

2.4. Методика этерификации солей органических кислот

С целью идентификации кислот, сконцентрированных в лёгкой фракции продуктов окисления МЭЖК, проводили этерификацию солей, полученных при нейтрализации водной фазы. На первом этапе, водные фазы нейтрализовали в стакане с мешалкой при медленном добавлении насыщенного раствора гидрокарбоната натрия до прекращения образования газа. После окончания реакции соли просушивали, определяли массу сухого остатка и помещали в реактор с мешалкой, оснащённый водным конденсатором и насадкой Дина-Старка – Рисунок 26.

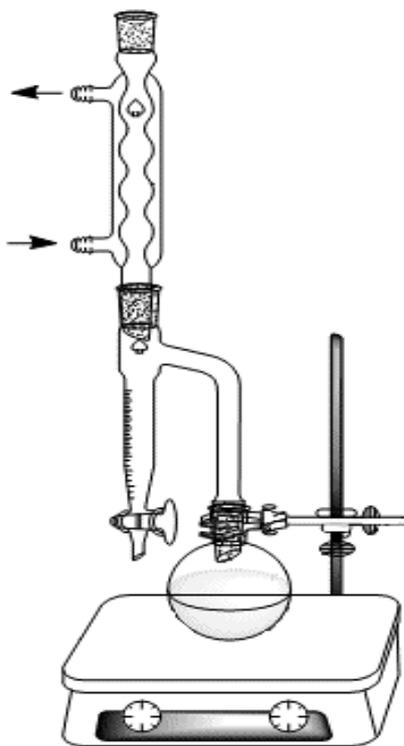


Рисунок 26 – Схема установки этерификации солей органических кислот

Также в реактор загружали метанол и пара-толуолсульфоокислоту в соотношении 25/2 мол. к количеству исходных солей из расчёта на формиат натрия. Реакцию проводили в течение 3

часов при температуре кипения метанола – 65-67°C. После окончания эксперимента отбирали пробы кубового остатка и конденсата, собранного в насадке Дина-Старка.

2.5. Тонкослойная хроматография

Тонкослойную хроматографию (ТСХ) проводили на аппарате с кварцевыми стержнями и пламенно-ионизационным детектором Iatroscan MK6 TLC-FID. Аппарат включает в себя держатель для кварцевых стержней, горелку в водородно-воздушном пламени, сканирующую кварцевый стержень с заданной скоростью в течение 30 или 60 секунд, ионизационный детектор с усилителем сигнала и устройство оцифровывания сигнала. На кварцевые стержни толщиной $1\pm 0,5$ мм нанесён слой силикагеля, SES GmbH Analysesysteme, Германия.

Также тонкослойную хроматографию проводили с применением алюминиевых пластин 10x10 см, Sorbfil, покрытых силикагелем 60. На линию старта капилляром помещали образцы проб, пластину помещали в стеклянный стакан с заранее приготовленным элюентом, так, чтобы уровень жидкости элюента был ниже линии старта. По окончании эксперимента пластины просушивали и проявляли в свете УФ-лампы (ФДБ-7-9-001 «АЛЬФА»).

2.6. Колоночная хроматография с силикагелем

Колоночную хроматографию проводили в стеклянной колонке диаметром 20 мм и высотой 300 мм. Колонку закрепляли штативом. На дно колонки (перед сужением) помещалась вата. Мелкодисперсный силикагель смачивали элюентом и в виде дисперсии заливали в колонку. Заполнение колонки именно таким способом обеспечивало равномерное распределение адсорбента, его полную смачиваемость и отсутствие воздушных полостей в адсорбционном слое.

После заполнения адсорбционной колонки в неё помещали образец для разделения (0,25-0,35 г), который предварительно тщательно перемешивали с малой порцией чистого силикагеля. Дальнейшее разделение проводили при постоянном восполнении столба жидкости элюента над адсорбционным слоем для поддержания скорости элюирования. При необходимости состав элюента изменяли, варьируя долю одного из компонентов.

После прохождения адсорбционного слоя элюент с образцами разделяемой смеси собирали в пробирки объёмом 15-25 мл, отгоняли элюент на ротационном испарителе (RV 10 control V-C auto, ИКА). Оставшиеся органические образцы взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0002 г, собирали в виалы и анализировали различными физико-химическими методами.

2.7. Нейтрализация кислот реакционной смеси анионообменной смолой

Для нейтрализации кислот в реакционной смеси её пропускали через стеклянную колонку диаметром 20 мм и высотой 300 мм, заполненную анионитом АВ-17-8 ЧС. Предварительно анионит вымачивали в дистиллированной воде, помещали в колонку и

промывали 100 мл 10 масс.% водного раствора щёлочи, после – дистиллированной водой до нейтральной окраски лакмусовой бумажки. Содержание кислот в реакционной смеси до и после пропускания через колонку контролировали посредством потенциометрического кислотно-основного титрования.

2.8. Методики анализа реакционной смеси

2.8.1. Газовая хроматография

Анализ сложных эфиров кислот, содержащихся в водных фазах лёгких фракций, собранных в ледяную ловушку в ходе окисления МЭЖК, проводили в соответствии с методикой ГОСТ 30536-2013 [254].

2.8.2. Газожидкостная хроматография

Разделение и анализ части смеси продуктов окисления МЭЖК проводили на приборе для газо-жидкостной хроматографии «Кристалл 4000 Люкс» с 30м капиллярной колонкой DB-23. Условия анализа:

- газ-носитель – N₂, поддув – 90 мл/мин, сброс – 20 мл/мин;
- H₂ – 65 мл/мин;
- воздух – 400 мл/мин;
- T_{детектора} – 250°C;
- T_{испарителя} – 275°C;
- T_{колонки, начальная} – 140°C;
- ΔT = 5°/мин;
- T_{колонки, конечная} – 220°C;
- время анализа – 40 минут;
- V_{пробы} – 0,1 мкл.

2.8.3. Определение концентрации кислот потенциометрическим титрованием

Кислотное число (КЧ) определяли в соответствии со стандартной методикой ISO 660:2020 методом кислотно-основного титрования образцов 0.2 М водным раствором КОН с применением автоматического потенциометрического титратора Аквилон АТП-02 (АО «Аквилон») при тщательном перемешивании магнитной мешалкой Для регистрации кривой титрования и точки эквивалентности использовали программное обеспечение Titrate 39 5 0 Base.

2.8.4. Определение содержания сложных эфиров

Содержание эфирных групп определяли в соответствии с методикой ISO 709:2001 кислотно-основным титрованием 0.2 М раствором HCl избытка КОН после гидролиза образца 0.1 М раствором КОН в этиловом спирте с применением автоматического потенциометрического титратора при тщательном перемешивании магнитной мешалкой.

2.8.5. Йодометрическое определение содержания двойных связей

Концентрацию двойных связей определяли в соответствии с методикой ISO 3961:2018 титрованием стандартным водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ выделившегося йода до исчезновения окраски.

2.8.6. Йодометрическое определение содержания органических пероксидов

Концентрацию пероксидов измеряли в соответствии со стандартной методикой ISO 3960:2017 титрованием стандартным водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ выделившегося йода до исчезновения окраски.

2.8.7. ИК-спектроскопия

Измерения ИК-спектров выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Регистрацию спектров осуществляли с помощью ИК Фурье спектрометра Nicolet 380. Основные технические характеристики: спектральный диапазон на пропускание: 400 – 4000 см^{-1} ; спектральный диапазон на приставке НПВО: 650 – 4000 см^{-1} ; спектральное разрешение: 1 см^{-1} ; пределы допускаемой абсолютной погрешности шкалы волновых чисел: $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$; отношение сигнал/шум не менее 1500.

2.8.8. ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопия

Спектры регистрировали на приборе Bruker AVANCE III 400 при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ фирмы Bruker. В качестве растворителей для анализа использовали CDCl_3 (> 99,9 масс.%) или DMCO-d_6 (> 99,8 масс.%) и ампулы с $d_{\text{вн}} = 5 \text{ мм}$, $l = 178 \text{ мм}$.

2.8.9. Высокоэффективная жидкостная хроматография-масс-спектрометрия

Разделение продуктов окисления МЭЖК проводили на колонке Cosmosil Packed Column 5 C18-MS-II 4.6ID x 75 mm. Подвижная фаза А – 0,001 моль/ дм^3 раствор уксусной кислоты и 0,005 моль/ дм^3 ацетата аммония в деионизированной воде; подвижная фаза Б – ацетонитрил.

	Время, мин	Компонент А, %	Компонент Б, %
Градиент	0,01	80	20
	1,00	80	20
	10,00	5	95
	20,00	5	95
	20,50	80	20
	25,00	80	20

Скорость потока подвижной фазы составила 0,4 мл/мин, температура термостата – 25°C. Метод ионизации: ESI (электроспрей) + APCI (химическая ионизация при атмосферном

давлении), в ходе анализа регистрировали положительные и отрицательные ионы. Концентрация анализируемого образца – 1 мг/ мл.

2.8.10. Методика испытания работы дизельного двигателя

Оценку влияния экспериментальных промотирующих добавок проводили на установке, приведённой на Рисунке 27. Параметры двигателя Д-245.12С приведены в Таблице 8.

Таблица 8 – Спецификация дизельного двигателя

Производитель	Минский моторный завод
Номинальная мощность, кВт	80±2
Система охлаждения	Жидкостная
Система впуска	Турбонаддув
Модель двигателя	Д-245.12С
Ход поршня, мм	125
Рабочий объем всех цилиндров, л	4,75
Количество цилиндров	4
Способ смесеобразования	Непосредственный впрыск топлива
Степень сжатия	15,1
Количество форсунок	4



Рисунок 27 – Экспериментальная установка:

1 – двигатель; 2 – система подачи топлива; 3 – динамометрическая машина

В качестве нагрузочного устройства использовали динамометр постоянного тока (тип IDS932N) с весовым устройством (тип ZDY) для определения величины крутящего момента. Для изменения режимов работы нагрузочного устройства служил умформер (тип MEZ

VSETIN), обеспечивающий электрическим питанием или рассеивающей в сеть электроэнергией.

Дымность отработавших газов при работе двигателя на топливных композициях измерялась дымомером «Инфракар Д-1.01».

Условия экспериментов:

- условия внешней скоростной характеристики;
- минимальная частота вращения коленчатого вала – 1000 мин⁻¹;
- максимальная частота вращения коленчатого вала – 2400 мин⁻¹.

2.8.11. Микромолекулярная дистилляция

Выделение гидропероксидов МЭЖК из реакционной смеси проводили с помощью микромолекулярной дистилляции в приборе Гульда методом холодного пальца (Рисунок 28) при 140-150°C и 0,5-0,1 мбар. Образец массой порядка 2 г загружали в кубовую часть (1), которую погружали в масляную баню (2), предварительно разогретую до требуемой температуры. Испарившиеся вещества, в основном непрореагировавшие МЭЖК, конденсировались на «холодном пальце» (3) и скапливались у кольцевого выступа (4), откуда стекал в приёмник дистиллята (5). По окончании разделения кубовый остаток охлаждали сначала в тёплой, потом в холодной воде для того, чтобы избежать разложения гидропероксидов.

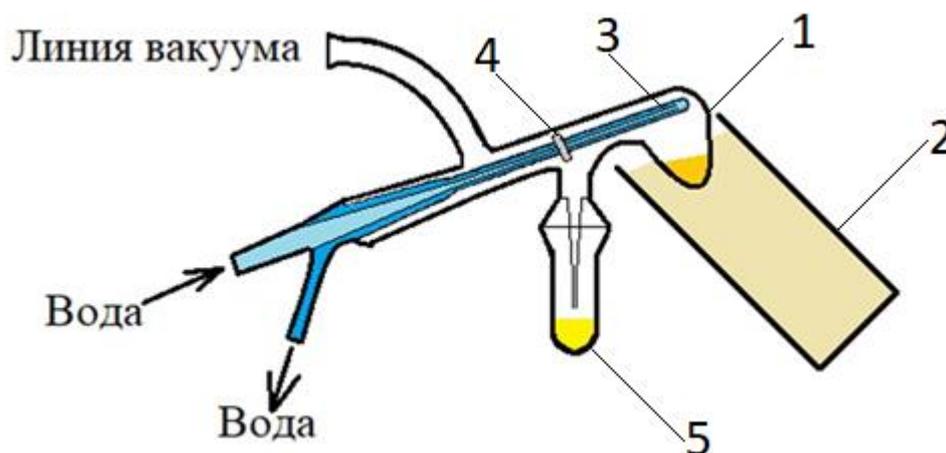


Рисунок 28 – Прибор Гульда:

- 1 – кубовая часть; 2 – масляная/ водяная баня; 3 – «холодный палец»; 4 – кольцевой выступ;
5 – сборник дистиллята

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1. Исследование закономерностей, механизма образования и структуры продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха

Процесс аэробного окисления ЖК и их эфиров может быть подразделён на первичные процессы, в ходе которых образуются первичные продукты окисления, такие как пероксидные соединения, и вторичные процессы, протекание которых обусловлено дальнейшими последовательно-параллельными превращениями первичных продуктов (Рисунок 16). В связи с этим, на первом этапе проведённых исследований изучали закономерности образования и расходования пероксидных соединений, большую часть которых составляют гидропероксиды.

3.1.1. Закономерности образования гидропероксидов МЭЖК

Гидропероксиды представляют собой ценные продукты органического синтеза. Основным путём их промышленного получения является окисление углеводов воздухом или техническим кислородом. В зависимости от применяемого газа-окислителя варьируются параметры работы реакторного блока и схема обвязки оборудования.

Как известно, в ходе окисления любого органического сырья изменение концентрации гидропероксидов характеризуется наличием максимума, что обусловлено схемой протекающих последовательно-параллельных реакций. Основная задача при выборе условий синтеза – подобрать необходимые параметры, при которых минимизируются дальнейшие превращения гидропероксидов, а их концентрация в реакционной смеси достигает максимума.

С целью изучения возможности накопления больших количеств гидропероксидов в смеси продуктов проводили серию экспериментов с варьированием температуры окисления МЭЖК подсолнечного масла. Результаты приведены на Рисунке 29.

Для проведённых экспериментов в соответствии с формулами 2 и 3 рассчитывали селективность образования и выход гидропероксидов, конверсию исходного сырья вычисляли, исходя из величины йодного числа в начальной смеси и в момент достижения максимальной концентрации гидропероксидов с учётом их содержания (формула 1). Важно отметить, в ходе проведённых расчётов учитывали тот факт, что при образовании гидропероксидов двойные связи не расходуются. Графики зависимости конверсии, селективности и выхода приведены на Рисунке 30.

$$\text{Конверсия} = \frac{>=<_0 - >=< + \text{ROOH}}{>=<_0} \quad (1)$$

$$\text{Селективность} = \frac{\text{ROOH}}{>=<_0 - >=< + \text{ROOH}} \quad (2)$$

$$\text{Выход} = \Phi \cdot X, \text{ где} \quad (3)$$

ROOH – концентрация гидропероксидов, моль/ 100 г; $\geq \leq_0$ – начальная концентрация двойных связей, моль/ 100 г; $\geq \leq$ – концентрация двойных связей в момент достижения максимальной концентрации гидропероксидов, моль/ 100 г.

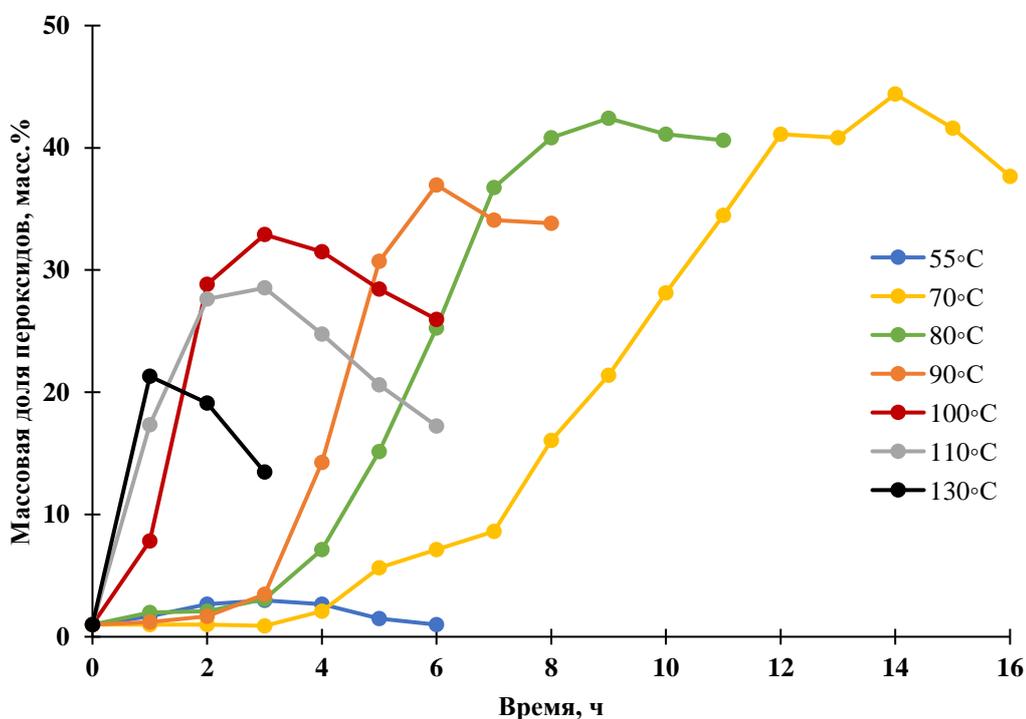


Рисунок 29 – Графики изменения концентраций гидропероксидов в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла при варьировании температуры и подаче воздуха 25 мл/с

Приведённые на Рисунке 29 данные свидетельствуют о накоплении максимального количества гидропероксидов в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла при 70°C. По всей видимости, необходимость ведения процесса столь длительное время связано с наличием индукционного периода, который обусловлен присутствием в смесях исходного сырья природных антиоксидантов [165,255–257].

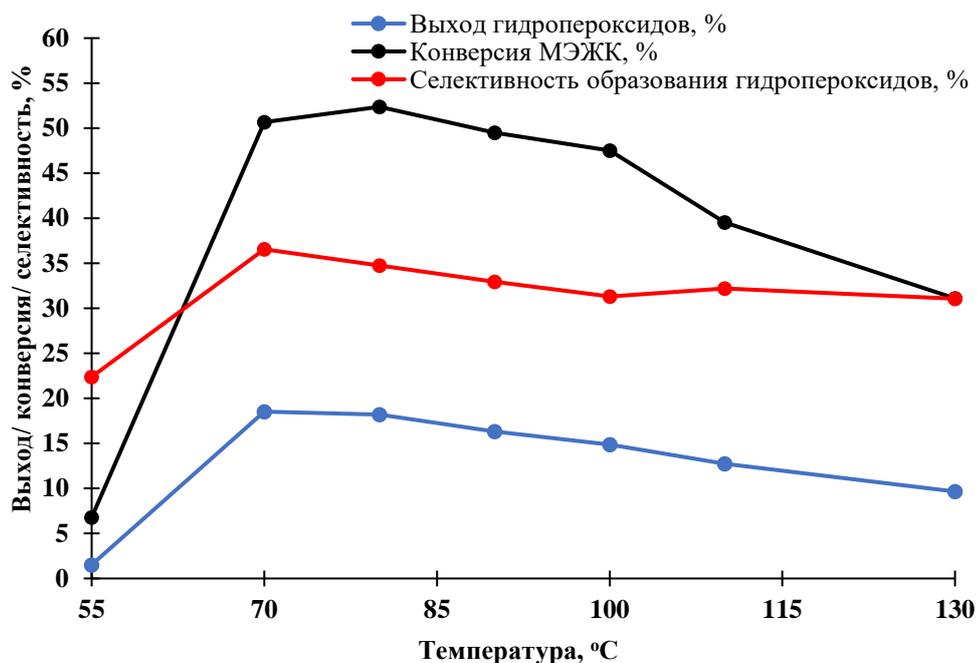


Рисунок 30 – Графики изменения конверсии исходных соединений, выхода и селективности образования гидропероксидов в зависимости от температуры в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла при подаче воздуха 25 мл/с в области достижения максимальной концентрации пероксидов

Как видно из результатов, представленных на Рисунке 30, селективность образования гидропероксидов не существенно меняется в диапазоне температур 70-130°C от 37 до 31 %, что наблюдалось в работе [181] для эпокси-производных. 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 перекисных соединений, в связи с чем максимальный выход целевых веществ в этом случае снижается.

3.1.2. Закономерности разложения гидропероксидов МЭЖК

В рамках дальнейшего изучения теоретических основ технологии синтеза гидропероксидов МЭЖК растительных масел изучили их разложение под воздействием следующих факторов:

- Повышенные температуры;
- Наличие органических кислот.

Во всех далее проведённых исследованиях в исходной смеси продуктов окисления МЭЖК кислоты предварительно нейтрализовали при помощи анионообменной смолы до КЧ ≈ 0 , иными словами, порога обнаружения методикой кислотно-основного титрования. Эксперименты проводили в двугорлой круглодонной колбе при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой под азотной подушкой для исключения влияния кислорода воздуха на процесс. Обогрев реактора осуществляли с помощью электрической плитки и полиметилсилоксановой бани, уровень теплоносителя подбирали так, чтобы вся реакционная смесь и воздушное пространство, заполненное азотом, находились под слоем теплоносителя. Температуру измеряли непосредственно в реакторе и в масляной бане.

На первом этапе проводили серию экспериментов с варьированием начальной концентрации гидропероксидов МЭЖК подсолнечного масла. Приведённые на Рисунке 31 кривые изменения концентраций в ходе их термического разложения описывали уравнением скорости реакции первого порядка:

$$w(\text{ROOH})_i = w(\text{ROOH})_{i-1} + (\tau_i - \tau_{i-1}) \cdot (-k \cdot w(\text{ROOH})_{i-1}), \text{ где}$$

$w(\text{ROOH})$ – массовая концентрация гидропероксидов, масс. %.

Линеаризация графиков в координатах « $\ln(w) - \tau$ » также свидетельствует о первом порядке реакции – Рисунок 32. Подбор значения константы скорости реакции проводили, исходя из условия минимизации суммы квадратов отклонений в каждой точке:

$$\sum (w(\text{ROOH})_{i,\text{эксп}} - w(\text{ROOH})_{i,\text{расч}})^2 \rightarrow 0$$

По результатам расчётов наблюдаемая константа скорости составила порядка $0,28 \text{ час}^{-1}$.

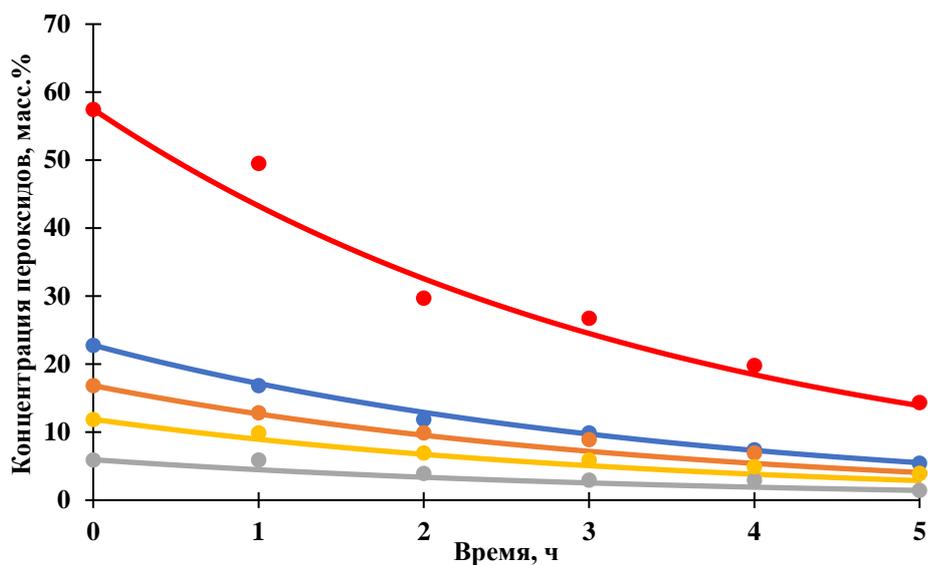


Рисунок 31 – Графики изменения концентраций гидропероксидов МЭЖК подсолнечного масла в серии экспериментов с варьированием начальной концентрации при 110°C

«●» – экспериментальные значения, «—» – расчётные значения

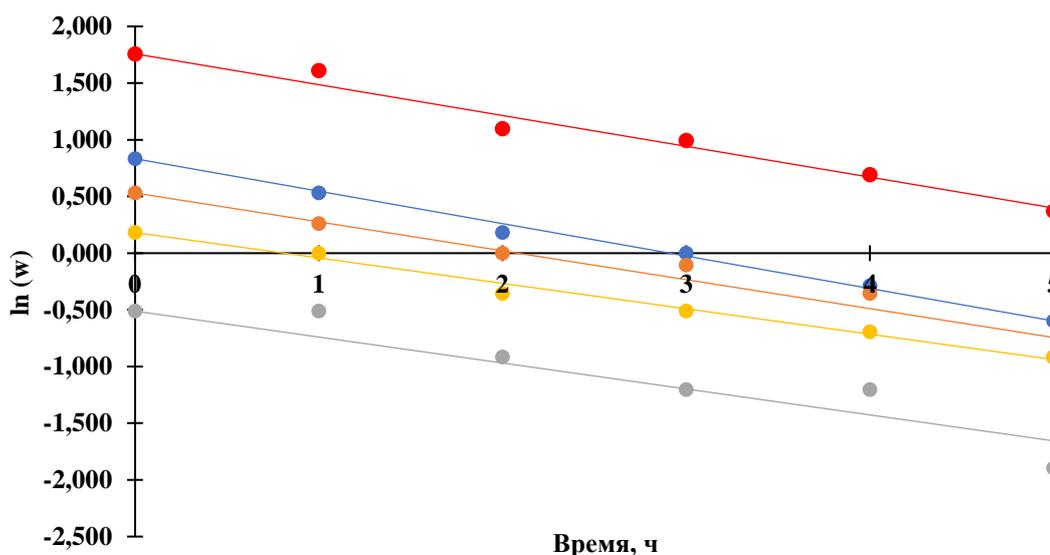


Рисунок 32 – Линейризованная форма графиков изменения концентрации гидропероксидов МЭЖК подсолнечного масла

«●» – экспериментальные значения, «—» – линии тренда

Как было описано в п. 3.1.1, в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла не удалось провести синтез с достижением максимальной концентрации более 45 масс.%. Однако, при помощи микромолекулярной дистилляции в аппарате Гульда (метод холодного пальца, 140-150°C и 0,1 мбар) сконцентрировали реакционную смесь, изначально содержащую в своём составе 23 масс.% гидропероксидов, до конечного содержания 57 масс.%. Для сравнения (см. п.2.2) предварительную очистку исходного сырья проводили при 170°C и 0,2 мбар.

На следующем этапе исследований проводили серию экспериментов с варьированием температуры при разложении гидропероксидов. Результаты приведены на Рисунке 33.

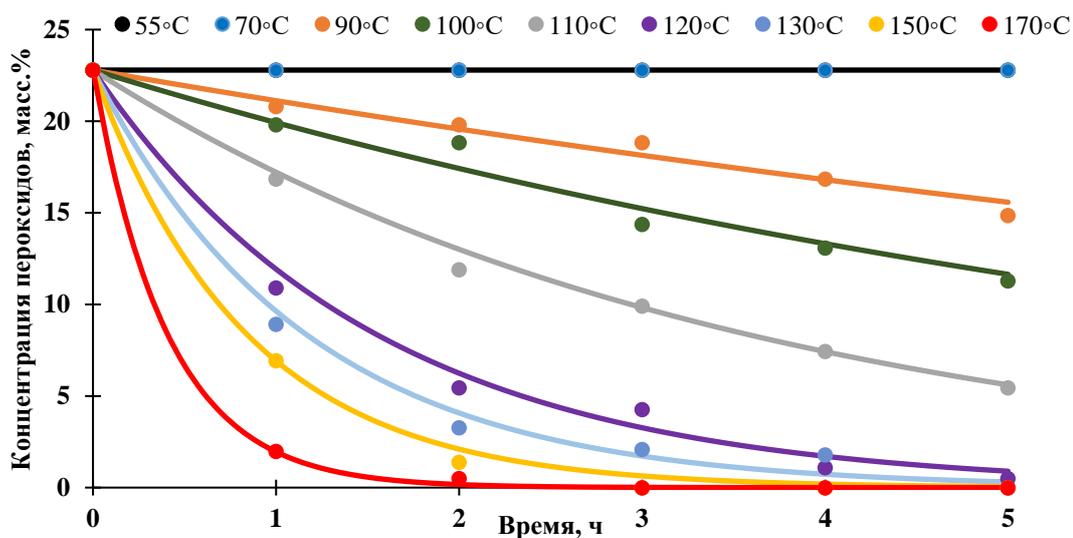


Рисунок 33 – Графики изменения концентраций гидропероксидов МЭЖК подсолнечного масла в серии экспериментов с варьированием температуры
«●» – экспериментальные значения, «—» – расчётные значения

По результатам поставленных экспериментов установили, что изменение константы скорости процесса разложения гидропероксидов МЭЖК подсолнечного масла от температуры нетипично, а график в координатах Аррениуса $\ln(k) - 1/T$ не имеет линейного характера – Рисунок 34. При температуре порядка 120°C наблюдается излом линии, что может свидетельствовать либо об изменении механизма протекающих реакций, либо об изменении лимитирующей стадии процесса. С точки зрения протекающих процессов важно понимать, что между двумя ветвями графика отсутствует чёткая граница перехода из одной области в другую. Данный процесс происходит постепенно путём увеличения доли преобладающего влияния фактора или набора факторов, изменяющих энергию активации.

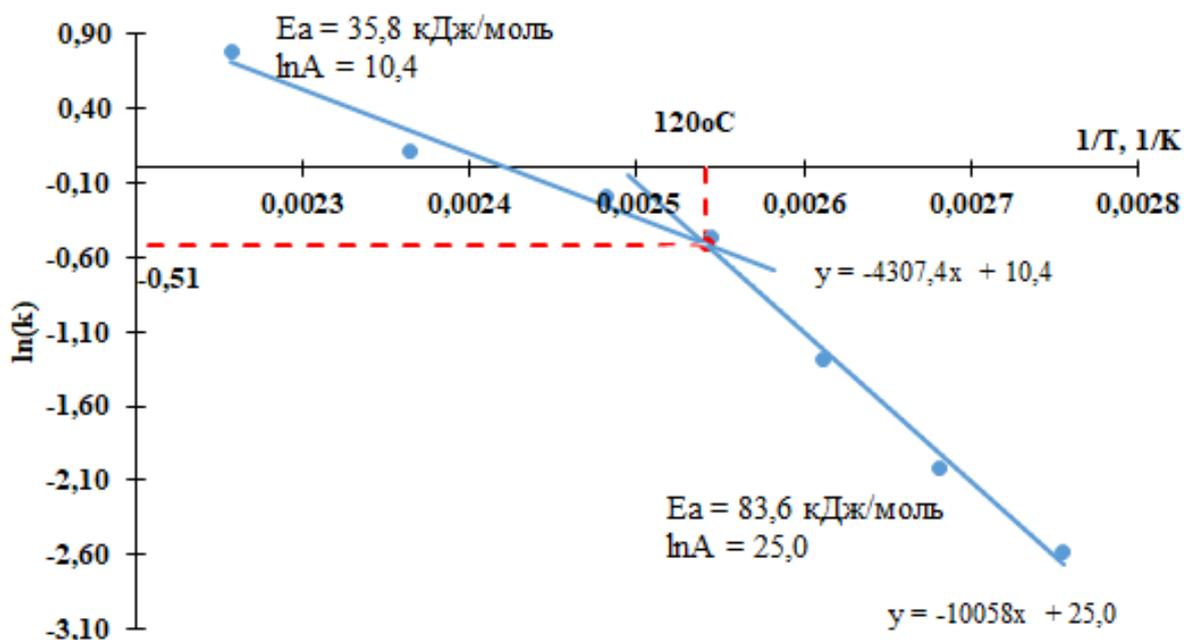


Рисунок 34 – График зависимости константы скорости реакции разложения гидропероксидов в координатах Аррениуса

«●» – экспериментальные значения, «—» – линии тренда ветвей графика

Автокаталитический механизм разложения гидропероксидов, приведённых в работах [111–113] (Рисунок 12) мог бы объяснить зависимость энергии активации от температуры, если E_{a1} и E_{a2} имели бы существенно различающиеся значения. Однако, авторы работы [113] на примере гидропероксида кумола продемонстрировали, что энергии активации E_{a1} и E_{a2} составляют порядка 102 и 89 кДж/моль, соответственно. Следовательно, данный механизм не объясняет наблюдаемого явления.

С другой стороны, наблюдаемый феномен может быть объяснён с точки зрения протекания последовательных процессов, а не параллельных. Как уже говорилось ранее в п. 1.2.2, молекулы гидропероксидов способны образовывать водородные связи с различными соединениями как в жидкой, так и газовой фазах. Необходимо принять во внимание, что все приведённые в литературных источниках закономерности объясняют лишь увеличение скорости реакции, но не изменение энергии активации.

Однако, приведённые в работе [133] аргументы дают достаточно оснований полагать, что разложение гидропероксидов МЭЖК протекает с аналогичными закономерностями. Резюмируя всё вышесказанное, и с учётом данных, приведённых в работе [258], которые подтверждают возможность образования димерных и тримерных форм гидропероксидов МЭЖК (Рисунок 36), логично предположить, что разрыву связи «О-О» в молекуле гидропероксида предшествует образование водородной связи, которая снижает энергию активации дальнейшего распада, аналогично представленным данным в работе [133]. Иными

словами, образование водородных связей носит каталитический эффект, поэтому является энергетически наиболее выгодным путём превращения. В свою очередь, из-за образования водородных связей молекулами гидропероксидов МЭЖК (Рисунок 35), в ходе проведённых экспериментов наблюдается уменьшение E_a с ростом температуры свыше 120°C .

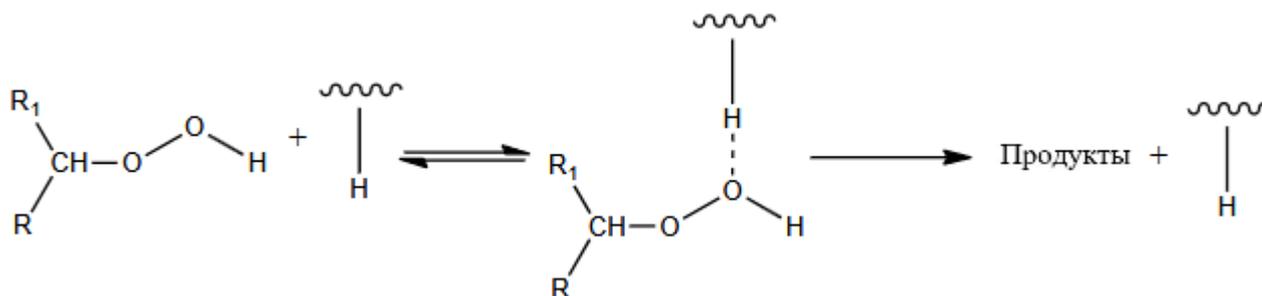


Рисунок 35 – Образование водородной связи с молекулой гидропероксида

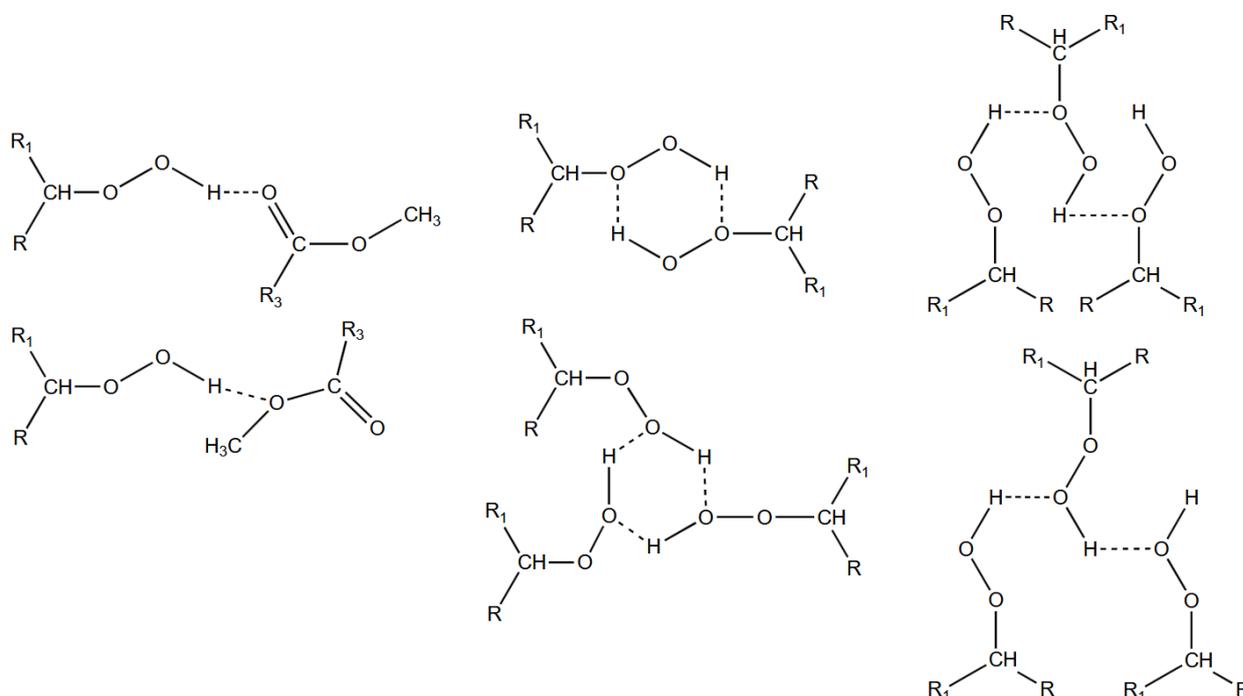


Рисунок 36 – Димерные и тримерные формы гидропероксидов МЭЖК

Однако, необходимо принимать во внимание, что при повышении температуры водородные связи между веществами образуются в меньшей степени, т.к. они обладают низкими энергиями. Следовательно, их влияние на процесс разложения гидропероксидов уменьшается с ростом температуры. С другой стороны, возможно и иное объяснение наблюдаемого явления, но с позиции рассмотрения молекулярных орбиталей. Известно, что в молекулах гидропероксидов атом водорода и углеводородный радикал располагаются в двух разных плоскостях. Однако, при повышении температуры возможно увеличение двугранного угла «С-О-О-Н» в молекуле из-за вращения относительно связи «О-О». Иными словами, при температурах свыше 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. По всей видимости, в ранее описанных результатах работ [129,132,136–140] образование водородной связи с атомом кислорода в молекуле гидропероксида способствует протеканию аналогичных процессов, что ослабляет связь «О-О», снижает E_a и ускоряет процесс разложения пероксидных соединений.

С точки зрения термодинамических особенностей для двух предложенных выше случаев, как образование водородных связей, так и вращение в молекуле гидропероксида представляют собой процесс, протекающий в области энтропийного контроля [259,260]. Поэтому было установлено снижение наблюдаемой энергии активации в области высоких температур, и, как следствие, снижение темпов роста скорости реакции при увеличении температуры по сравнению с диапазоном до 120°C, т.к. образующиеся структуры неустойчивы. Иными словами, усиление влияния фактора, который ослабляет связь «О-О» в гидропероксиде (энтальпийный фактор), компенсируется потерей степеней свободы (энтропийный фактор) [261]. К аналогичному выводу приходят и авторы статьи [262], утверждая, что энергия активации распада гидропероксидов в составе ассоциата, понижается с повышением энтальпии водородных связей. Данное предположение согласуется с ростом энтальпии и снижением E_a в случае димеров и тримеров ГПК [129,140].

Помимо повышенных температур исследовали влияние кислоты на скорость разложения гидропероксидов (Рисунок 37). Для экспериментов применяли гексановую кислоту, т.к. она является типичным продуктом, образующимся при разрыве жирнокислотной цепи в ходе окисления МЭЖК.

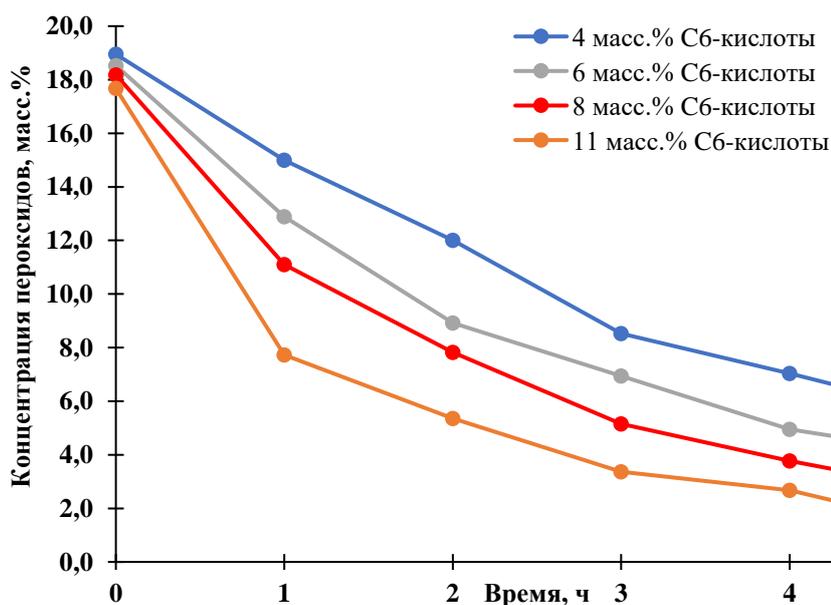


Рисунок 37 – Графики изменения концентрации гидропероксидов в ходе их разложения при 110°C и варьировании концентрации С₆-кислоты

В ходе проведённой серии экспериментов установили, что при увеличении концентрации кислоты в реакционной смеси возрастает скорость разложения перекисных соединений. Иными словами, кислота выступает в роли катализатора данного процесса.

3.1.3. Исследование продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха

Ввиду многообразия одновременно протекающих в системе радикальных реакций состав вторичных продуктов очень сложен для изучения. Однако, для того чтобы предполагать механизмы образования тех или иных продуктов, необходимо установить их структуру. В связи с вышесказанным для объяснения протекающих процессов были выбраны следующие подходы при выполнении дальнейших исследований:

1. Изучение лёгких продуктов окисления, которые уносятся потоком отходящего воздуха в условиях проведения процесса в барботажной колонне. Поскольку они преимущественно представляют собой продукты расщепления углеводородных цепей ЖК, на основе изучения их состава можно сделать вывод о характере разрыва молекул первичных продуктов окисления.

2. Разделение основной части продуктов, получаемых в результате окисления. С этой целью были опробованы несколько способов и выбран наиболее эффективный, в результате чего впервые удалось сконцентрировать разные группы продуктов аэробного окисления МЭЖК и установить наличие новых сигналов с помощью спектральных методов анализа. На основе полученных данных были выдвинуты предположения о возможных механизмах протекающих в системе последовательно-параллельных реакций.

3.1.3.1. Выделение и анализ продуктов расщепления жирнокислотных цепей МЭЖК

В ходе окисления МЭЖК оливкового и подсолнечного масла в ледяной ловушке наблюдали накопление двухфазных смесей, состоящих из органического (верхний) и водного (нижний) слоёв. Далее в Таблице 9 приведены характеристики собранных образцов.

Таблица 9 – Характеристики лёгкой фракции, образовавшейся при окислении 150г МЭЖК подсолнечного и оливкового масел при 110°C и подаче воздуха 25 мл/с до 95% конверсии двойных связей

Образец	Слой	Масса, г	КЧ, мг КОН/г	ЙЧ, г I ₂ /100г	ЭЧ, мг КОН/г	Окраска
Метилловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла	Органический	6,5	117	24	125	Жёлтая
	Водный	3,0	280	—	—	б/ц
Метилловые эфиры жирных кислот оливкового масла	Органический	4,0	157	3	180	б/ц
	Водный	10,0	190	—	—	б/ц

Примечание. «—» – не измеряли, б/ц — бесцветная

Собранные в ледяную ловушку органические и водные фазы разделили путём отстаивания в пробирках в течение 1 дня. Верхние слои отделили и просушили с помощью

сульфата кальция. Поскольку исходное сырьё представляет собой соединения с малым давлением насыщенных паров (низкой летучестью), в ледяной ловушке маловероятно накопление большого количества исходных МЭЖК. В связи с этим, возникает вопрос о пути образования легколетучих веществ с эфирными группами, отличными от метоксильных.

При сравнении ИК-спектров образцов лёгких фракций (Рисунок 38) установили, что существенные различия наблюдаются лишь в области 977 см^{-1} . Это полоса характерна для двойных связей, несовпадение интенсивностей сигналов согласуется с различиями величин йодного числа в пробах. Разница в положении пика, соответствующего карбонильной группе, обусловлена различием строения соединений, обладающих ею. Необходимо отметить, для исходных метиловых эфиров жирных кислот не характерно наличие сигналов в области 977 ($>\text{C}=\text{C}<$) и 1720 ($>\text{C}=\text{O}$) см^{-1} (Рисунок 39).

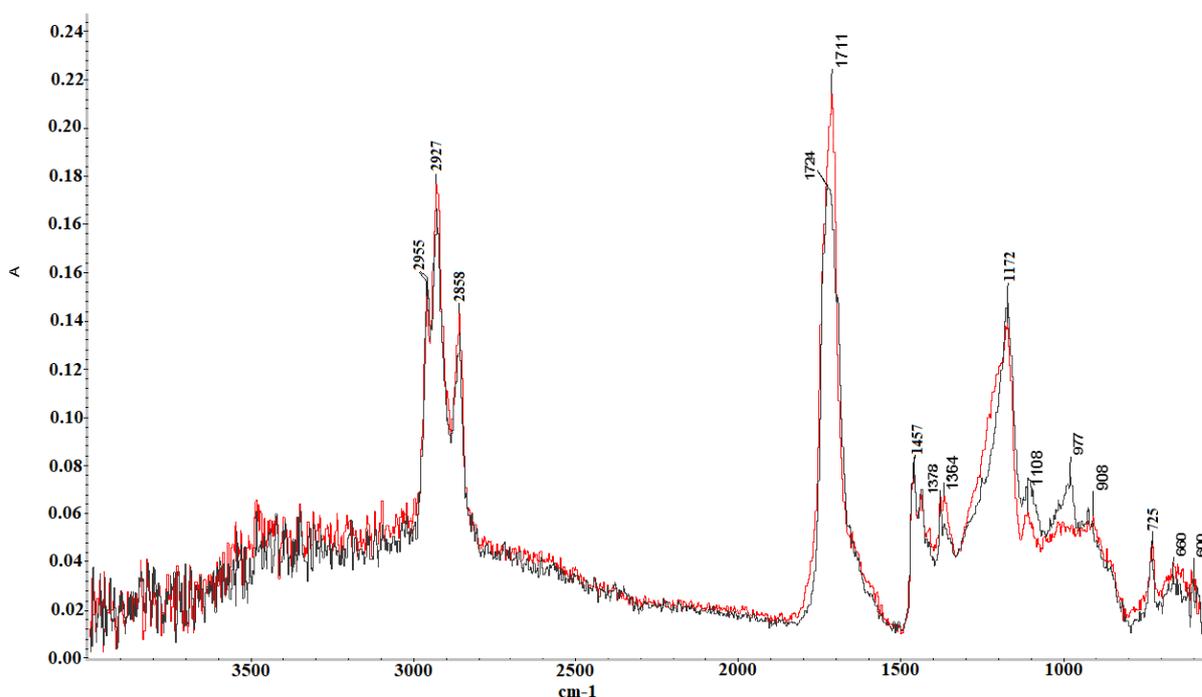


Рисунок 38 – ИК-спектры органического слоя лёгкой фракции продуктов окисления МЭЖК подсолнечного (чёрная линия) и оливкового (красная линия) масел

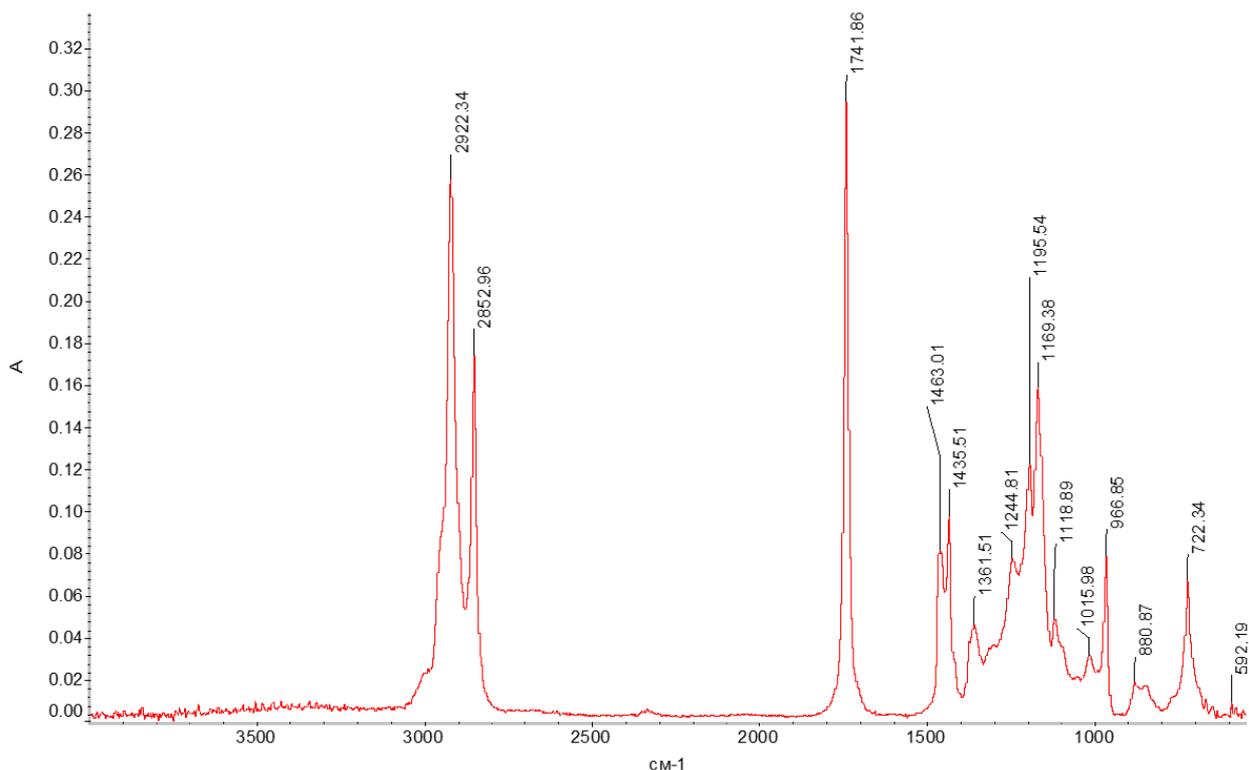


Рисунок 39 – ИК-спектр смеси исходных МЭЖК оливкового масла

Дальнейшее исследование лёгких фракций проводили с помощью ЯМР-спектроскопии. Полученные спектры представлены на Рисунках 40 и 41. При идентификации групп веществ лёгких фракций, собранных в ледяную ловушку при окислении МЭЖК растительных масел, ориентировались на данные «сигнал-функциональная группа» литературных источников [263–265]. Особое внимание уделяли области 9.5-10.0 ppm, характерной для альдегидов, ввиду их крайне малого количества в реакционной массе, выгружаемой из реактора [181].

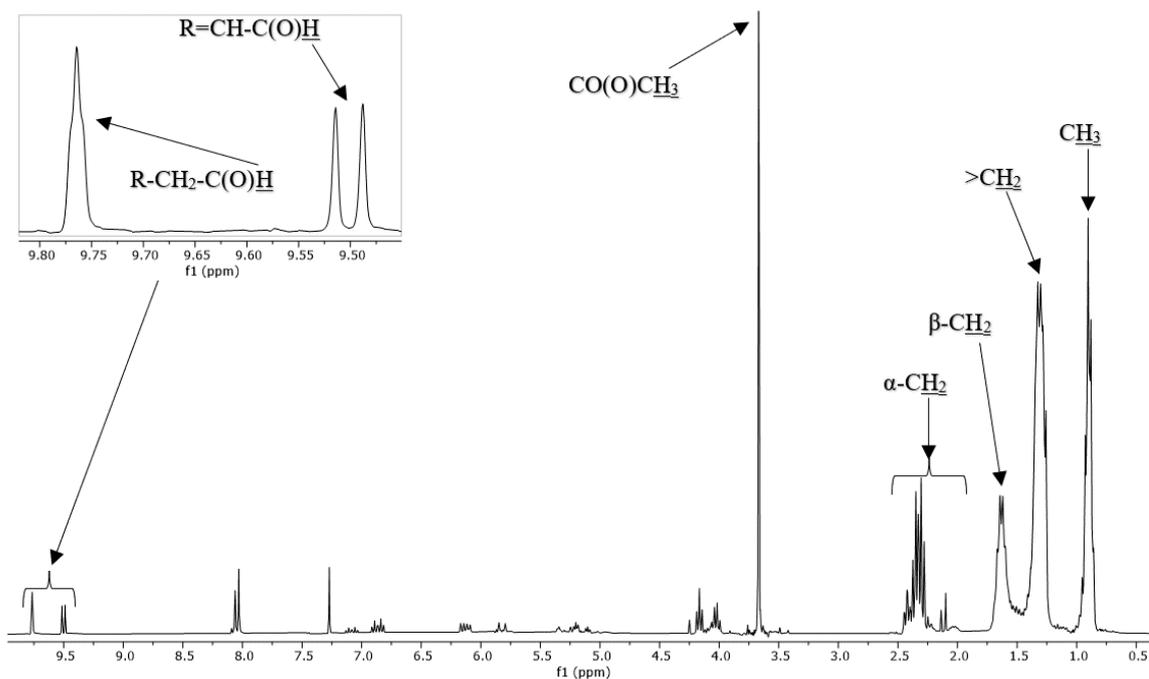


Рисунок 40 – ^1H -ЯМР-спектр лёгкой фракции окисления МЭЖК подсолнечного масла

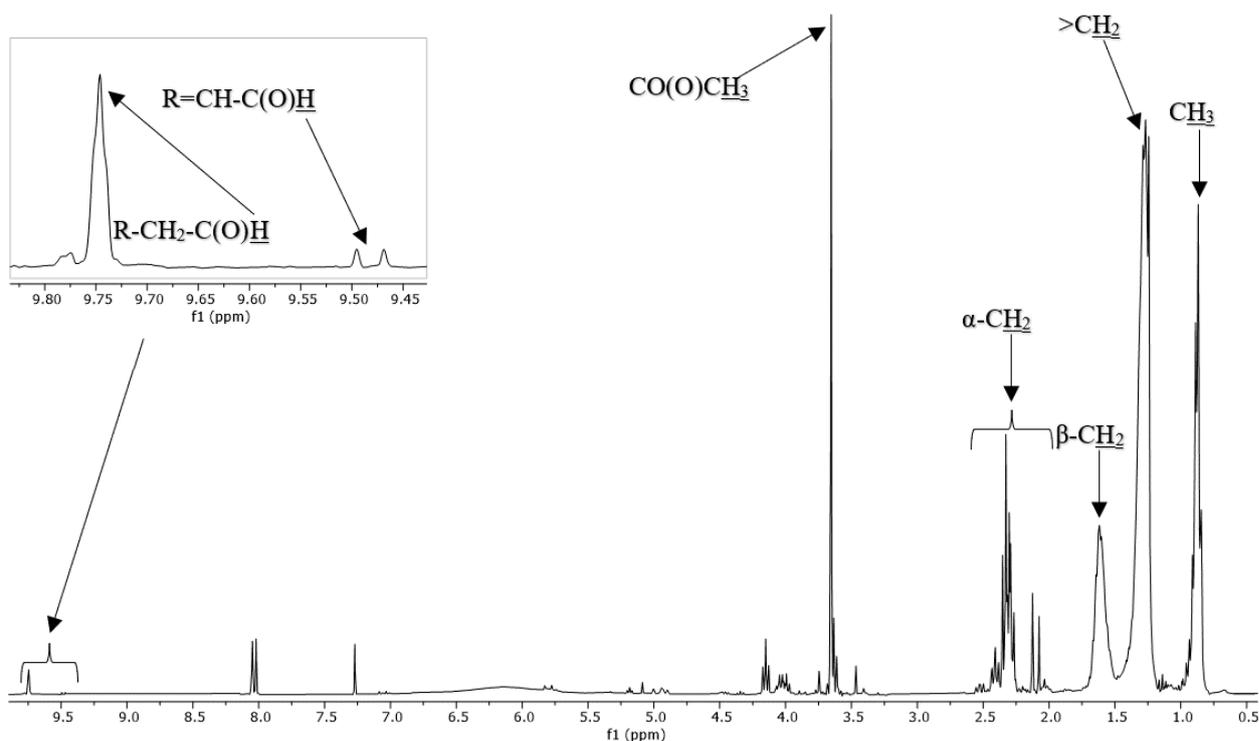


Рисунок 41 – ^1H -ЯМР-спектр лёгкой фракции окисления МЭЖК оливкового масла

В обоих пробах установлено наличие насыщенных (9.75 ppm) и α -ненасыщенных (9.5 ppm) альдегидов, механизм образования которых подробно представлен в работе [266]. В свою очередь, сигнал в области 9.8-9.78 ppm, согласно результатам исследований [145] соответствует 4-оксо-транс-2-алкеналям, низкомолекулярным короткоцепочечным н-алкеналям.

По результатам анализа образца, полученного при окислении МЭЖК оливкового масла, с помощью ВЭЖХ-МС (Рисунок 42) установили наличие нонановой и октановой кислот в равных количествах. Данный факт согласуется с равным количеством образующихся изомерных форм гидропероксидов [148]. Наличие кислоты с девятью атомами углерода объясняется процессами разрыва двойных связей при $\text{C}_9=\text{C}_{10}$ через промежуточное образование гидропероксида и альдегида – нонаналь [97,148,149,267,268]. В свою очередь, образование октановой кислоты непосредственно сопряжено с протекающими процессами изомеризации положения двойной связи [149]. Ввиду того, что накопление октановой и нонановой кислот связано с образованием октаналь и нонаналь, соответственно, логично предположить, что в смеси содержатся именно эти альдегиды.

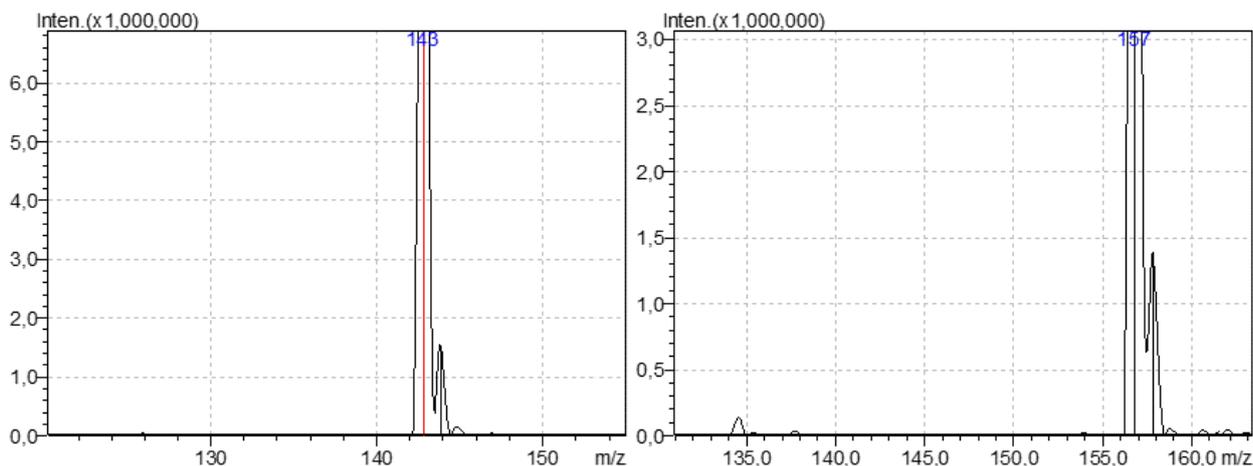


Рисунок 42 – Результаты ВЭЖХ-МС органического слоя лёгкой фракции, собранная в ловушку при окислении метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла

Согласно данным литературных источников, альдегиды способны вступать в реакцию Байера-Виллигера с надкислотами [190,213,269], в том числе, при окислении кислородом воздуха [191], пероксидом водорода [270] и органическими гидропероксидами [192,271] с образованием эфиров муравьиной кислоты. Характерным для формиатов на ^1H -ЯМР спектрах является сигнал в области 8.05-8.1 ppm, соответствующий протону в кислотном остатке [248,272]. Окисление альдегидов в формиаты протекает по механизму, описанному Perkel [213,273].

Необходимо отметить, что в реакцию Байера-Виллигера могут вступать и ненасыщенные альдегиды. Согласно работе Pikh, на первом этапе взаимодействия альдегидов с надкислотой образуются α -ненасыщенные формиаты, на втором – эпокси-производные сложных эфиров [190]. Однако, характерные пики для ненасыщенной связи в подобных соединениях (6.86 и 4.67 ppm) и при оксирановом цикле (4.63 и 3.30 ppm) не обнаружили в обоих образцах.

На следующем этапе исследования образцы проанализировали с помощью ^{13}C -ЯМР спектроскопии (Рисунки 43 и 44).

Как уже было сказано ранее, в образце лёгких продуктов окисления МЭЖК оливкового масла были обнаружены нонановая и октановая кислоты. Присутствие кислот подтверждается сигналом в области 180.0 ppm – характерным для $-\text{COOH}$ групп (Рисунки 43 и 44) [248,272], титриметрически – Таблица 9 и по результатам ВЭЖХ-МС на примере продуктов окисления МЭЖК оливкового масла (Рисунок 42).

При изучении ^{13}C -ЯМР спектра лёгких продуктов окисления МЭЖК подсолнечного масла не удалось установить наличие в смеси C_9 – альдегидов, однако, обнаружили α -октеналь – слабые сигналы в областях 158.0 ppm ($-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{COH}$) и 133.0 ppm ($-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{COH}$) [248,266].

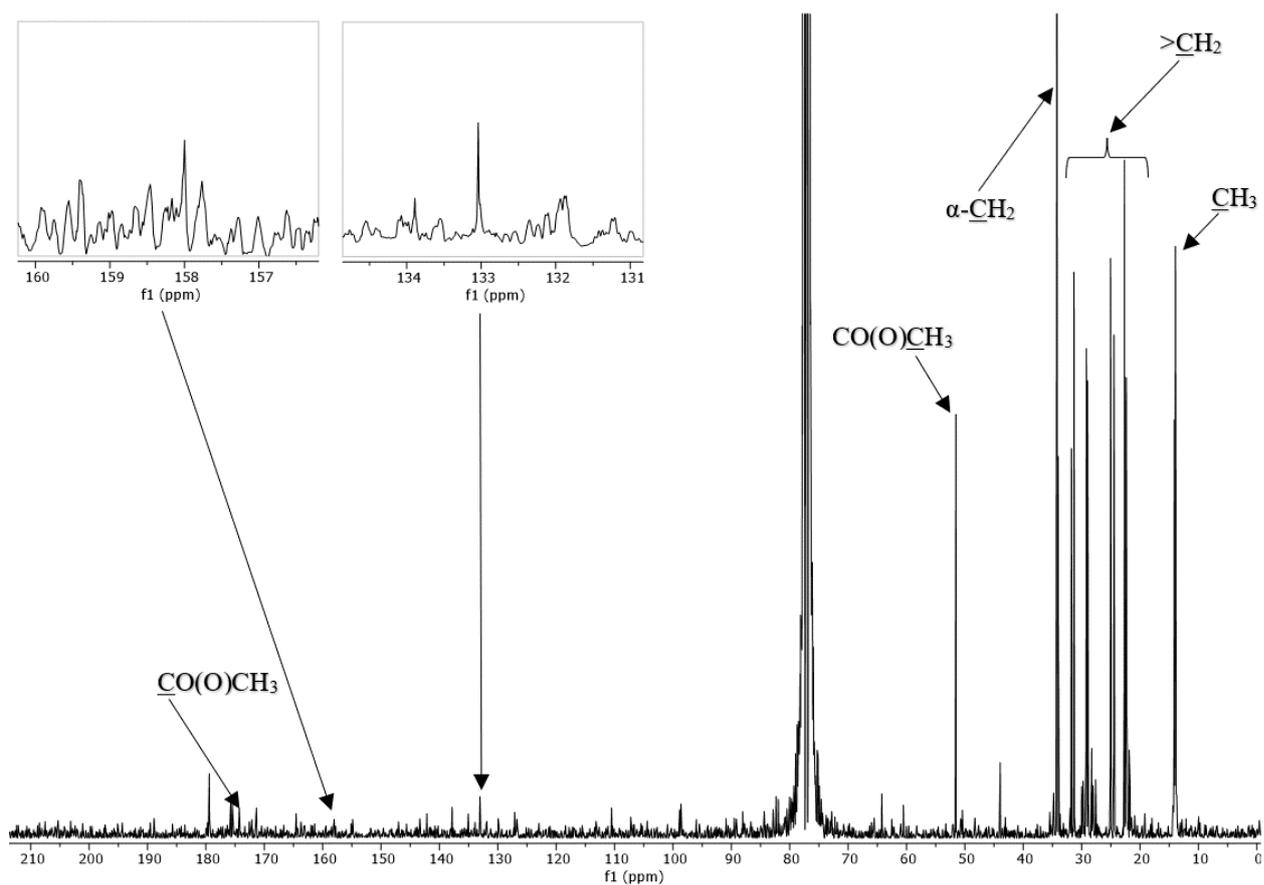


Рисунок 43 – ^{13}C -ЯМР спектр лёгких продуктов окисления МЭЖК подсолнечного масла

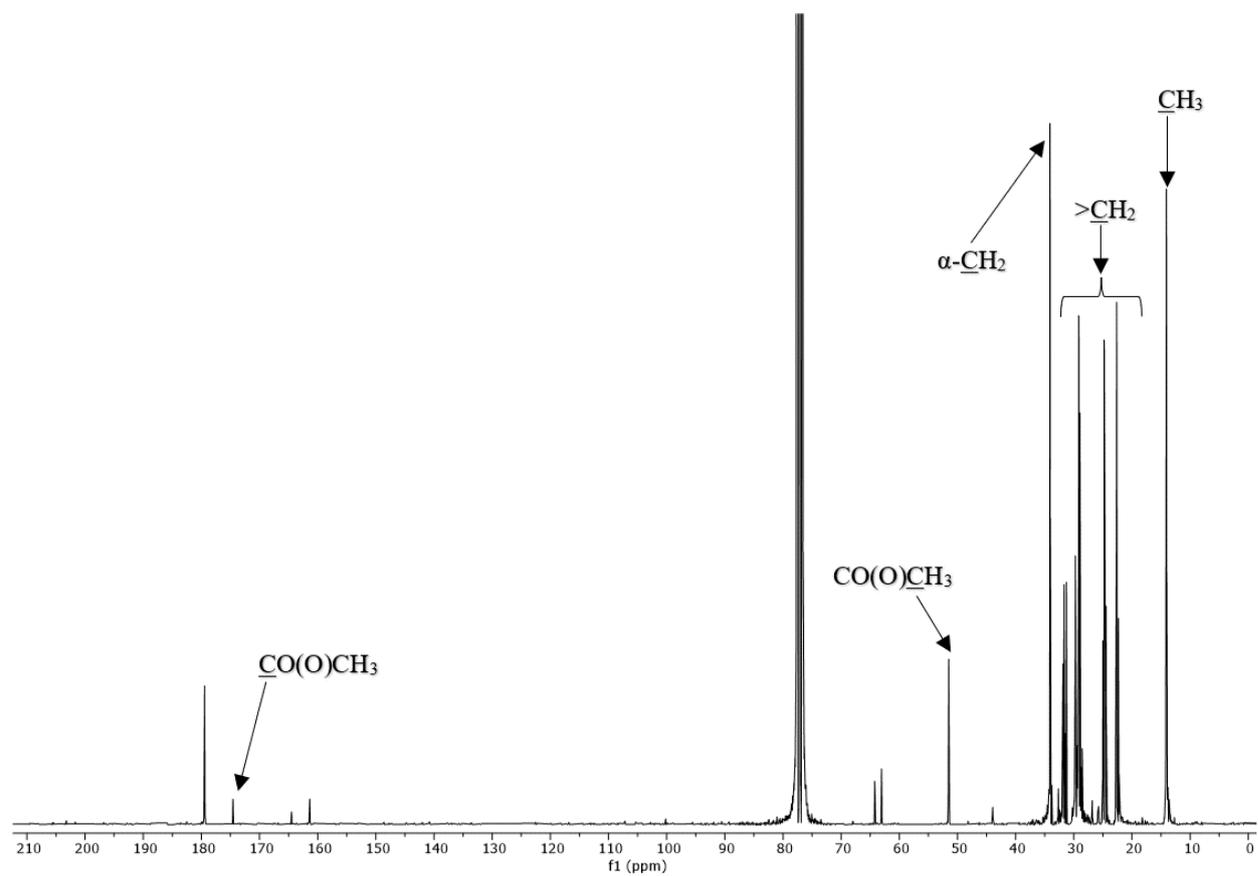


Рисунок 44 – ^{13}C -ЯМР спектр лёгких продуктов окисления МЭЖК оливкового масла

Наличием в образце лёгких продуктов окисления МЭЖК подсолнечного масла ненасыщенных альдегидов (Рисунки 40 и 43) объясняется большая величина йодного числа по сравнению с образцом, полученным при окислении МЭЖК оливкового масла (Таблица 9). В изученных образцах (Рисунки 41 и 44) не были обнаружены α -ненасыщенные эфиры – 120.7 ppm ($R-CH=C\bar{H}-COOCH_3$); 149.3 ppm ($R-\bar{C}H=CH-COOCH_3$) и α -ненасыщенные кислоты – 122.2 ppm ($R-CH=C\bar{H}-COOH$); 149.9 ppm ($R-\bar{C}H=CH-COOH$).

Как уже отмечалось ранее, в изученных образцах обнаружены альдегиды, логично предположить и о наличии в исследованных смесях второго продукта разрыва двойной связи – метилового эфира оксокислот [266]. Одновременное присутствие на ЯМР спектрах (Рисунки 40, 41, 43 и 44) сигналов, соответствующих сложноэфирной и альдегидной группам, позволяют утверждать об образовании метиловых эфиров оксокислот в ходе окисления МЭЖК.

Исходя из строения образующихся в ходе окисления МЭЖК альдегидов можно предположить строение образующихся эфиров муравьиной кислоты. Общая схема превращений для метиловых эфиров олеиновой и линолевой кислот приведена на Рисунке 45.

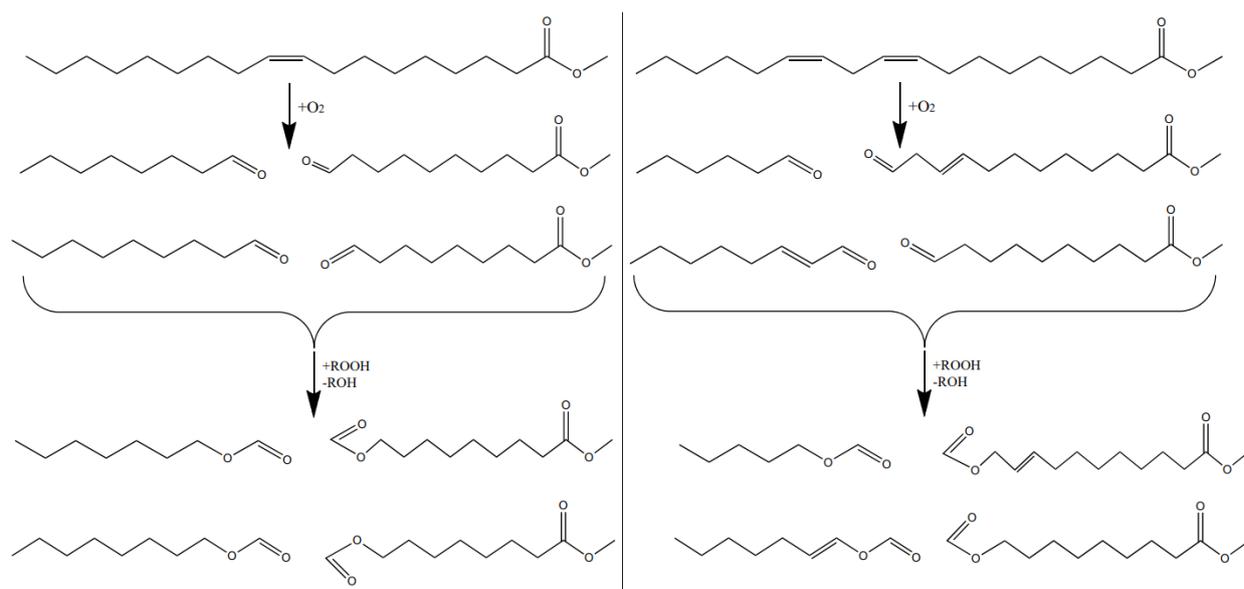


Рисунок 45 – Реакции образования эфиров муравьиной кислоты в случае окисления моно- и ди-ненасыщенных молекул МЭЖК

На 1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР спектрах образца легких веществ, образовавшихся при окислении МЭЖК, были обнаружены предполагаемые вещества. Изучение спектров чистых веществ [248] дало объяснение сигналам в областях 8.05-8.1 ppm ($\underline{H}COO-CH_2-$), 4.05-4.15 ppm ($HCOO-\underline{C}H_2-$) (Рисунки 40 и 41). На ^{13}C -ЯМР спектрах (Рисунки 43 и 44) продуктов окисления оливкового масла общими для эфиров муравьиной кислоты являются сигналы для атомов углерода в составе формиатной группы (161.5 ppm) и α -углеродного атома (64.1 ppm). Из-за

того, что МЭЖК подсолнечного масла представляют собой сырьё с большим содержанием ненасыщенных связей, это приводит к образованию большего числа веществ с малоразличимым строением. Поэтому не все вещества, из представленных на рисунке выше, удалось идентифицировать, как индивидуальные.

Необходимо обратить внимание на существенное отличие в окраске органических фаз собранных образцов (Таблица 9). Наблюдаемое различие объясняется большим количеством α -ненасыщенных альдегидов в продуктах окисления МЭЖК подсолнечного масла, что подтверждено с помощью ЯМР спектроскопии и титриметрически (Таблица 9 – йодное число). Цветность таких соединений обусловлена наличием сопряженной системы между двойной связью в α -положении и кислородом в карбонильной группе [274]. Также, окраска может являться следствием образования малых количеств продуктов конденсации альдегидов в кислотной среде ($KЧ = 117-157$ мг КОН/г) [275], в том числе, в процессе окисления масел [276].

Таким образом, в ходе проведённых исследований установили, что в ходе окисления кислородом воздуха МЭЖК растительных масел образуются эфиры муравьиной кислоты. На основании изученной литературы предложен возможный путь образования формиатов по реакции Байера-Виллигера между альдегидами и гидропероксидами.

Существенное отличие состава лёгких продуктов окисления МЭЖК подсолнечного масла от МЭЖК оливкового масла заключается в большем количестве α -ненасыщенных альдегидов, образование которых непосредственно связано с наличием двух двойных связей в молекуле метилового эфира линолевой кислоты. Вероятно, именно α -ненасыщенные карбонильные соединения являются причиной разной окраски органических фаз собранных лёгких фракций.

В ходе изучения собранных образцов лёгких фракций окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового и подсолнечного масел большой интерес вызвало высокое значение кислотного числа у водных фаз – 190 и 280 мг КОН/г (Таблица 9), соответственно. Ввиду того, что остальные вещества обладают малой растворимостью в воде, поэтому логично предположить, что в водной фазе из органических соединений растворены преимущественно кислоты.

Для дальнейшего анализа кислот полученные водные фракции нейтрализовали в стакане с мешалкой при медленном добавлении насыщенного раствора гидрокарбоната натрия до прекращения образования газа. После окончания реакции соли просушивали и определяли массу сухого остатка. При нейтрализации водной фазы, полученной при окислении МЭЖК оливкового масла, образовалось 2,38 г солей, в случае окисления МЭЖК подсолнечного масла – 1,20 г.

Исходя из известного количества кислот и масс полученных солей, путём минимизации отклонений в приведённом ниже уравнении удалось рассчитать молекулярные массы кислот. Стоит принимать во внимание, что эти кислоты хорошо растворимы в воде, следовательно, относятся к низшим карбоновым кислотам C_1 - C_4 , которые полностью растворимы в воде, в отличие от ограничено растворимых кислот C_{5+} [277].

$$(x - 1 + 23) * n_{\text{кислот}} = m_{\text{солей}}, \text{ где} \quad (4)$$

x – молекулярная масса кислоты, г/моль;

$(x - 1 + 23)$ – молекулярная масса соли, г/моль;

$n_{\text{кислот}}$ – общее количество кислот в водной фазе, моль;

$m_{\text{солей}}$ – масса полученных солей при нейтрализации, г.

Результаты расчётов говорят о наличии в образце водной фазы лёгких продуктов окисления МЭЖК оливкового масла муравьиной кислоты (молекулярная масса – 46 г/моль), в случае МЭЖК подсолнечного масла – уксусной кислоты (молекулярная масса – 60 г/моль), отклонение расчётной и теоретической массы сухих солей не превышает 3 масс.% в обоих случаях.

Дополнительно для подтверждения строения кислот проводили эксперимент по этерификации собранных солей на примере образца, полученного в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла. В ходе протекания процесса наблюдали накопление в сборнике жидкой фазы, обладающей характерным эфирным запахом. После окончания эксперимента образцы из кубовой части реактора и сборника дистиллята анализировали с помощью газовой хроматографии, хроматограммы приведены на Рисунке 46.

Как видно из приведённых на Рисунке 46 результатов, в водной фазе лёгких продуктов, собранных в ледяную ловушку при окислении МЭЖК подсолнечного масла (Таблица 9), содержится метилацетат. Данный факт согласуется с ранее проведёнными расчётами молекулярных масс сухих солей.

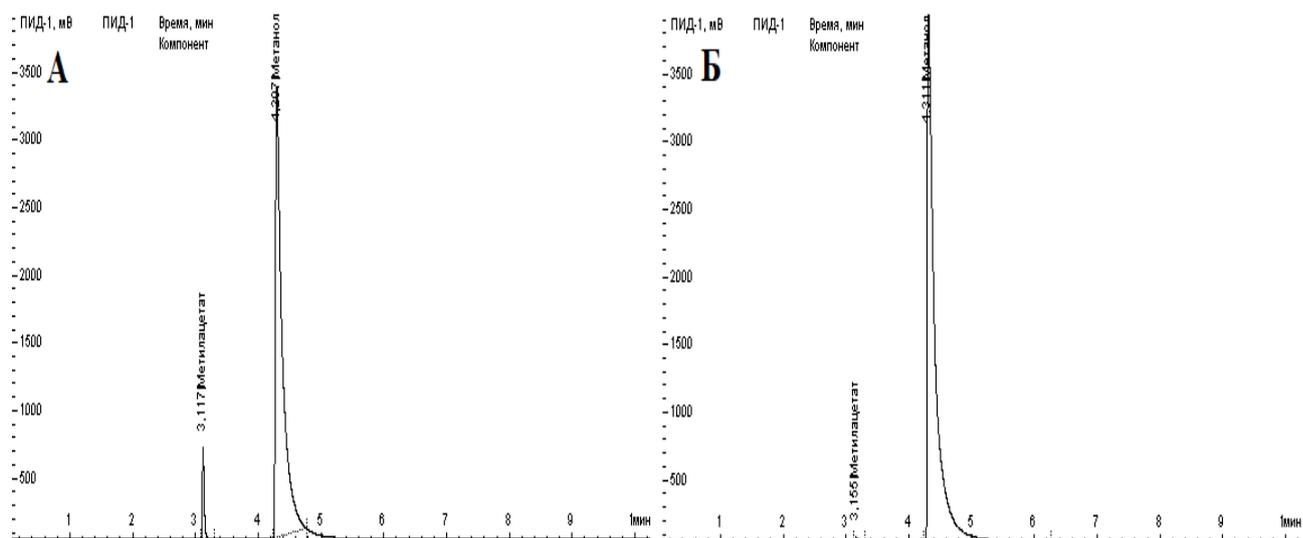
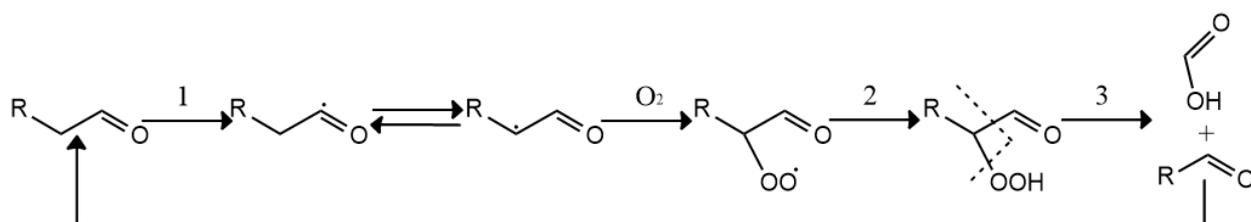


Рисунок 46 – Результаты газовой хроматографии:

А – образец из сборника конденсата; Б – образец из кубовой части реактора этерификации солей низкомолекулярных кислот, образующихся в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла

Согласно данным множества исследований, в ходе окисления МЭЖК растительных масел молекулярным кислородом отмечается образование муравьиной и уксусной кислот в составе легколетучих продуктов при хранении метиловых эфиров соевого, пальмового масла и их смесей [278], а также изучении стабильности масел и биодизелей методом Rancimat [278–280]. Согласно результатам работы [281] скорости образования муравьиной и уксусной кислот намного больше, чем скорости образования других кислот при окислении МЭЖК. Как уже говорилось ранее, образование кислот в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот непосредственно связано с образованием гидропероксидов и разрывом связей в их молекулах. Однако, данным механизмом не представляется возможным объяснить наличие в образцах кислот с одним и двумя атомами углерода. Авторами работ [150,151,155,281] предполагается, что путь образования муравьиной кислоты представляет собой циклический процесс окисления альдегидов. На первом этапе (1) происходит образование двух резонансных форм карбонильных радикалов, один из которых превращается в α -гидропероксид (2). Последний, в свою очередь, распадается (3) с образованием муравьиной кислоты.



Помимо описанного выше пути образования муравьиной кислоты, в условиях проведения экспериментов не стоит исключать также и гидролиз эфиров на границе раздела органической

и водной фаз в ледяной ловушке что может приводить к дополнительному образованию кислоты. Однако, в органической фазе спирты обнаружены не были. Следовательно, данной реакцией можно пренебречь.

В свою очередь, причиной образования уксусной кислоты может являться атака по β -углероду молекулы альдегида, что предполагает более сложное резонансное равновесие в цепном механизме, предложенным Lourt [150].

3.1.3.2.Разделение смеси продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха и их анализ

3.1.3.2.1. Предварительный анализ смеси продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха

В данной части исследования проводили эксперименты с МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла. Содержание $C_{18/0+1}$ составило ≈ 94 масс.%. Выбор данного сырья обусловлен обширным спектром образующихся веществ в реакциях радикального окисления. Снижение доли ди- и полиненасыщенных молекул приводит к уменьшению разнообразия продуктов.

Окисление проводили в течение 45 часов с целью уменьшения количества ненасыщенных соединений, гидропероксидов и эпоксидных производных. Составы исходного сырья и окисленной смеси МЭЖК приведены в Таблице 10. Под тяжёлыми продуктами подразумеваются не детектируемые с помощью газо-жидкостной хроматографии вещества.

Таблица 10 – Изменение состава смеси в ходе окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла при 110°C и подаче воздуха 25 мл/с

Время, ч	Концентрации веществ, масс.%					ПЧ, г ООН/100 г смеси	ЭЧ, мг КОН/ г смеси
	$C_{16/0}$	$C_{18/0+1}$	$C_{18/2}$	Эпоксиды	Тяжёлые продукты		
0	3,8	93,9	2,3	0,0	0,0	0,06	175
20	3,8	0,7	0,0	25,5	64,3	0,60	279
34	3,8	0,2	0,0	16,2	78,1	0,18	284
45	3,8	0,0	0,0	10,6	84,7	0,10	291

На Рисунках 47 – 52 приведены ИК, ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР спектры исходной и окисленной смеси МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла. Характерные сигналы ИК-спектров МЭЖК подробно описаны в источниках [231,282–285].

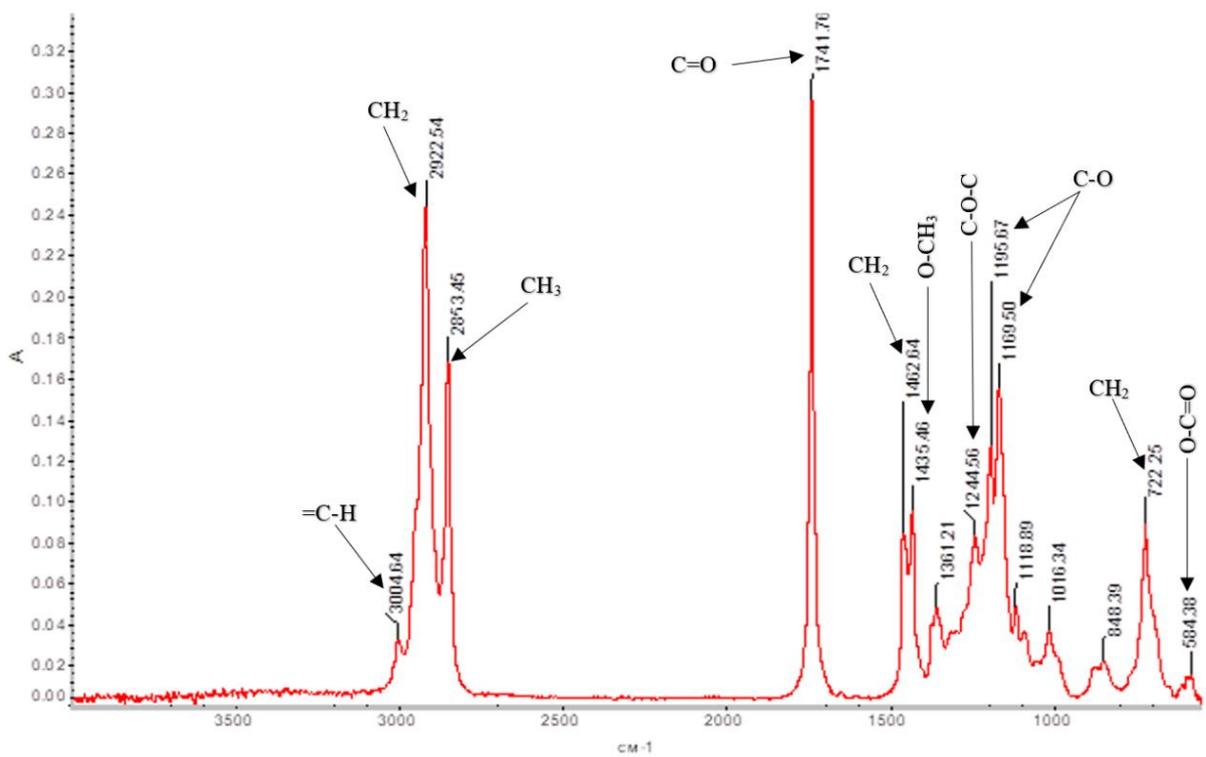


Рисунок 47 – ИК-спектр исходной смеси МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла

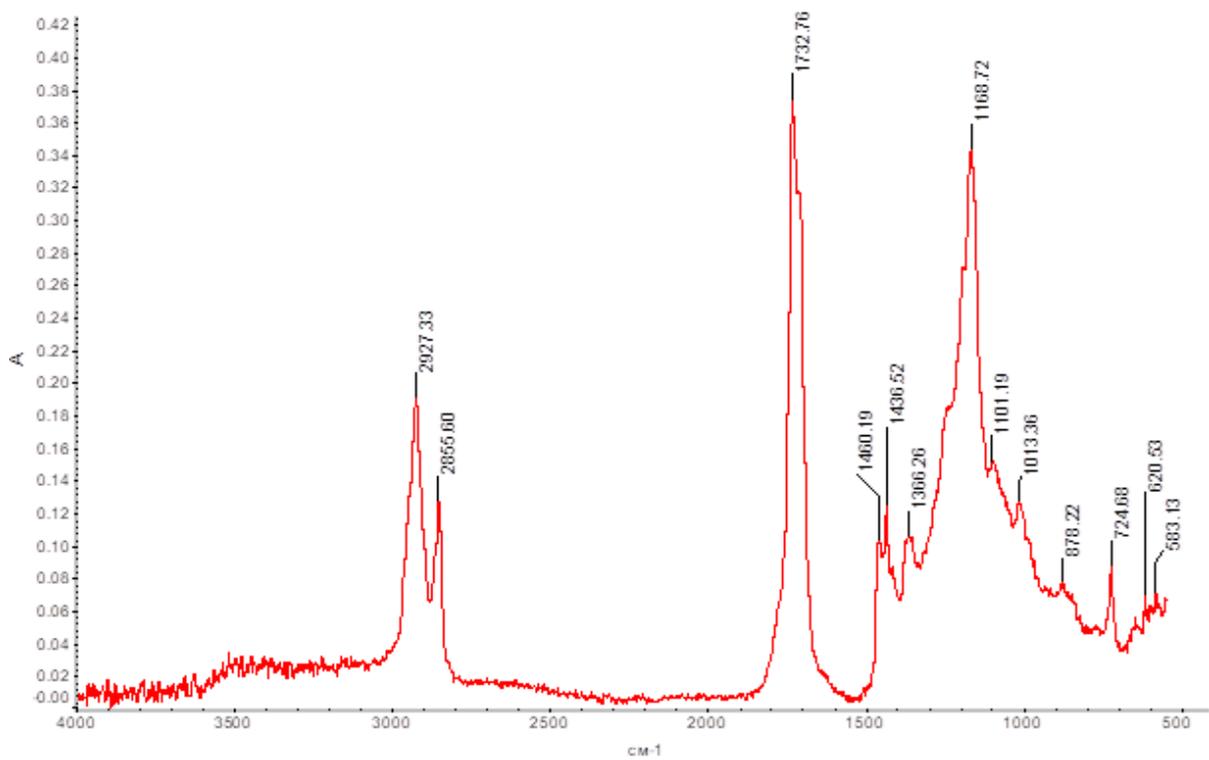


Рисунок 48 – ИК-спектр смеси продуктов окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла

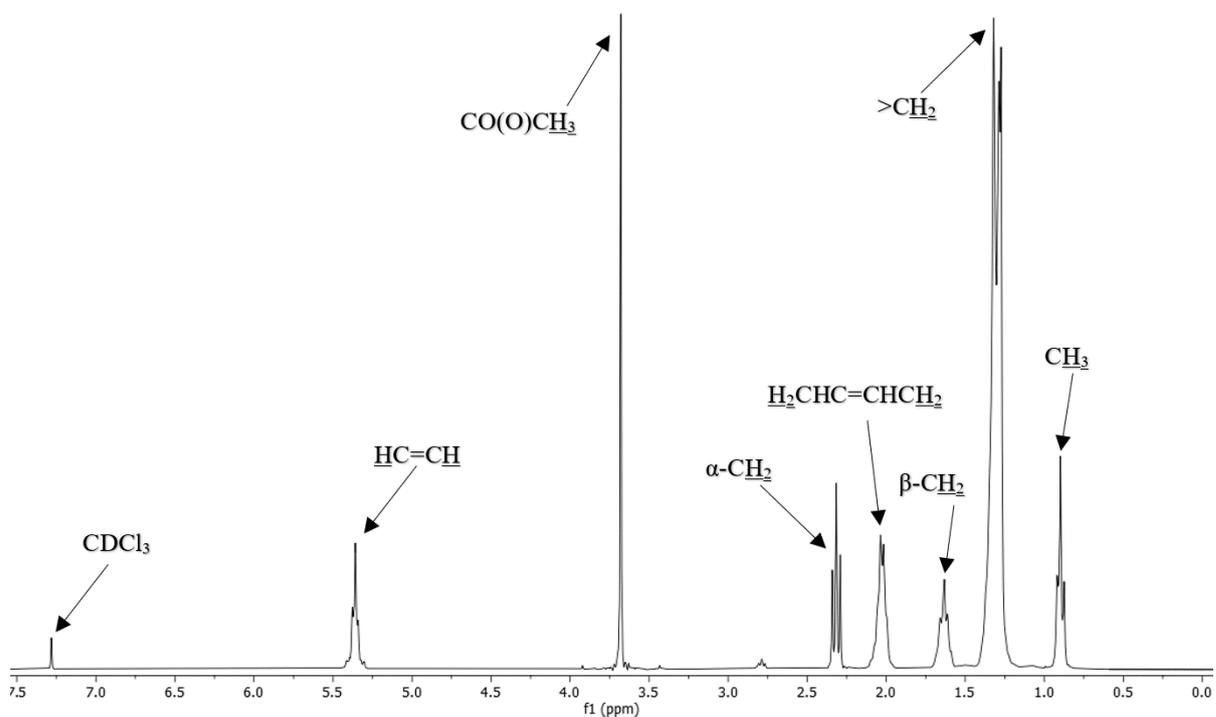


Рисунок 49 – ^1H -ЯМР-спектр исходной смеси МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла

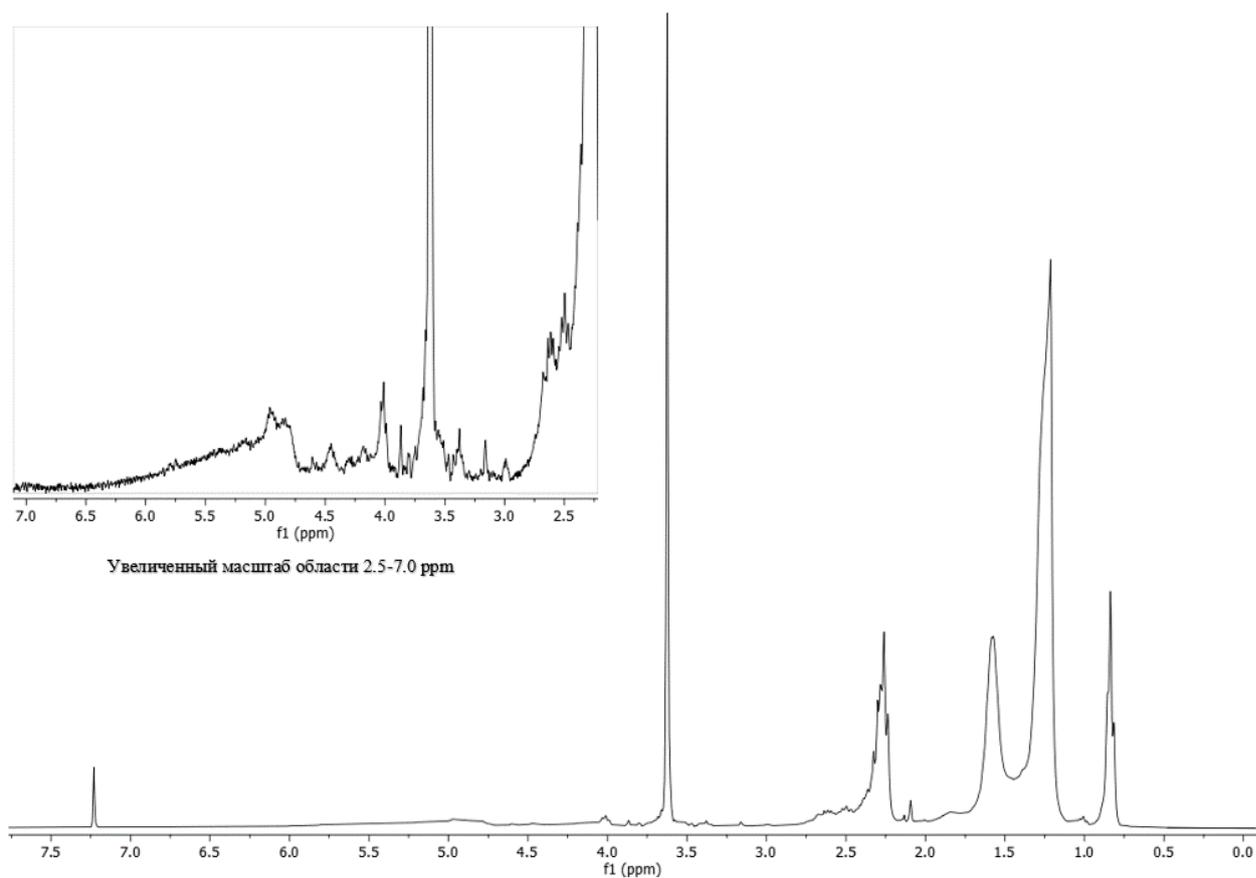


Рисунок 50 – ^1H -ЯМР-спектр смеси продуктов окисления смеси МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла

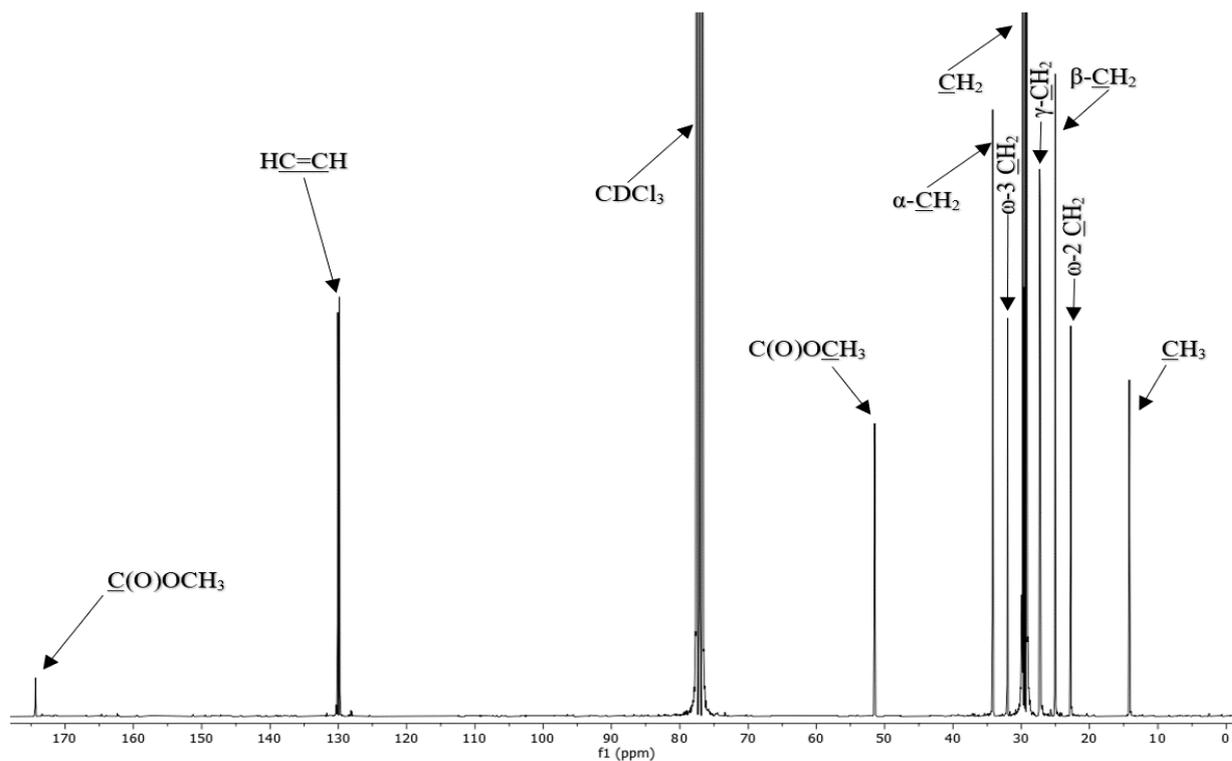


Рисунок 51 – ^{13}C -ЯМР-спектр исходной смеси МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла

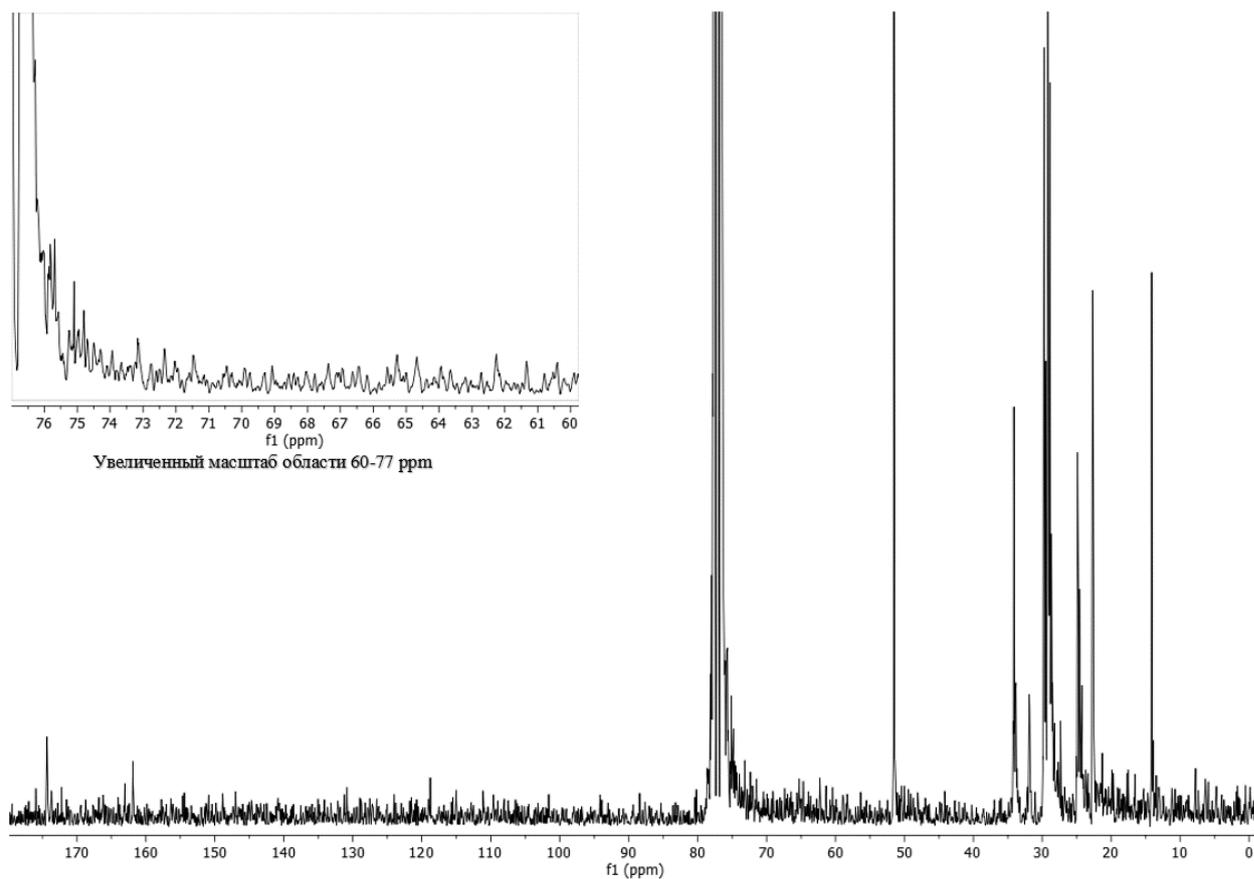


Рисунок 52 – ^{13}C -ЯМР-спектр смеси продуктов окисления смеси МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла

Данные, представленные на ИК-спектрах, подтверждают полную конверсию двойных связей – исчезновение пика при 3005 см^{-1} . Помимо этого необходимо отметить возникновение размытого сигнала в области $3500\text{-}3100\text{ см}^{-1}$. В свою очередь рост интенсивности и уширение пика карбонильной группы при 1740 см^{-1} сигнализирует о накоплении в реакционной смеси групп $\text{C}=\text{O}$.

Таблица 11 – Интенсивность сигналов на ИК-спектрах смеси исходных и продуктов окисления МЭЖК

Образец	Функциональная группа			Соотношение интенсивностей	
	$\text{C}=\text{O}$	CH_2	OH	$\text{C}=\text{O} / \text{CH}_2$	$\text{C}=\text{O} / \text{OH}$
Исходные МЭЖК	0,296	0,244	-	1,21	-
Продукты окисления МЭЖК	0,373	0,189	0,024	1,97	15,54

Исходя из приведённых ЯМР спектров смеси продуктов окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла, весьма сложно провести качественный анализ, образующихся продуктов в ходе проведения процесса. На ^1H -ЯМР спектре наблюдается появление пиков в области $2.5\text{-}7.0\text{ ppm}$, а также увеличение интенсивности при 2.3 ppm . В соответствии с данными Ball с сопр. [183,197,222] данные сигналы могут соответствовать продуктам этерификации спиртов с кислотами (2.3 ppm , 4.1 ppm) и присутствию спиртов – размытый сигнал при $4.9\text{-}5.0\text{ ppm}$. Несмотря на то, что новые сигналы слабо обособлены и зачастую перекрываются между собой, удалось установить некоторые закономерности. Ниже в Таблице 12 приведено сравнение площадей пиков, характерных для эфирных функциональных групп МЭЖК и ближайших атомов.

Таблица 12 – Соотношение площадей сигналов функциональных групп на ^1H -ЯМР спектрах в образцах смеси исходных и окисленных МЭЖК высокоолеинового масла

Образец	Соотношение площадей*		
	$\text{O}-\text{CH}_3 / \alpha\text{-CH}_2$	$\text{O}-\text{CH}_3 / \beta\text{-CH}_2$	$\alpha\text{-CH}_2 / \beta\text{-CH}_2$
Исходные МЭЖК	0,97	0,99	1,01
Окисленные МЭЖК	0,54	0,51	0,95

*с учётом содержания протонов в каждой функциональной группе

Как известно, данные ^1H -ЯМР спектроскопии позволяют определить соотношение функциональных групп с учётом количества входящих в них протонов. Как и следует из строения исходных МЭЖК, количественное соотношение между функциональными группами составляет порядка 1. Однако, соотношение площадей сигналов атомов $\alpha\text{-CH}_2 / \beta\text{-CH}_2$ сохраняется порядка единицы и для образца смеси продуктов окисления МЭЖК, что свидетельствует о взаимосвязанности возникновения данных функциональных групп. Иными словами, они принадлежат одному и тому же соединению, образующемуся в ходе окисления

МЭЖК высокоолеинового масла. С другой стороны, наблюдается уменьшение относительной площади сигнала группы $O-\underline{C}H_3$, таким образом подтверждаются данные ИК-спектроскопии о накоплении сложных эфиров, отличных от исходных. Однако, принимая во внимание, разнообразие известных сложных эфиров (Таблица 5), образование которых теоретически возможно в ходе окисления МЭЖК, а также их интермедиатов, необходимо подтверждение предполагаемых функциональных групп ещё и при помощи ^{13}C -ЯМР, как дополнительного метода анализа.

В свою очередь, на данном этапе исследований ^{13}C -ЯМР спектр (Рисунок 52) не позволяют оценить изменения в реакционной смеси и является менее информативными. В области сигналов 60-77 ppm, характерной для большинства сложных эфиров, приведённых в Таблице 5, невозможно достоверно идентифицировать возникновение новых сигналов – лишь на уровне шумов. К тому же область 70-80 ppm на ^{13}C -ЯМР спектрах частично перекрывается сигналом $CDCl_3$, в связи с этим все последующие спектры детектировались с использованием дейтерированного диметилсульфоксида (37.5-42.5 ppm) в качестве растворителя.

Принимая во внимание вышеперечисленные результаты первичного спектрального анализа смесей окисленных МЭЖК высокоолеинового масла (Рисунки 48, 50, 52) и известные, согласно литературным источникам, возможные пути образования «новых» сложных эфиров (Таблицы 5 и 6), необходимо отметить крайне высокую схожесть продуктов и исходных веществ. Именно поэтому не наблюдаются существенные изменения на спектрах по ходу окисления, которые бы удалось однозначно интерпретировать. Исходя из этого, логично сделать вывод, что для более детального изучения образующихся продуктов необходимо предварительное разделение смеси продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха.

3.1.3.2.2. Первичное разделение и анализ продуктов окисления МЭЖК

Перед следующей стадией экспериментальных исследований были изучены возможные методы разделения реакционной смеси: перегонка/ ректификация, молекулярная дистилляция, экстракция, тонкослойная и колоночная хроматографии. Безусловно, они уступают в качестве деления компонентов газовой, газо-жидкостной, жидкостной, гельпроникающей и другим хроматографическим методам с применением современных колонок. Однако, перечисленные методы не позволяют разделять и собирать образцы в препаративных количествах для проведения последующих дополнительных анализов физико-химическими методами.

Для молекулярной дистилляции необходимо проведение процесса при низком давлении и повышенных температурах, что не удалось обеспечить ввиду весьма сложного аппаратного оформления. К тому же, из-за опасения концентрирования гидропероксидов на горячей поверхности рубашки, обогреваемой маслом, предварительно их восстанавливали трифенилфосфином. Однако, данный подход лишь усложняет состав разделяемой реакционной смеси, поэтому от него было решено отказаться.

В ходе предварительных экспериментов по разделению окисленных МЭЖК перегонкой при 110-130°C и 5-8 мм.рт.ст. удалось выделить крайне незначительную фракцию – менее 1 масс.% от загрузки. Помимо этого, наблюдалось изменение окраски смеси в кубовой части колонны, что свидетельствует о протекании химических превращений, следовательно, состав разделяемой смеси изменяется и получаемые результаты не могут считаться достоверными.

С другой стороны, избежать воздействия повышенных температур позволяет метод экстракции, он не требует сложной и дорогостоящей аппаратуры, однако высокая чёткость разделения достигается лишь при возможности подбора селективного экстрагента [286].

Среди вышеперечисленных методов разделения смеси продуктов окисления МЭЖК наиболее перспективными выглядят тонкослойная и колоночная хроматографии с силикагелем. Они позволяют работать с термолабильными веществами, а также разделять смеси компонентов с высоким сродством и схожим химическим строением.

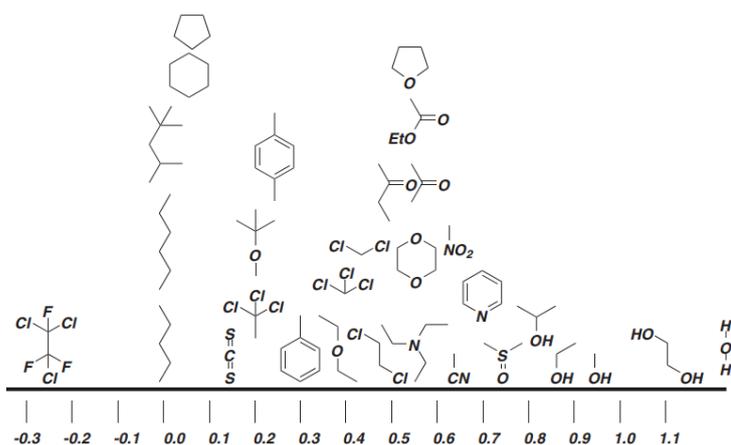


Рисунок 53 – Ряд полярности элюентов [287]

Изначально проводили эксперименты тонкослойной хроматографии с целью подбора элюента. В соответствии с данными Pirtung [287] на Рисунке 53 элюенты расположены на шкале по мере возрастания полярности, за «нулевую полярность» принимаются алканы нормального и изо-строения. Проведённые исследования показали, что при использовании элюентов более полярных, чем толуол, образец движется вместе с линией фронта элюента без какого-либо разделения. Для примера на Рисунке 54 приведены результаты тонкослойной хроматографии продуктов окисления МЭЖК высокоолеинового масла с элюентами различной полярности: толуол (А), метилэтилкетон (Б) и изопропиловый спирт (В). Разделение проводили для двух параллельных экспериментов на одной пластине.

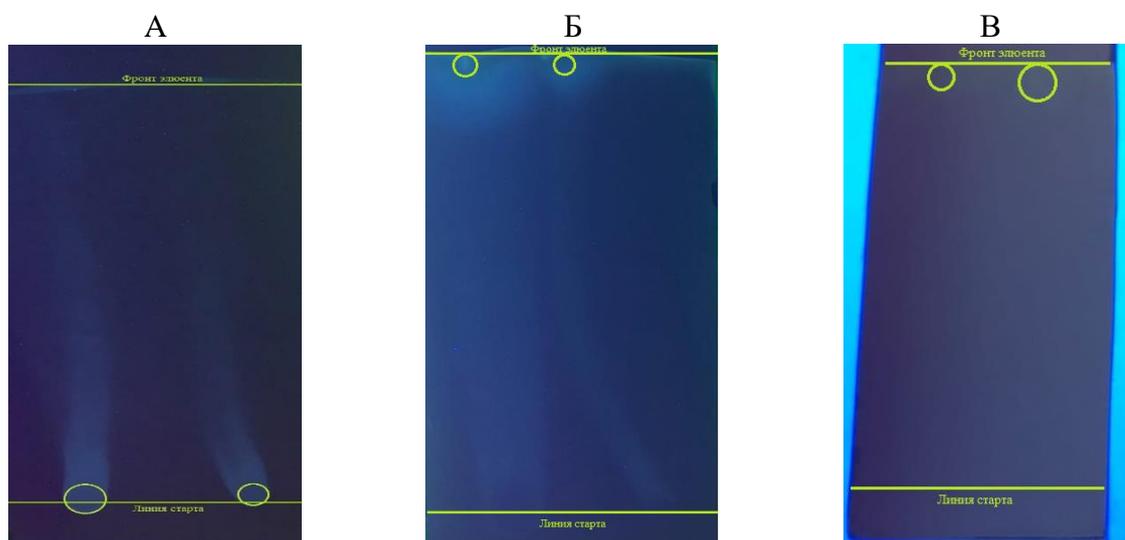


Рисунок 54 – Результаты тонкослойной хроматографии с элюентами различной полярности:

А – толуол, Б – метилэтилкетон, В – изопропиловый спирт

При элюировании толуолом наблюдается размытие исходных образцов, следовательно, наблюдается частичное разделение веществ. На самом деле, размытие при проведении ТСХ характерно для многих полярных компонентов. Причиной возникновения наблюдаемого феномена является близкие значения R_F факторов компонентов или их фракций [287,288].

Исходя из полученных результатов, логично сделать вывод, что элюент должен обладать полярностью со значением между толуолом (0,3) и метилэтилкетонем (0,5). В ходе дальнейших экспериментов с варьированием полярных и неполярных компонентов состава элюента удалось установить, что наилучшее разделение достигается при элюировании образца смесью толуол/гексан/метанол = 90/10/1 об. Возможность применения элюента на основе толуола также показана в работе Christopoulou [289]. Результаты, полученные на пластинах с силикагелем, были подтверждены на приборе для ТСХ с кварцевыми стержнями, покрытыми силикагелем, и оснащённым пламенно-ионизационным детектором. Хроматограмма приведена на Рисунке 55.

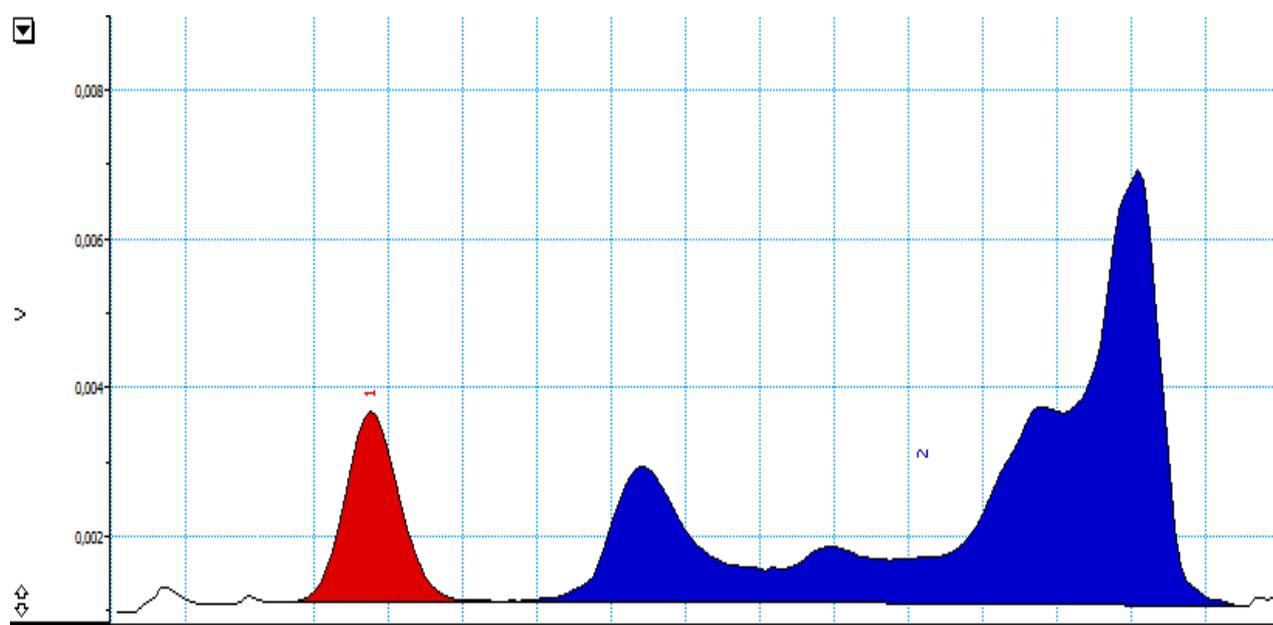


Рисунок 55 – Результаты тонкослойной хроматографии, элюент – толуол/гексан/ метанол = 90/10/1 об

На следующим 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. Для отделения первой фракции потребовалось порядка 100-110 мл элюента, для выделения второй – колонку промывали изопропанолом, что свидетельствует о существенном различии свойств данных групп веществ. Применение более полярного элюента, который занимает активные центры силикагеля и уменьшает взаимодействие между веществами и адсорбентом, позволяет полностью удалить вещества из колонки, что подтверждается сходимостью материального баланса. Результаты приведены на Рисунке 56. Для сравнения также показаны результаты хроматографии исходных МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла.

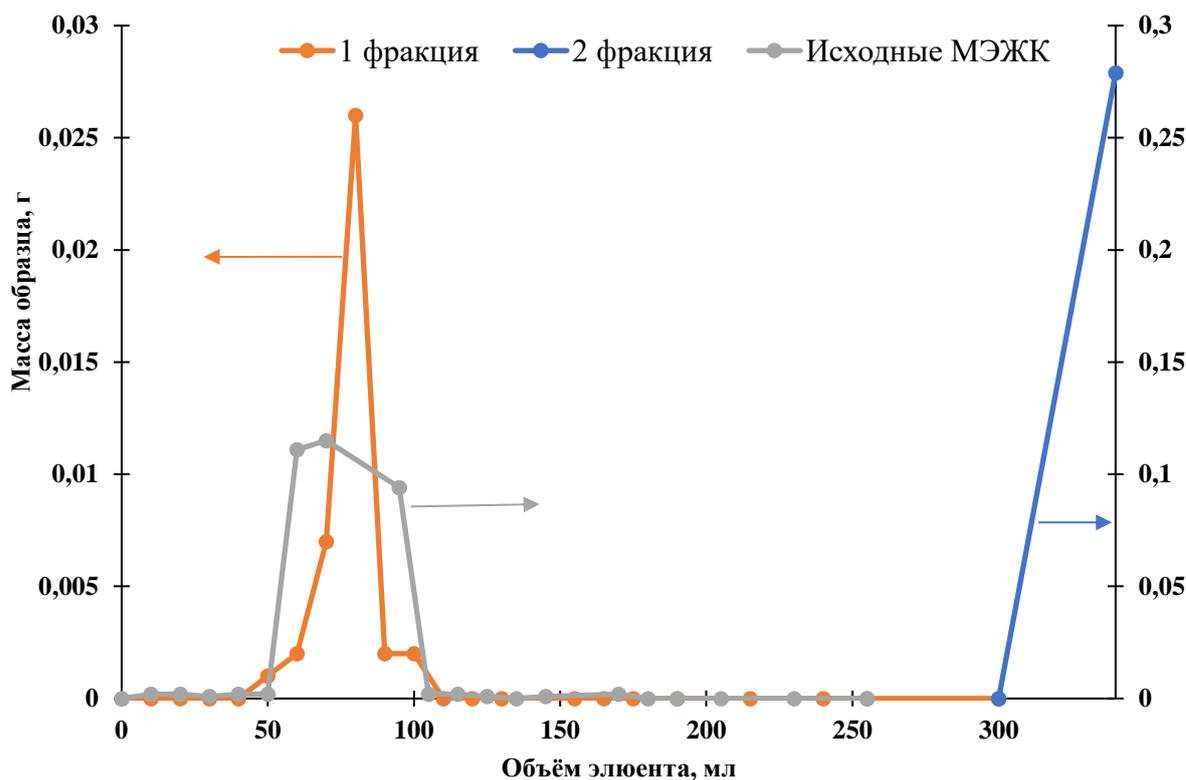


Рисунок 56 – Результаты колоночной хроматографии продуктов окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла, элюент – толуол/гексан/метанол = 90/10/1 об

Ориентируясь на объём необходимый для элюирования образца исходных МЭЖК, можно судить о том, что первая фракция содержит вещества, мало отличающиеся по молекулярной массе, строению и сродству с силикагелем от исходных молекул. С одной стороны, это подтверждается согласующимся массовыми долями фракций «Эпоксиды + $C_{16}O$ » ≈ 14 масс.% и «Тяжёлые продукты» ≈ 85 масс.% (Таблица 10), установленные по результатам газо-жидкостной хроматографии. Также необходимо отметить, что распределение фракций по результатам газо-жидкостной и колоночной хроматографий хорошо согласуются по ходу окисления. На Рисунке 57 приведено сравнение результатов.

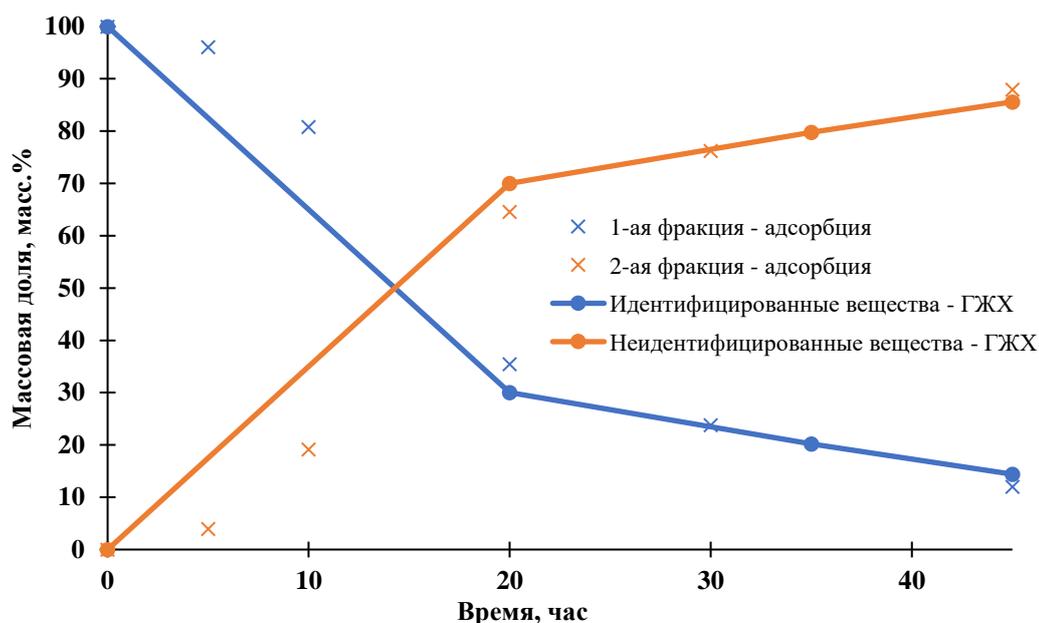


Рисунок 57 – Сравнение результатов газо-жидкостной и колоночной хроматографий по ходу окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла, элюент – толуол/гексан/метанол = 90/10/1 об.

■ – результаты колоночной хроматографии, ● – результаты газо-жидкостной хроматографии

Для проверки предположения о распределении эпокси-производных МЭЖК между выделенными фракциями, как основного идентифицируемого продукта окисления МЭЖК, был проведён анализ собранных образцов с помощью ИК-спектроскопии (Рисунок 58). Результаты подтверждают отсутствие соединений с оксирановыми циклами ($830-870\text{см}^{-1}$) [272,290,291] во второй фракции, что согласуется с предположением о составе первой. Спектры исходных веществ и первой фракции также отличаются сигналами в областях 1584 и 1487 см^{-1} , что может свидетельствовать о наличии веществ с сопряжёнными π -системами [292].

При анализе полученных ИК-спектров можно сделать главный вывод – во фракции «тяжёлых» продуктов (вторая фракция) сконцентрированы «новые» сложные эфиры. Это подтверждается ростом соотношения интенсивностей пиков, карбонильной и метиленовой групп, ростом интенсивности сигналов -C=O (1740 см^{-1}) и C-O- (1168 см^{-1}). С другой стороны, увеличение интенсивности сигналов в области $1500-500\text{ см}^{-1}$ говорит об образовании олигомерных продуктов [293].

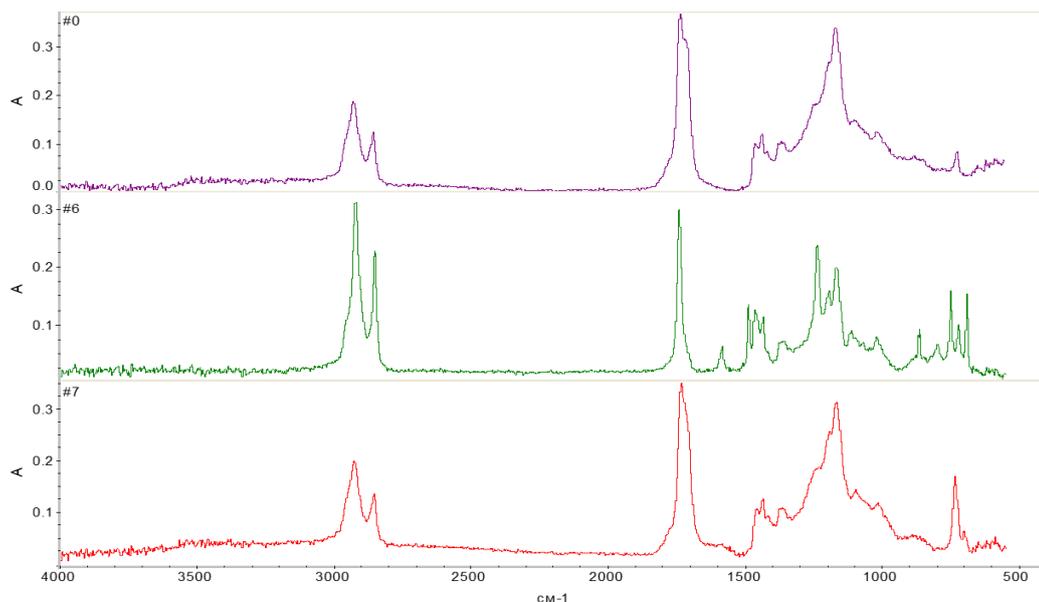


Рисунок 58 – Сравнение ИК-спектров смеси продуктов окисления МЭЖК высокоолеинового масла (верхний спектр), первой (центральный спектр) и второй фракции (нижний спектр) хроматографического разделения

Ввиду того, что интенсивность и, в большей степени, форма сигнала карбонильной группы меняется для образцов, представленных на Рисунке 58, можно сделать вывод, что посредством колоночной хроматографии удалось выделить из образца продуктов окисления МЭЖК высокоолеинового масла искомую фракцию, содержащую в своем составе «новые» сложные эфиры.

3.1.3.2.3. Разделение и анализ фракций олигомерных продуктов окисления МЭЖК

Как уже говорилось ранее в п.3.1.3.2.2, вторую фракцию, которая имела яркую окраску, вымывали из колонки элюированием изопропанолом, на Рисунке 59 показано увеличение площади пятна (проекции на плоскость) по мере её прохождения по слою адсорбента, что может быть вызвано либо наблюдаемым частичным разделением компонентов, либо медленно устанавливающимся равновесием между веществами и силикагелем.

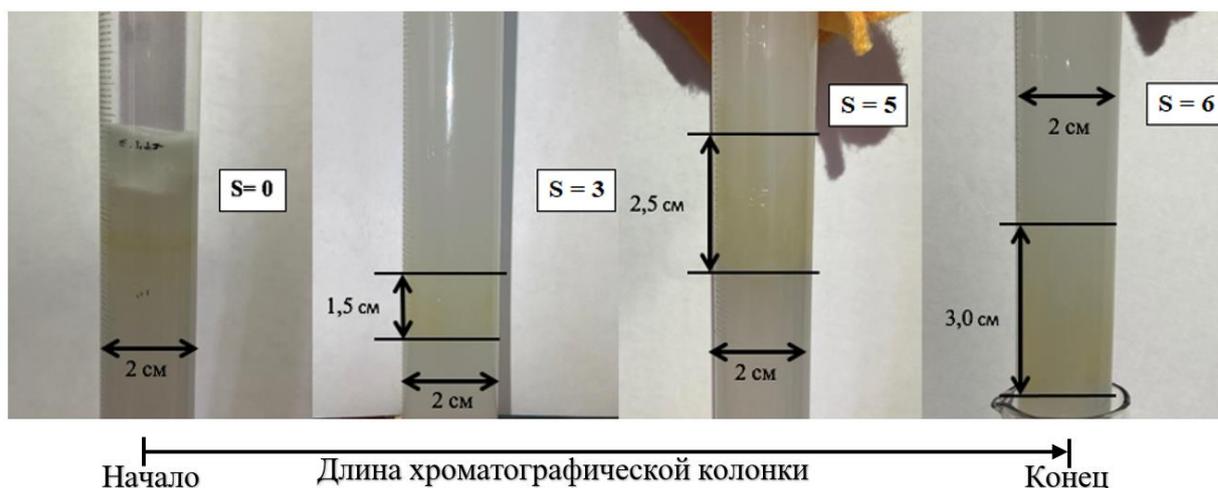


Рисунок 59 – Изменение площади второй фракции веществ по мере прохождения адсорбционного слоя

Для проверки предположения о протекании разделения от второй фракции по мере выхода из колонки были отобраны верхняя и нижняя часть в малых количествах – порядка 15 масс.% от её общего количества. Результаты проведённых анализов образцов приведены на Рисунках 60 – 65.

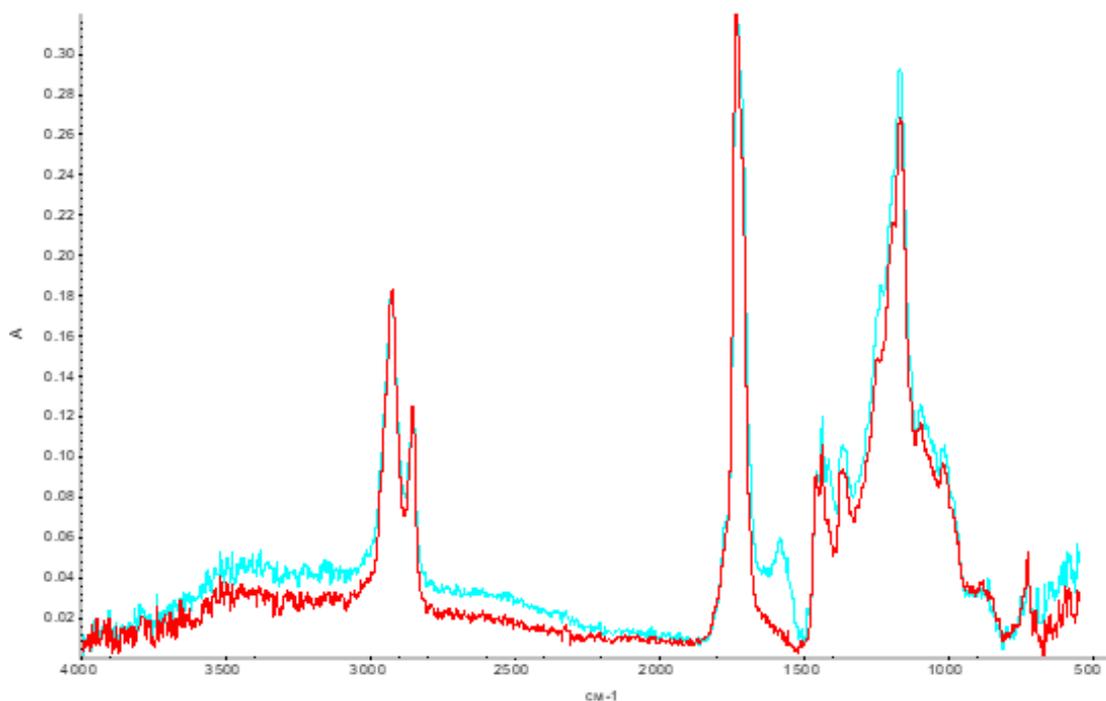


Рисунок 60 – Сравнение ИК-спектров образцов, отобранных из верхней (голубая линия) и нижней (красная линия) части второй фракции веществ по мере прохождения адсорбционного слоя

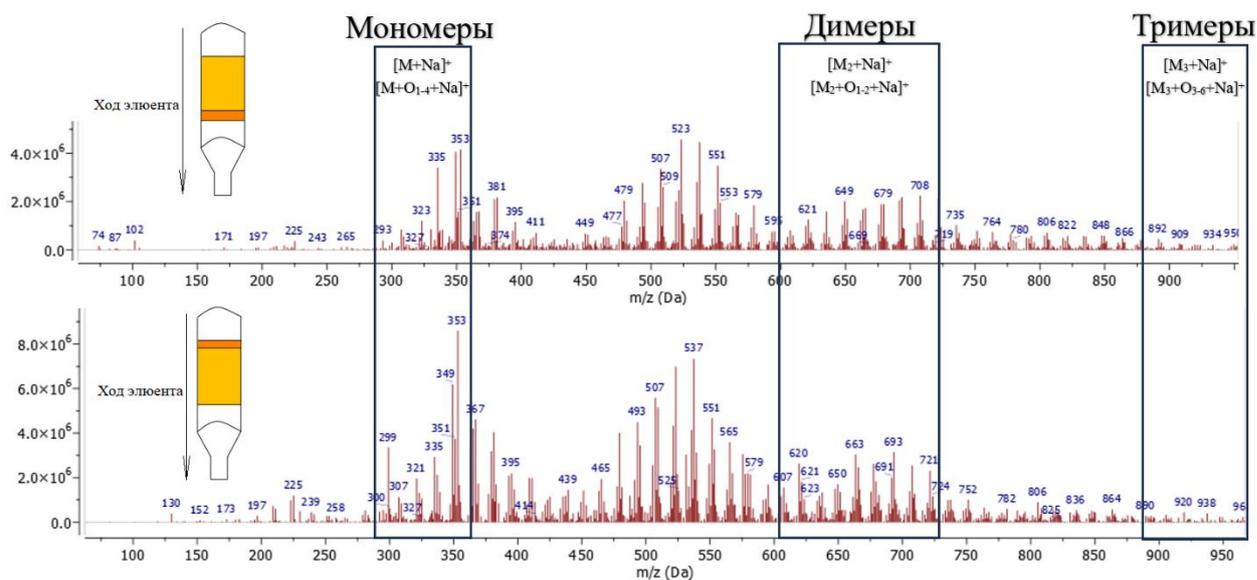


Рисунок 61 – Сравнение ВЭЖХ-МС-спектров (область положительных ионов) образцов, отобранных из верхней и нижней части второй фракции веществ по мере прохождения адсорбционного слоя

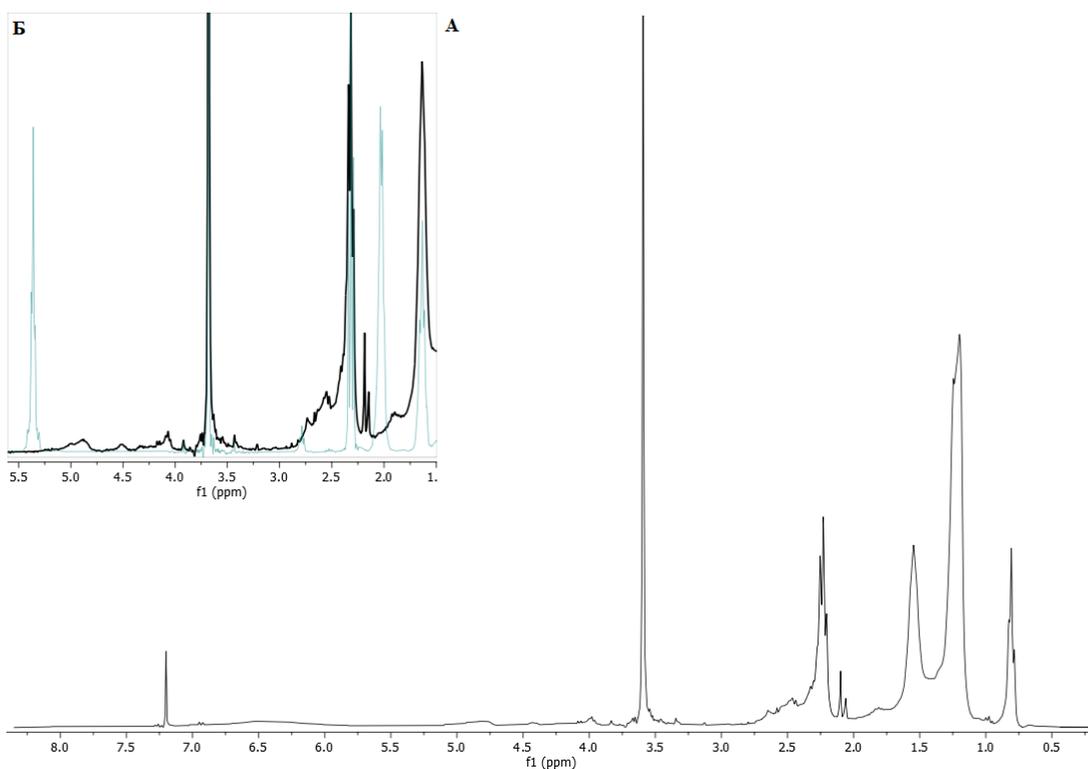


Рисунок 62 – (А) ¹H-ЯМР-спектр верхней части тяжёлых продуктов;
 (Б) сравнение областей 1.5-5.5 ppm ¹H-ЯМР-спектров исходного сырья (синяя линия) и
 верхней части тяжёлых продуктов (чёрная линия)

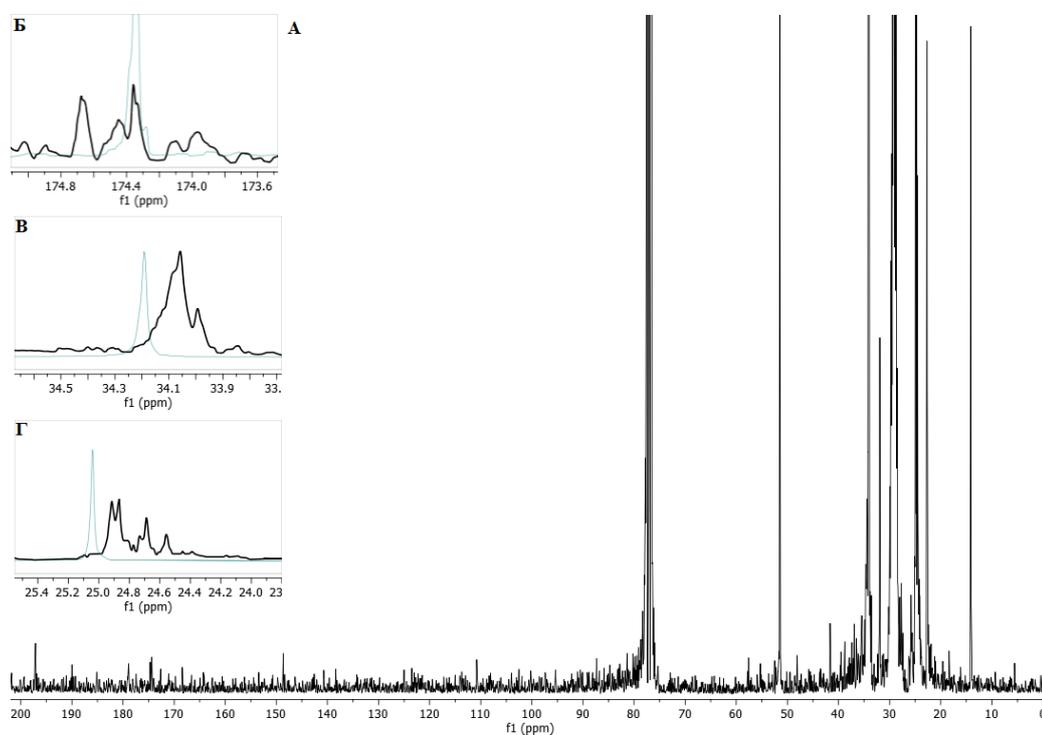


Рисунок 63 – (А) ¹³С-ЯМР-спектр верхней части тяжёлых продуктов;
 (Б) – (Г) сравнение областей 173.5-175.0; 33.7-35.0; 23.8-25.5 ppm со спектром исходного
 сырья (синяя линия)

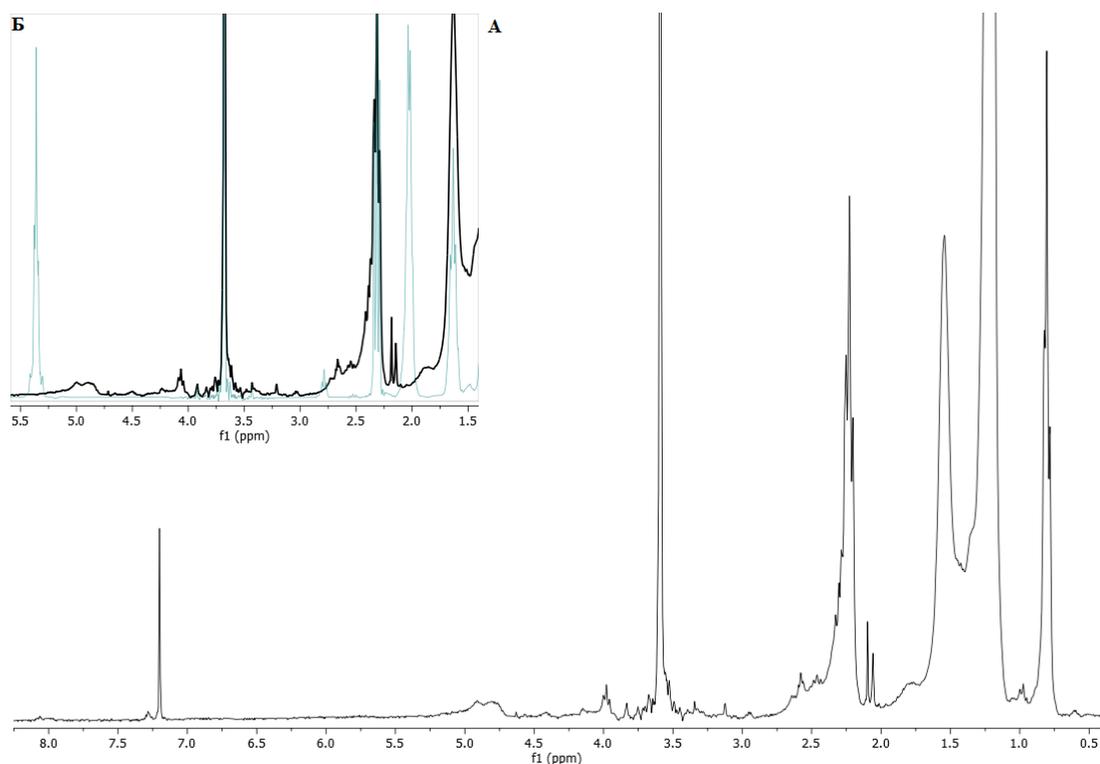


Рисунок 64 – (А) ¹H-ЯМР-спектр нижней части тяжёлых продуктов;
 (Б) сравнение областей 1.5-5.5 ppm ¹H-ЯМР-спектров исходного сыра (синяя линия) и
 нижней части тяжёлых продуктов (чёрная линия)

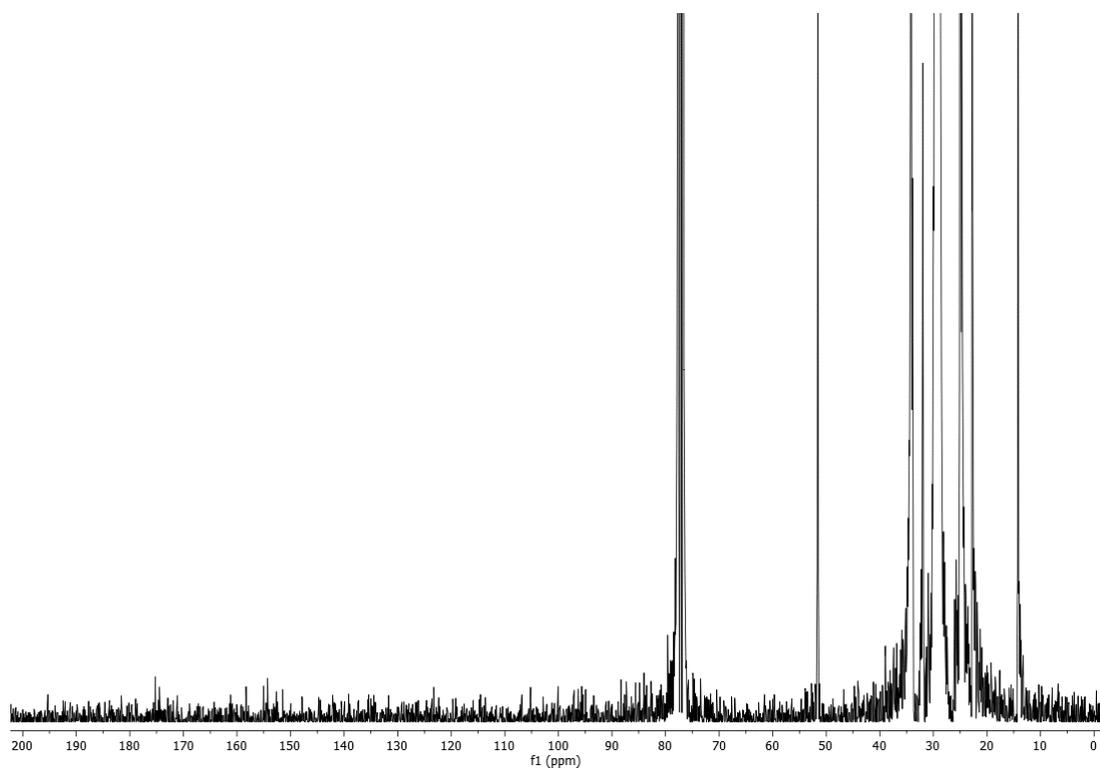


Рисунок 65 – ¹³C-ЯМР-спектр нижней части тяжёлых продуктов

Проведённый анализ отобранных образцов при помощи ВЭЖХ-МС позволил однозначно установить, что «новые» сложные эфиры сконцентрированы во фракции с

молекулярной массой больше, чем у исходного сырья, данный факт согласуется с результатами ИК-спектроскопии [222]. Согласно литературным источникам, в области положительных ионов [294–296] полученные значения m/z интерпретируется для ионов $[M+Na]^+$ или $[M+K]^+$, где M – углеводородная молекула МЭЖК. Помимо приведённых результатов, на увеличение молекулярной массы по ходу окисления МЭЖК косвенно указывает уменьшение растворимости реакционной смеси в гексане с ростом конверсии двойных связей.

На основании спектров, приведённых на Рисунке 61, удалось установить наличие во фракции олигомерных веществ с молекулярными массами, характерными для молекул мономеров, димеров и тримеров в диапазонах 290-360, 580-600 и 880-930 г/моль [297].

Согласно данным литературных источников [176,298,299] слабые сигналы в области 200-277 m/z относятся к легколетучим веществам, образующимся в ходе окисления МЭЖК.

Среди фракции мономерных продуктов удалось идентифицировать несколько групп соединений. Так, например, ион с величиной m/z равной 335 соответствует частице $[M+O+Na]^+$ – эпоксид, кетон или спирт. Анализ спектральных данных позволил установить наличие сигналов на ^{13}C -ЯМР спектрах – 195-197 и 41,6 ppm и 1H -ЯМР – сигналы при 2,46 ppm, что наиболее вероятно соответствует кето-производному МЭЖК [300]. На ИК-спектрах характерный для $C=O$ группы находится в области, близкой к эфирной [301,302], поэтому идентифицировать его не удалось. В соответствии с результатами исследований [303] значения m/z 349-351 соответствуют гидропероксидам.

Согласно выводам авторов работ [176,237,294–296,304,305], фракция димерных и тримерных продуктов представляют собой исходные молекулы и продукты окисления с $C-O-C$ и $C-O-O-C$ сшивками.

Согласно работе Ball [197] взаимодействие кислот и спиртов приводит к накоплению сложных эфиров в ходе окисления МЭЖК. Принимая во внимание известные кислоты, образующиеся при окислении МЭЖК, и механизм протекания гомолитического распада гидропероксидов с дальнейшим образованием спиртов, можно предположить конечные продукты этерификации с наименьшей и наибольшей молекулярными массами. Так, например, молекулярная масса октилформиата составляет 158 г/моль, в свою очередь для метил-, ундеканового эфира C_{11} -диосновной кислоты – 400 г/моль. Аналогичные значения характерны и для сложных эфиров, образующихся при межмолекулярном и внутримолекулярном протекании реакции Байера-Виллигера [182,188,189]. Данный диапазон совпадает с величинами, характерными для фракции мономеров.

С другой стороны, данные, представленные в ряде источников, позволяют предположить протекание раскрытия оксиранового цикла [209,210] и взаимодействие

двойных связей с кислотами [187,205], приводящих к образованию сложных эфиров с молекулярными массами в диапазоне от 340 до 512 г/моль.

Как видно из приведённых результатов (Рисунки 62 и 64), различия между ^1H -ЯМР-спектрами исходной смеси МЭЖК и выделенных фракций тяжёлых веществ наблюдаются в широкой области 2.0-5.0 ppm. Исчезновение пика при 2.0 и 5.3 ppm свидетельствует о полной конверсии исходных двойных связей. С другой стороны, появление интенсивных сигналов на обоих спектрах в диапазонах 1.5-2.8 и 4.1-5.0 ppm свидетельствует об образовании продуктов многочисленных радикально-цепных реакций. Так, например, уширение пиков в результате возникновения новых и перекрытия сигналов в областях 2.2-2.8 и 1.5-1.8 ppm, характерных для $\alpha\text{-CH}_2$ и $\beta\text{-CH}_2$ атомов, соответственно, подтверждает образование сложных эфиров. Также это предположение согласуется с данными ^{13}C -ЯМР спектров верхней части тяжёлых продуктов (Рисунок 63): наблюдается возникновение нового сигнала в области, характерной для эфирной группы – 174.7 ppm. Помимо этого сигнала удалось обнаружить расщепление и образование новых пиков, характерных для α - и $\beta\text{-CH}_2$ атомов – области 34.0 и 24.8 ppm, соответственно.

Отобранные образцы фракции тяжёлых веществ на ИК-спектрах различаются лишь в области 1580 см^{-1} , аналогичное различие наблюдается и на ^1H -ЯМР спектрах – размытый пик в области 6.5 ppm. Данный сигнал может относиться к соединениям с конъюгированными двойными связями [306,307], что согласуется с наличием сигналов в областях, характерных для двойных связей, на ^{13}C -ЯМР-спектрах 120-160 ppm. Из-за того, что конверсия двойных связей в ходе окисления МЭЖК измерялась йодометрическим методом, следует заметить, что некоторые непредельные соединения не вступают в эту реакцию. Если вещество имеет у двойной связи I- и M-заместители, то это либо сильно замедляет реакцию, либо ингибирует ее [308].

Таким образом на первом этапе разделения смеси продуктов окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла удалось выделить фракцию тяжёлых продуктов, которая содержит в своём составе «новые» сложные эфиры, образующиеся в ходе окисления. Однако, применённый подход для разделения данной фракции не позволил добиться чёткого разделения веществ и обособления вновь появляющихся сигналов на спектрах, наблюдается перекрытие пиков. Как правило, в литературных источниках разделение ограничивается отделением фракции непрореагировавших эфиров и веществ, мало отличающихся от исходного сырья по своему строению, от полярных продуктов олигомеризации с большей молекулярной массой [288,309,310]. Однако, именно наличие в смеси большого количества веществ со схожим строением и высокой аффинностью затрудняет процедуры разделения и определения строения искомым соединений. Как известно, в процессах разделения веществ

применяется понятие «теоретическая тарелка» т.е. число реальных тарелок и высоты насадочного слоя, которые обеспечивают сепарацию компонентов смеси до равновесного состава [311]. Аналогично числу или высоте контактных устройств в процессе дистилляции, при проведении колоночной хроматографии длина адсорбционного слоя влияет на качество разделения веществ с высоким сродством [312].

Ввиду того, что при элюировании фракции тяжёлых веществ из колонки изопропанолом наблюдалось частичное разделение веществ, то для изучения возможности разделения была проведена серия экспериментов с увеличением длины адсорбционного слоя. Результаты приведены ниже на Рисунке 66.

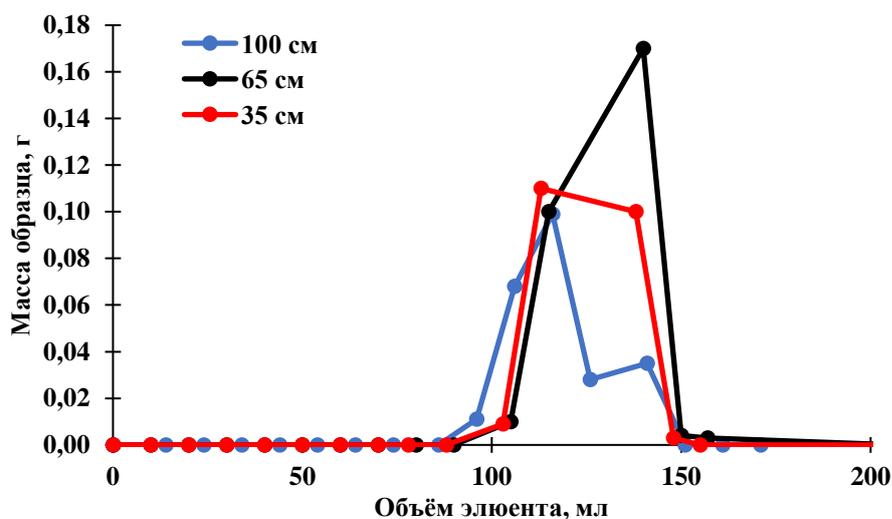


Рисунок 66 – Результаты колоночной хроматографии фракции тяжёлых веществ, элюент – изопропанол

Результаты проведённых экспериментов показали, что увеличение высоты адсорбционного слоя силикагеля не приводит к разделению исследуемой фракции, объём, требуемый для выхода образцов из колонки, во всех трёх экспериментах одинаковый. Дальнейшее увеличение длины колонки оказалась нецелесообразным ввиду высокой плотности адсорбционного слоя и уменьшения скорости прохождения элюента даже при подключении вакуумного насоса, аналогично установке, приведённой в работе Shouchuang [312].

На следующем этапе исследований с целью разделения образца применяли иной подход к колоночной хроматографии, основанный на варьировании состава элюента. Суть и достоинства метода препаративной градиентной хроматографии подробно описаны в работе Зайдель-Моргенштерна [313]. Согласно данным Johnston [314] полярные жироподобные вещества не удаётся селективно разделить на силикагеле, однако, при постепенное увеличение доли более полярного компонента в составе элюента позволяет достичь разделение смеси. Аналогично предыдущей части исследований, изначально проводили предварительные

исследования с целью подбора состава элюента с помощью ТСХ. Результаты проведённых экспериментов приведены на Рисунке 67.

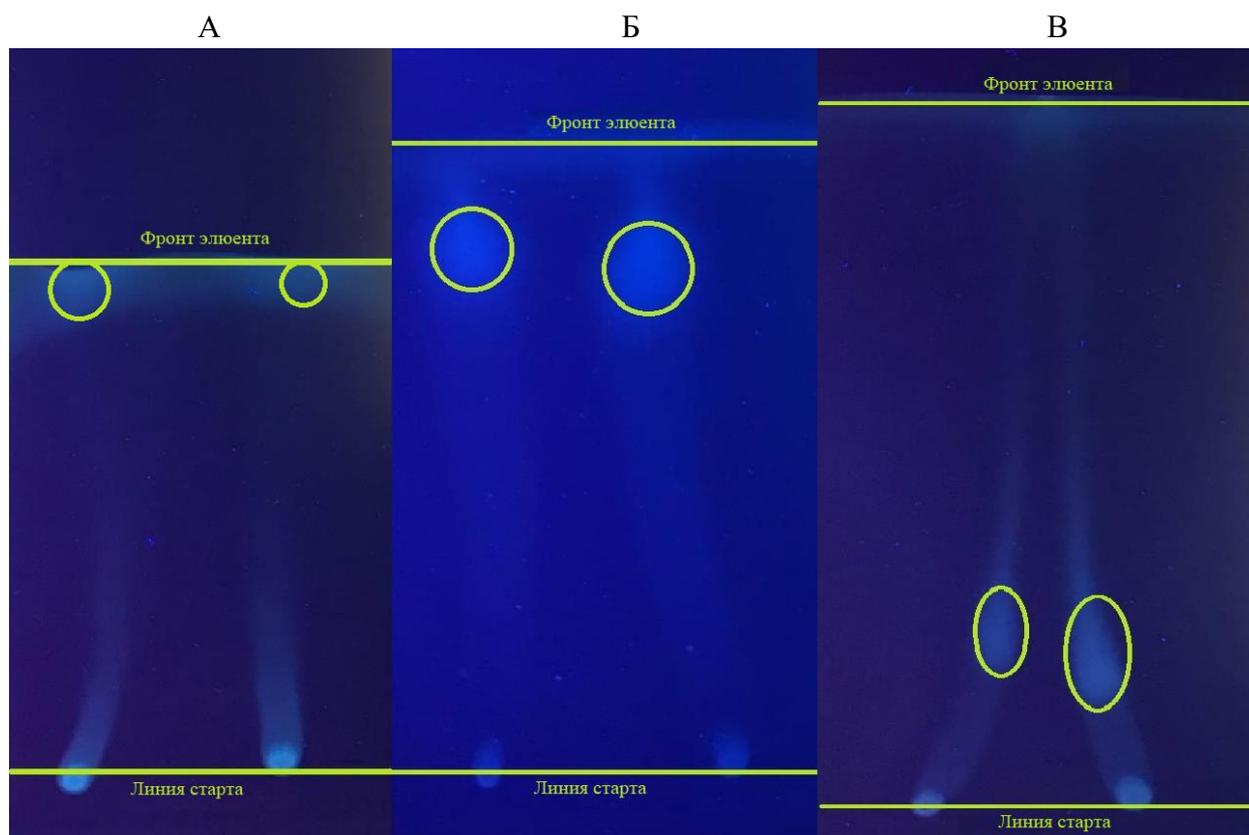


Рисунок 67 – Результаты тонкослойной хроматографии фракции тяжёлых веществ (А) – изопропанол, (Б) – изопропанол/толуол = 10/90, (В) – изопропанол/толуол = 3/97 об.

Как видно из представленных результатов уменьшение полярности элюента, т.е. концентрации полярного компонента, позволяет выделить группу веществ из тяжёлых соединений. Для дальнейших экспериментов был выбран наиболее оптимальный состав – изопропанол/ толуол = 3/97 об., т.к. наблюдается чёткое обособление отделённой фракции. Необходимо обратить внимание, на всех представленных хроматограммах наблюдается наличие остаточного количества образца на линии старта, что может быть обусловлено перегрузкой адсорбционного слоя. Иными словами, даже в случае применения чистого изопропилового спирта, который позволяет удалить вещества с адсорбционного слоя силикагеля, не все вещества элюируются на пластинке.

Сначала колоночную хроматографию фракции тяжёлых веществ, выделенных на этапе ранее, проводили при пропускании через колонку 50 мл порций элюента с градиентным изменением каждой. Суммарный объём элюента составил 650 мл. Как видно из результатов хроматограммы, приведённой на Рисунке 68 (А), образец элюируется из колонки двумя пиками: 140-250 мл и 340-640 мл, при соотношении масс фракций равном 1,0/1,7. Исходя из формы первого пика было предположено, что он является суммарным для двух,

перекрывающихся друг друга из-за недостаточной эффективности разделения. На Рисунке 68 (А), предполагаемые наложившиеся пики выделены зелёным и красным цветами.

Исходя из результатов первого эксперимента, можно судить, что вещества начинают вымываться из колонки 5 об.% раствором ИПС/ толуол. Поэтому для проверки ранее выдвинутого предположения о наличии двух перекрывающихся пиков в составе фракции, выходящей из колонки на 140-250 мл проводился эксперимент при увеличении объёма пропускаемой через колонку подвижной фазы до 100 мл, а начальная концентрация спирта в элюенте составляла 5 об.% – Рисунок 68 (Б). Таким образом удалось достичь улучшения качества разделения образцов. По всей видимости, в предыдущем эксперименте (Рисунок 68 (А)) не было достаточно 50 мл объёма подвижной фазы для выхода фракций, либо насыщение адсорбционного слоя остаточным количеством предыдущей порции элюента с меньшей полярностью затрудняло процесс десорбции образцов с силикагеля.

С целью дальнейшего повышения эффективности разделения и более чёткого отделения двух пиков (зелёных и красный на Рисунке 68) были проведены эксперименты с пониженной концентрацией ИПС в элюенте – Рисунок 68 (В). Однако, ожидаемого результата не удалось добиться. Несмотря на это, необходимо обратить внимание, характер, форма пиков и объём элюирования в экспериментах сохраняется, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости и согласованности результатов.

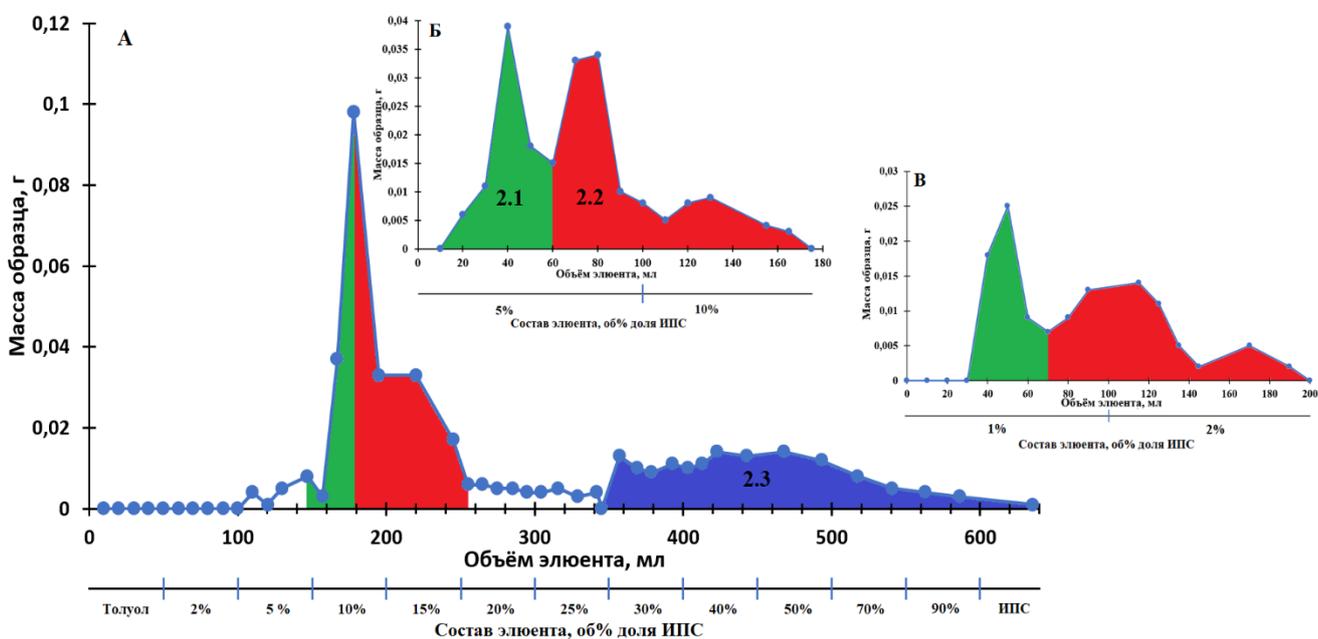


Рисунок 68 – Результаты колоночной хроматографии при градиентном варьировании состава (А) – 50 мл порций, (Б) – 100 мл порций элюента (В) – уменьшение шага градиентного изменения состава подвижной фазы

По итогу проведённых экспериментов при применении методики градиентного элюирования удалось достичь разделения фракции тяжёлых веществ, образующихся при

окислении МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла, на три группы веществ с помощью колоночной хроматографии. Собранные образцы проанализировали с помощью ИК- (цвета спектров согласуются с хроматограммами на Рисунках 68), ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии – Рисунки 70-74. В ходе дальнейших экспериментов собранные образца нумеровали 2.1-2.3.

3.1.3.2.4. Спектральный анализ сложноэфирных соединений в составе смеси продуктов окисления МЭЖК

На следующем этапе, образцы выделенных фракций исследовали с помощью различных методов спектрального анализа. Как видно из представленных на Рисунке 69 результатов ИК-спектроскопии, практически все сложные эфиры сконцентрированы в первых двух образцах, которым соответствуют зелёный и красный пики на хроматограммах (Рисунок 68). В свою очередь, третий образец содержит в своём составе крайне малое количество сложных эфиров. Оценивая соотношение интенсивностей пиков $C=O$ (1740 см^{-1}) и CH_2 ($2900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$), можно сделать вывод, что во фракции 2.1 сконцентрировано большее количество сложноэфирных групп. Важно отметить, существенное различие в интенсивностях сигналов фракций 2.1 и 2.2 наблюдается в областях 3460 и 1740 см^{-1} .

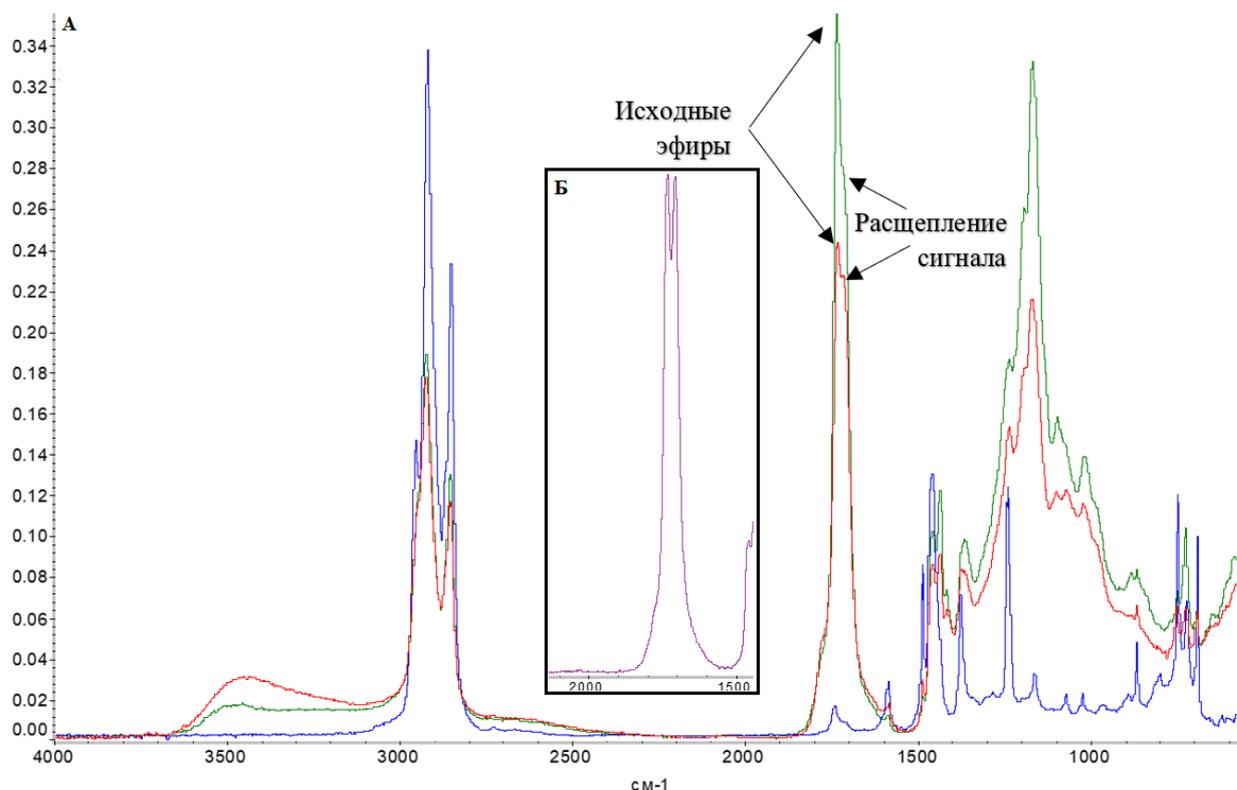


Рисунок 69 – Результаты ИК-спектроскопии фракций тяжёлых веществ, выделенных с помощью колоночной хроматографии (А): зелёная линия – фракция 2.1, красная линия – фракция 2.2, синяя линия – фракция 2.3; (Б): увеличенный масштаб области $1500\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ фракции, выделенной при элюировании образца смесью толуол/ бутанол.

На самом деле, наблюдаемая интенсификация сигнала в области гидроксильных групп может косвенно свидетельствовать о протекании реакции раскрытия эпоксидов кислотами, в ходе которой образуются «новые» сложные эфиры. Однако, при сравнении данных из Таблицы 13 для первых двух образцов большая интенсивность сигнала характерного для сложноэфирной

группы наблюдается во фракции 2.1. Однако обратная ситуация отмечается для гидроксильных групп. Поэтому, исходя из полученных результатов, не удаётся установить прямую зависимость между концентрацией групп С=О и ОН. Важно отметить, на ИК-спектрах фракций 2.1 и 2.2 присутствует незначительное расщепление сложноэфирного пика, что говорит об обособлении сигнала группы С=О, характерной для «новых» эфиров.

Таблица 13 – Интенсивность сигналов на ИК-спектрах выделенных фракций

№ фракции	Функциональная группа			Соотношение интенсивностей	
	С=О	СН ₂	ОН	С=О / СН ₂	С=О / ОН
2.1	0,357	0,189	0,017	1,89	21,00
2.2	0,244	0,177	0,031	1,38	7,87
2.3	0,016	0,338	-	0,05	-

Более заметного расщепления удалось достичь при применении в качестве подвижной фазы смеси с меньшей полярностью. В качестве элюента применялась смесь бутанол-1/толуол с градиентным изменением состава 1-5 об.% спирта. ИК-спектры регистрировали непосредственно с кристалла – Рисунок 69 (Б). Результаты данного эксперимента колоночной хроматографии согласуются в характере распределения фракций и иных закономерностей, отмеченных ранее для состава ИПС/толуол. Таким образом можно однозначно сказать, что наблюдаемое уширение и смещение сигнала при 1740 см⁻¹ в ходе окисления МЭЖК (Рисунок 48) обусловлено наложением двух пиков, перекрывающих друг друга.

По всей видимости, фракция 2.1 (синяя линия на Рисунке 69) представляет собой группу веществ – продуктов олигомеризации, пути образования которых, подробно описаны в работе [163]. На спектре наблюдается крайне низкое соотношение интенсивностей сигналов групп С=О/ СН₂ при 1740 и 2900-3000 см⁻¹, соответственно. Данный факт свидетельствует о высокой концентрации продуктов «С-С» сшивок углеводородных цепей без участия кислорода в отобранной фракции 2.3.

Несмотря на сходимость материального баланса, т.е. равенство масс загруженного образца и суммы собранных фракций при проведении колоночной хроматографии, на первом этапе анализа ¹Н- и ¹³С-ЯМР спектров проведён поиск сигналов, характерных для компонентов, входящих в состав элюента. Полный перечень характерных сигналов для толуола, как основного компонента подвижной фазы (¹Н-ЯМР: δ 7.27 – 7.07 (m), 2.32 (d); ¹³С-ЯМР: δ 138.0, 129.0, 128.5, 125.9, 21.6) на представленных спектрах не наблюдается. В свою очередь, присутствующие на ¹Н-ЯМР спектрах сигналы при 7.0 (d), 7.1 (t) и 7.4 (t) ppm не соответствуют данным, представленным в источниках [248,272]. Однако, нельзя полностью исключать возможность наличия остаточных количеств элюента. Также из-за применения в

качестве растворителя диметилсульфоксида, на протонных спектрах наблюдается пик при 3.33 ppm характерный для примеси воды, пик растворителя – 2.5 ppm [315].

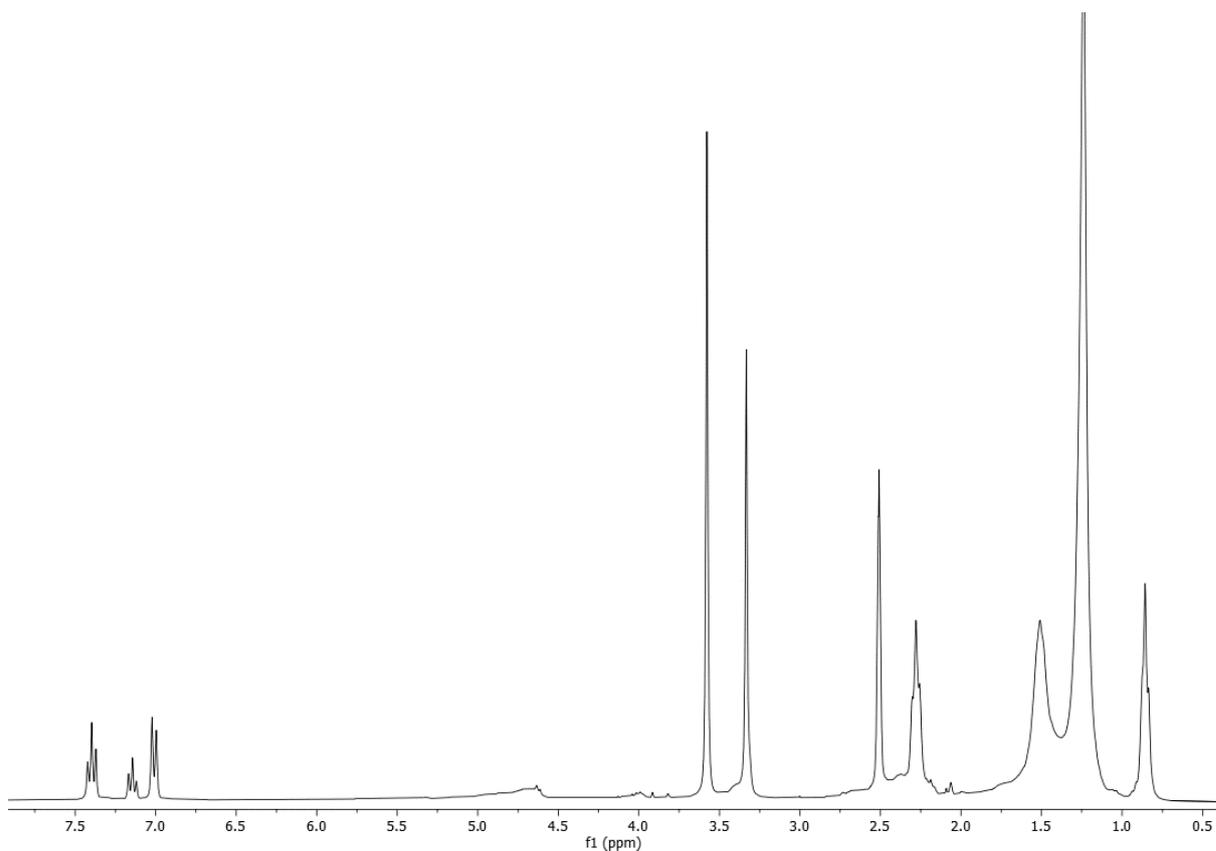


Рисунок 70 – ¹H-ЯМР спектр первой фракции тяжёлых веществ

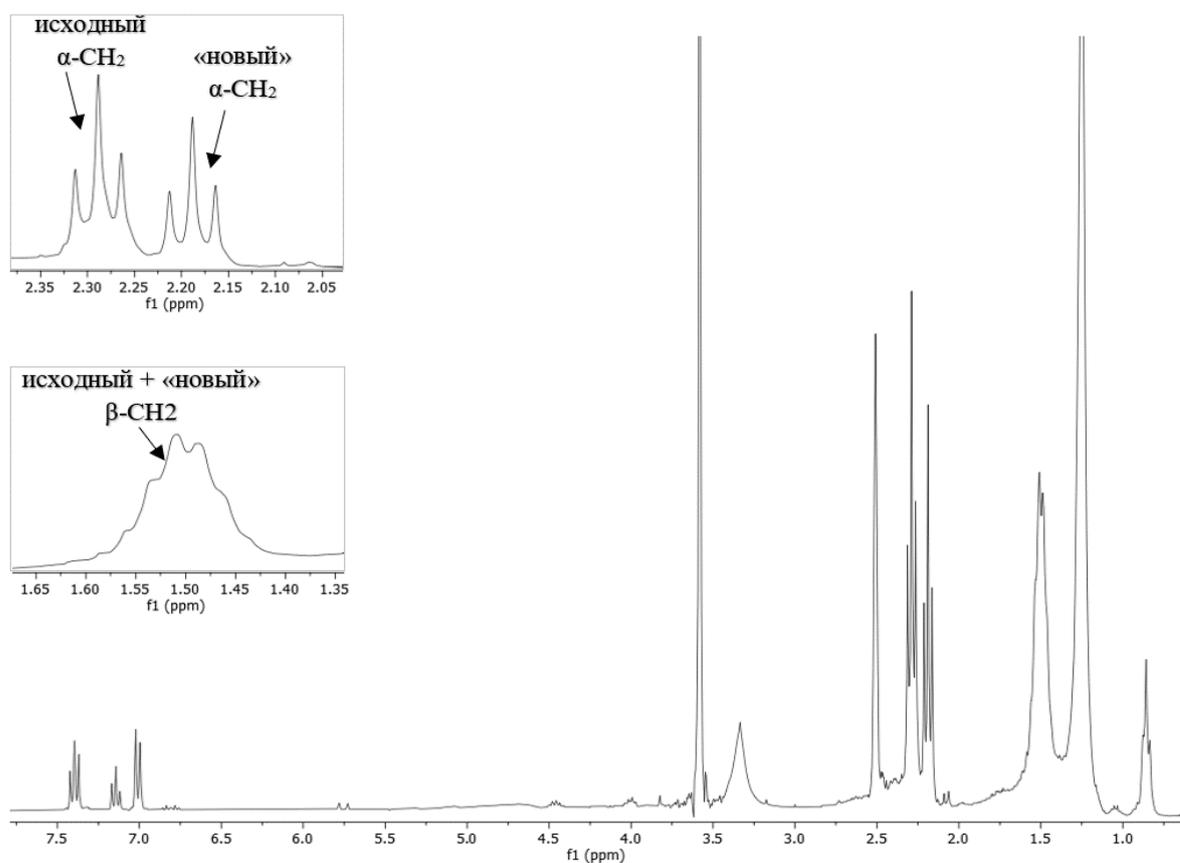


Рисунок 71 – ¹H-ЯМР спектр второй фракции тяжёлых веществ

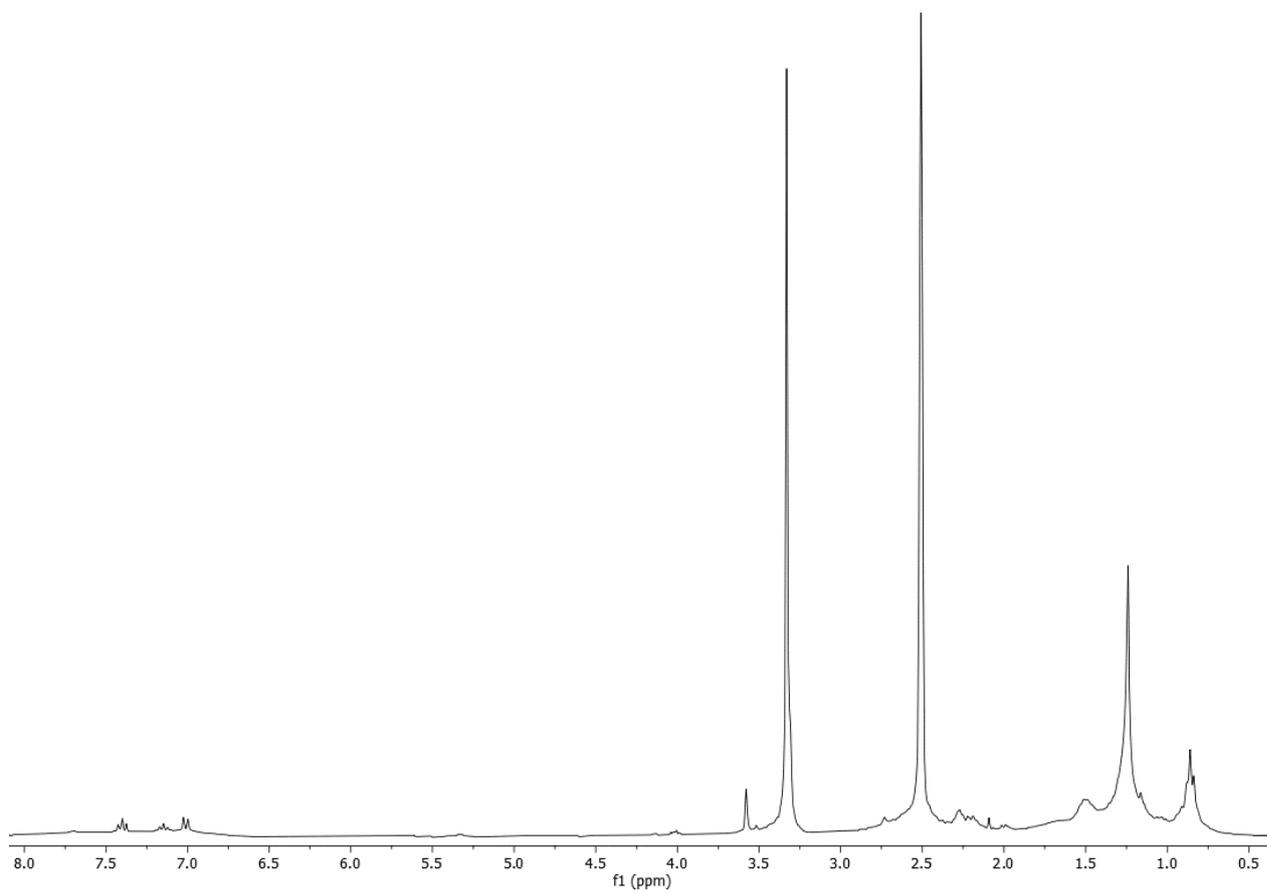


Рисунок 72 – ^1H -ЯМР спектр третьей фракции тяжёлых веществ

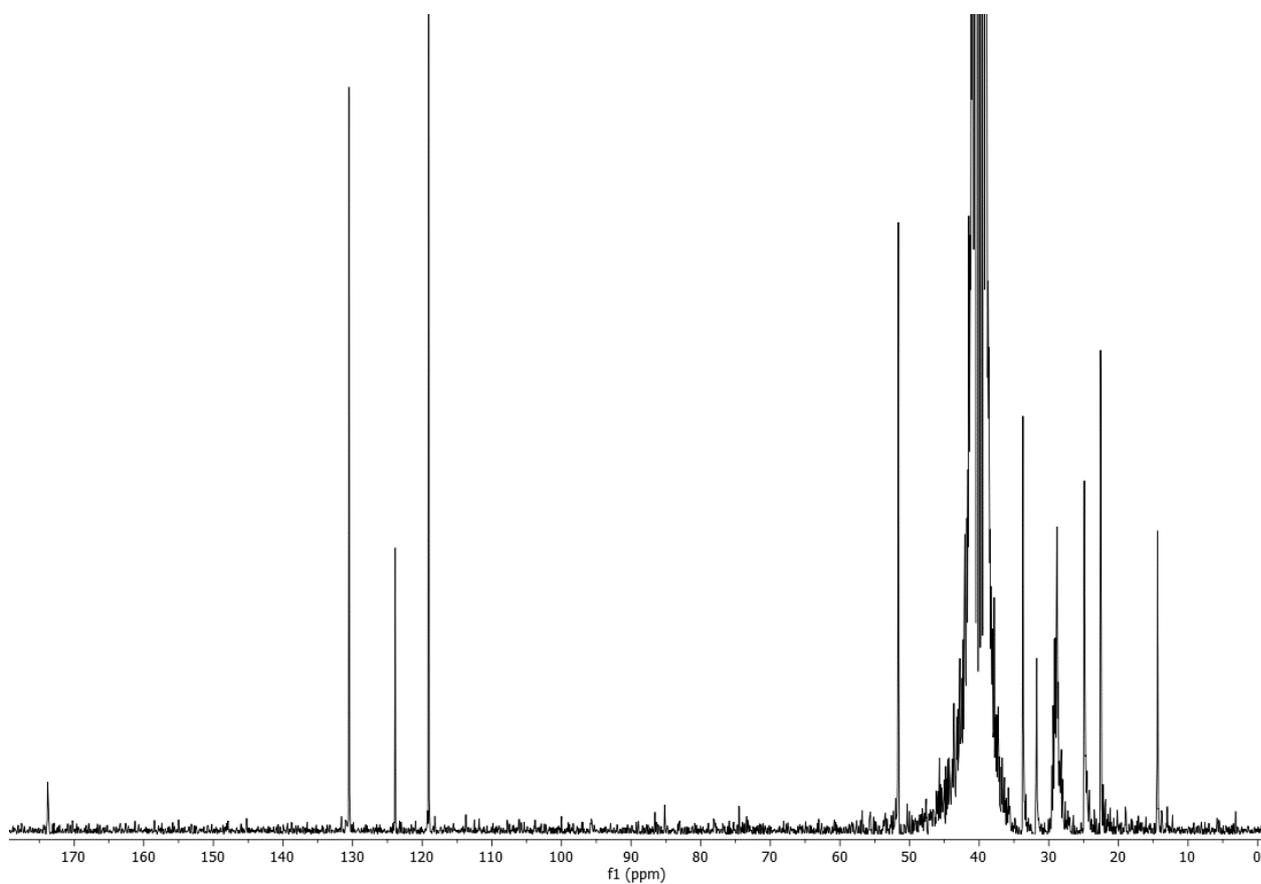


Рисунок 73 – ^{13}C -ЯМР спектр первой фракции тяжёлых веществ

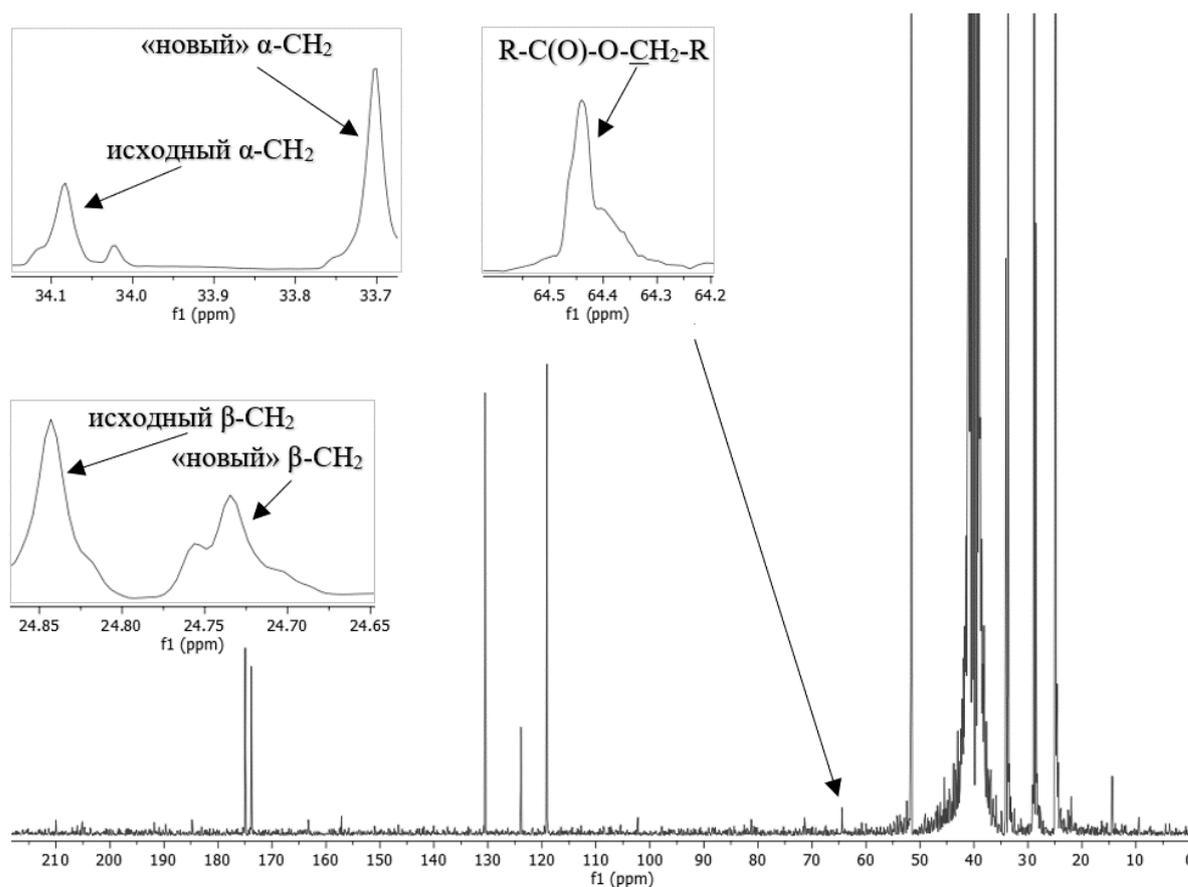


Рисунок 74 – ^{13}C -ЯМР спектр второй фракции тяжёлых веществ

Анализ собранных образцов с помощью ^1H -ЯМР-спектроскопии и сравнение со спектрами исходного сырья (Рисунок 71) позволил установить на спектре фракции 2.2 возникновение новых сигналов в областях 2.19 и 1.5 ppm, характерных для α - и β -протонов относительно сложноэфирной группы. Необходимо обратить внимание, сигнал α -протона расщепляется на триплет, следовательно, «новые» сложные эфиры содержат в β -положении два атома водорода, сигнал образовавшегося β -протона сливается с исходным, поэтому мультиплетность сигнала определить невозможно. С другой стороны, результаты ^{13}C -ЯМР также подтверждают образование данных функциональных групп – на спектрах наблюдается возникновение новых сигналов при 33.7 и 24.7 ppm, которые характерны для α - и β -углеродов, соответственно. Также впервые удалось достичь обособления сигнала «новой» сложноэфирной группы – 174.9 ppm. По всей видимости, на более ранних этапах исследований он не наблюдался из-за более низкой интенсивности относительно остальных сигналов. Однако после выделения узкой фракции удалось сконцентрировать вещества, обладающие данной функциональной группой, из-за чего появилась возможность наблюдать новые сигналы. Необходимо обратить внимание на наличие только двух интенсивных сигналов в области функциональных групп $\text{C}=\text{O}$ (170-180 ppm), что говорит об отсутствии протекания

реакций по атомам углерода в непосредственной близости к эфирной группе исходных молекул.

На ^{13}C -ЯМР спектрах также наблюдается возникновение пика относительно низкой интенсивности при 64.4 ppm, наличие которого в сочетании с вышеперечисленными данными свидетельствует об образовании в реакционной смеси «новых» сложных эфиров с «внутренней» сложноэфирной группой, наподобие описанных в работах [182,186]. Необходимо обратить внимание, пик при 64.4 ppm наблюдается только на спектре фракции 2.2, как и новый сигнал карбонильной группы (174.9) ppm, что свидетельствует о наличии взаимосвязи между ними, иными словами, они принадлежат одному и тому же веществу. По всей видимости, в ходе проведения колоночной хроматографии повышение концентрации исследуемых соединений, содержащих в своём составе «новую» эфирную группу, привело к одновременному увеличению интенсивности обоих сигналов, которые были ранее скрыты от наблюдения.

Для идентификации возможной структуры образующихся сложных эфиров в ходе окисления МЭЖК кислородом воздуха проводили расчёт теоретического ^{13}C -ЯМР спектра в программном обеспечении MestReNova. При сравнении результатов, представленных на Рисунке 74, с данными теоретического спектра наблюдается смещение положения сигнала «новой» сложноэфирной группы. Согласно данным Asakawa [316], химический сдвиг ^{13}C -ЯМР карбонильного углерода считается наиболее чувствительным к наличию водородных связей между молекулами в смеси [317]. Рядом авторов публикаций [318,319] отмечается, что образование водородной связи вызывает сдвиг в сторону слабого поля на карбонильном углероде (большее значение сдвига).

Переходя к изучению других сигналов, наблюдаемых на ЯМР-спектрах, необходимо обратить внимание на интенсивные сигналы в области 119-130 ppm, по всей видимости, они соответствуют пикам на протонных спектрах при 7.0-7.5 ppm. Как известно данные области на спектрах характерны для атомов ненасыщенных (ароматических) соединений, либо структур подобных фуранам [242]. С другой стороны, наличие в смеси циклических ненасыщенных соединений также согласуется с данными ИК-спектроскопии – Рисунок 69. Сигнал при 1580 см^{-1} может свидетельствовать, как о наличии ароматических структур [320], например, остаточных количеств толуола, так и димерных молекул МЭЖК [321] представляющих собой замещённый циклогексен. Однако, приведённые в работе [163] аргументы ставят под сомнение возможность протекания реакции Дильса-Альдера с образованием ароматических структур, особенно в случае окисления кислородом воздуха сырья с преимущественным содержанием моно-ненасыщенных молекул метилового эфира олеиновой кислоты. Как видно из представленных результатов ^{13}C -ЯМР спектров на Рисунках

73 и 74, данные сигналы характерны для фракций 2.1 и 2.2, выделенных из смеси тяжёлых продуктов. Однако, только во фракции 2.2 отмечается наличие второго сигнала сложноэфирной группы, следовательно, логично сделать вывод, что образование сложных эфиров в ходе окисления МЭЖК кислородом воздуха непосредственно не сопряжено с протеканием реакций циклизации, и молекулы «новых» эфиров не включают в себя подобные циклические звенья углеводородной цепи.

Как известно [272] сигнал в области $3500-3000\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям карбоксильной, гидроксильной и гидропероксидной групп [219,322,323]. Принимая во внимание наличие сигналов в областях 71 и 81 ppm на ^{13}C -ЯМР спектрах логично предположить о наличии в образцах пероксидов и димерных структур «С-О-С» и «С-О-О-С», сшитых атомами кислорода. Наличие последних также согласуется с данными ВЭЖХ-МС на Рисунке 61.

3.1.3.2.5. Влияние кислот на образование сложноэфирных соединений в ходе окисления МЭЖК

Исходя из установленной в п. 3.1.3.2.4 структуры сложных эфиров, образующихся в ходе окисления МЭЖК, и перечня продуктов, наблюдаемых в реакционной смеси на протяжении всего процесса, возможно предположить два пути их образования: внутри- и межмолекулярная реакция Байера-Виллигера, а также этерификация между кислотами и спиртами.

Для изучения влияния кислот на образование сложных эфиров в ходе окисления МЭЖК кислородом воздуха проводили эксперимент с промежуточной нейтрализацией реакционной смеси. В случае, если кислоты принимают непосредственное участие в образовании сложных эфиров, то понижение их концентрации должно оказать существенное влияние на скорость накопления сложноэфирных групп в реакционной смеси.

Предварительные эксперименты с целью установления возможного метода удаления кислот из реакционной смеси показали, что экстракция водой, водным раствором гидрокарбоната и прочими водными растворами слабощелочных соединений не позволяют существенно снизить содержание кислот. Это происходит из-за невозможности образовать стойкую эмульсию «масло-вода» даже при организации интенсивного перемешивания. В свою очередь, применение водных растворов сильнощелочных агентов не рассматривали для предупреждения реакции омыления. С другой стороны, хорошо себя зарекомендовал метод удаления кислот, при котором реакционная смесь периодически пропускалась через колонку, заполненную анионитом АВ-17-8 ЧС.

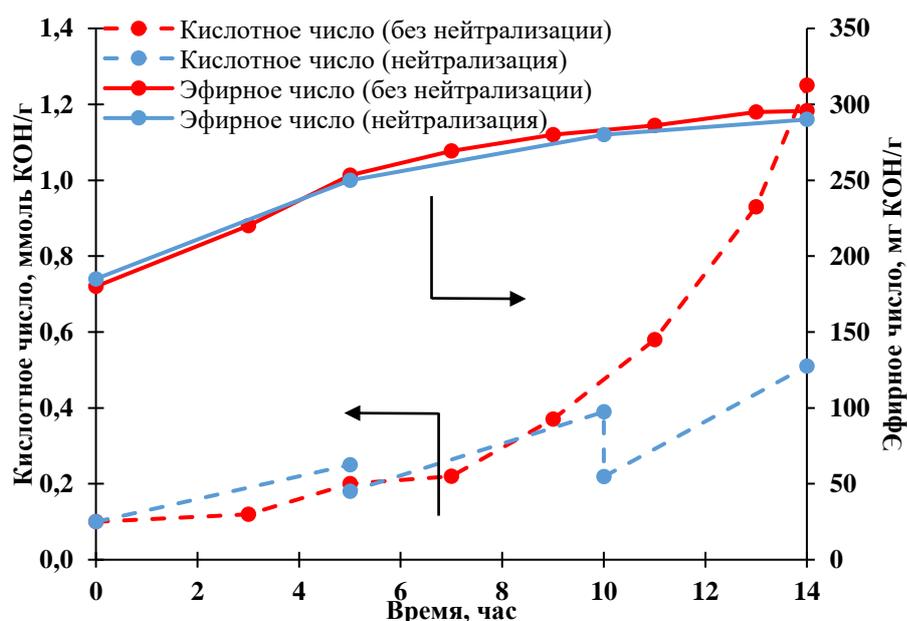


Рисунок 75 – График изменения концентраций кислотного и эфирного чисел в экспериментах без промежуточного удаления кислот и промежуточным удалением кислот из реакционной смеси

На Рисунке 75 приведено сравнение графиков изменения величин кислотного и эфирного чисел в экспериментах без промежуточной нейтрализации реакционной смеси и с удалением кислот по ходу процесса окисления. Также проводили дополнительные измерения ЭЧ до и после пропускания смеси через анионит, результаты свидетельствуют об отсутствии каких-либо изменений в концентрации эфирных групп. Таким образом, можно сказать, что кислоты не оказывают существенного влияния на рост эфирного числа, т.е. не принимают непосредственного участия в образовании «новых» сложных эфиров. С другой стороны, данный вывод подтверждается результатами ^{13}C -ЯМР спектроскопии (Рисунок 74) – отсутствие характерных сигналов в областях продуктов раскрытия эпоксида при 77.0 (- $\underline{\text{C}}(\text{OC}(\text{O})\text{R})$ -) и 73.0 ppm (- $\underline{\text{C}}(\text{OH})$ -), а также ацетоксилирования двойных связей при 74.0-75.0 ppm (- $\underline{\text{C}}(\text{OC}(\text{O})\text{R})$ -).

3.1.3.2.6. Выводы и механизм образования сложных эфиров в ходе окисления МЭЖК

В заключение данного блока проведённых исследований можно сделать вывод, что несмотря на сложность многокомпонентной смеси, образующейся в ходе окисления МЭЖК растительных масел, и высокого сродства веществ, входящих в её состав, полученные образцы удалось разделить с помощью колоночной хроматографии с силикагелем. Впервые для смеси продуктов окисления МЭЖК растительных масел была выделена узкая фракция, содержащая в своём составе соединения с «новыми» сложноэфирными группами. На основании полученных результатов спектрального анализа продуктов окисления установлено, что образующаяся сложноэфирная группа расположена внутри углеводородной цепи исходных молекул МЭЖК. В соответствии с данными литературных источников, возможные пути образования «новых» сложноэфирных групп в ходе окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла приведены на Рисунке 76.

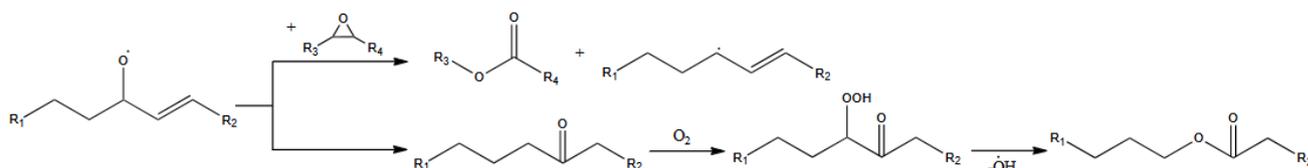


Рисунок 76 – Возможные механизмы образования сложноэфирных групп в ходе окисления МЭЖК растительного масла

Безусловно, для однозначного подтверждения строения «новых» эфиров и механизма их образования необходимы дальнейшие эксперименты, которые подразумевают под собой применение современного оборудования, обладающего высокой эффективностью разделения многокомпонентных смесей. Можно считать, что на текущем этапе данная часть диссертационного исследования завершена и даёт подробные и развёрнутые объяснения подходов к возможному пути выделения и анализу сложных эфиров, образующихся в ходе окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла кислородом воздуха.

3.2. Практическое применение продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха

3.2.1. Применение продуктов окисления МЭЖК в качестве присадок к моторным топливам

Как известно, растительные масла рассматриваются как перспективное альтернативное сырьё для получения горюче-смазочных материалов. На основе масел растительного происхождения могут быть получены как экологичные топлива и смазочные материалы, так и присадки к ним (п. 1.1.4). Ранее было сказано в п. 1.2.1, что гидропероксиды являются первичными продуктами окисления МЭЖК и представляют собой весьма реакционноспособные вещества – интермедиаты для образования большей части широкого спектра продуктов в ходе изучаемого процесса. С другой стороны, гидропероксиды представляют собой перспективные продукты, которые нашли применение в промышленности. В качестве прикладного направления изучения процесса окисления МЭЖК была изучена возможность применения данных соединений в качестве промотора воспламенения дизельного топлива.

В данной части исследования изучали возможности применения различных смесей окисленных МЭЖК в качестве присадки к топливной композиции керосина с рапсовым маслом в соотношении 80/ 20 об.%. Такое соотношение компонентов выбрали как оптимальное с точки зрения физико-химических показателей и приближенное по свойствам к дизельным топливам [324]. Помимо всего прочего предполагалось, что присадки, полученные на основе растительных компонентов, могут обладать большим сродством к исследуемой биотопливной композиции, чем коммерческий 2-ЭГН. Можно сказать, такой подход к применению растительных масел в качестве компонентов дизельных топлив может находить реальное применение, например, непосредственно в условиях фермерского хозяйства, где выращивают соответствующие масличные культуры. Для сравнения также приведены результаты для чистых керосина и летнего дизельного топлива.

Промотирующие добавки к топливу синтезировали таким образом, чтобы их характеристики существенно отличались друг от друга – Таблица 14. Экспериментальные присадки 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. Составы и свойства топлив и топливных композиций, использованных в проведённых экспериментах, представлены в Таблице 15.

Таблица 14 – Характеристики добавок на основе смеси продуктов окисления МЭЖК

Характеристики	Добавка №1	Добавка №2	Добавка №3
Описание	Окисленные МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла	Окисленные МЭЖК подсолнечного масла	Окисленные МЭЖК оливкового масла
ПЧ, гООН/ 100г	0,0	0,6	1,1
ЭЧ, мг КОН/ г	291	218	181
Состав, масс. %	$C_{16/0} = 3,8$; Эпоксиды =10,6 Неидент. в-ва = 85,6*	$C_{16/0} = 6,7$; $C_{18/0+1} = 27,4$; $C_{18/2} = 35,5$; Эпоксиды =1,7 Неидент. в-ва = 22,7*	$C_{16/0} = 11,7$; $C_{18/0+1} = 58,0$; $C_{18/2} = 2,0$; Эпоксиды =6,5 Неидент. в-ва = 10,8*

* По результатам ГЖХ

Таблица 15 – Свойства исследуемых топлив с добавлением присадок на основе окисленных МЭЖК

Состав	Промотор	Плотность при 15°C, кг/м ³	Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	Цетановое число	Теплотворная способность, МДж/кг
Летнее дизельное топливо	-	837,3	2,593	56,3	42,96
Керосин ТС-1	-	786,5	1,044	40,0	43,44
Керосин/ рапсовое масло 80/ 20 об. %	-	853,7	4,664	55,0	42,04
	2-ЭГН 3000 ppm	815,1	2,008	52,5	42,22
	№1 3000 ppm-w	815,1	1,974	40,9	42,22
	№2 2000 ppm-w	815,3	1,984	40,6	42,26
	№3 1700 ppm-w	814,7	1,965	40,7	42,24

* №1, 2, 3 – экспериментальные добавки

С одной стороны, как видно из данных, представленных в Таблице 14, смесь продуктов окисления МЭЖК оливкового масла (добавка №3) обладает наибольшим содержанием гидроперекисных соединений. С другой стороны, показатели топливных смесей с добавлением промоторов, приведённые в Таблице 15, говорят об отсутствии зависимости между концентрацией добавки, необходимой для поддержания равного цетанового числа во всех образцах, и её перекисным числом. В ходе проведённых экспериментов установили, что экспериментальная добавка №3 в композиции керосин-рапсовое масло 80/ 20 об. % проявила себя эффективнее, чем коммерческий 2-ЭГН. Результаты исследований приведены на Рисунке 77.

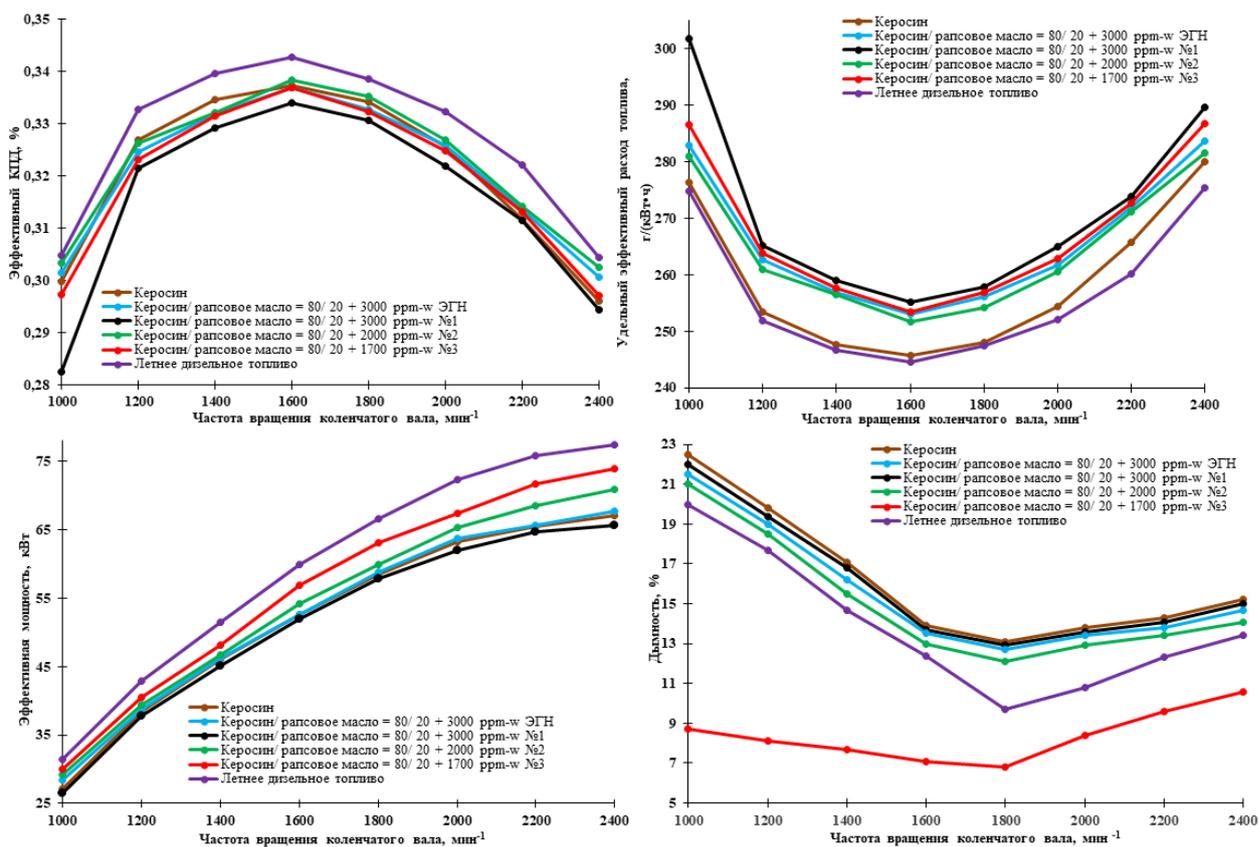


Рисунок 77 – Изменение эффективных показателей двигателя Д-245.12С при работе на топливной композиции керосин/ рапсовое масло 80/ 20 об.% с добавлением экспериментальных присадок в условиях внешней скоростной характеристики

По результатам проведённых экспериментов можно сделать вывод, что при уменьшении концентрации пероксидных соединений в добавке ухудшаются эффективные и экологические показатели работы двигателя. Добавление 2000 ppm-w промотора №2 обеспечивает содержание пероксидов 0,012 масс.%, 1700 ppm-w промотора №3 – 0,019 масс.%, столь малая разница позволяет достичь существенный рост мощности двигателя при незначительном изменении эффективного КПД. По всей видимости, на процесс горения исследуемых смесевых топлив оказывает влияние не только концентрация пероксидов, но и их строение, которое напрямую зависит от состава исходной смеси МЭЖК, подвергнутой предварительному окислению.

Помимо показателей, приведённых на Рисунке 77, необходимо обратить внимание и на параметры рабочего режима дизельного двигателя, который является определяющим для величин мощности, удельного расхода топлива и механическое состояние деталей топливной системы. Установленные значения средней скорости нарастания и максимального давления газов позволяют оценить механическую и динамическую напряжённость основных деталей кривошипно-шатунного механизма, преобразующий возвратно-поступательное движение поршня во вращательное движение. Низкие значения максимального давления цикла и

скорости нарастания давления свидетельствуют о малой эффективности использовании выделяющегося тепла при сгорании топлива. С другой стороны, излишнее увеличение данных параметров оказывают негативное влияние в долгосрочной перспективе на работе двигателя, ускоряется процесс изнашивания подшипников и шеек кривошипно-шатунного механизма. С помощью индикаторной диаграммы также можно оценить период задержки воспламенения, характеризующий свойства топлива и температуру отработавших газов. Результаты проведённых исследований приведены на Рисунке 78.

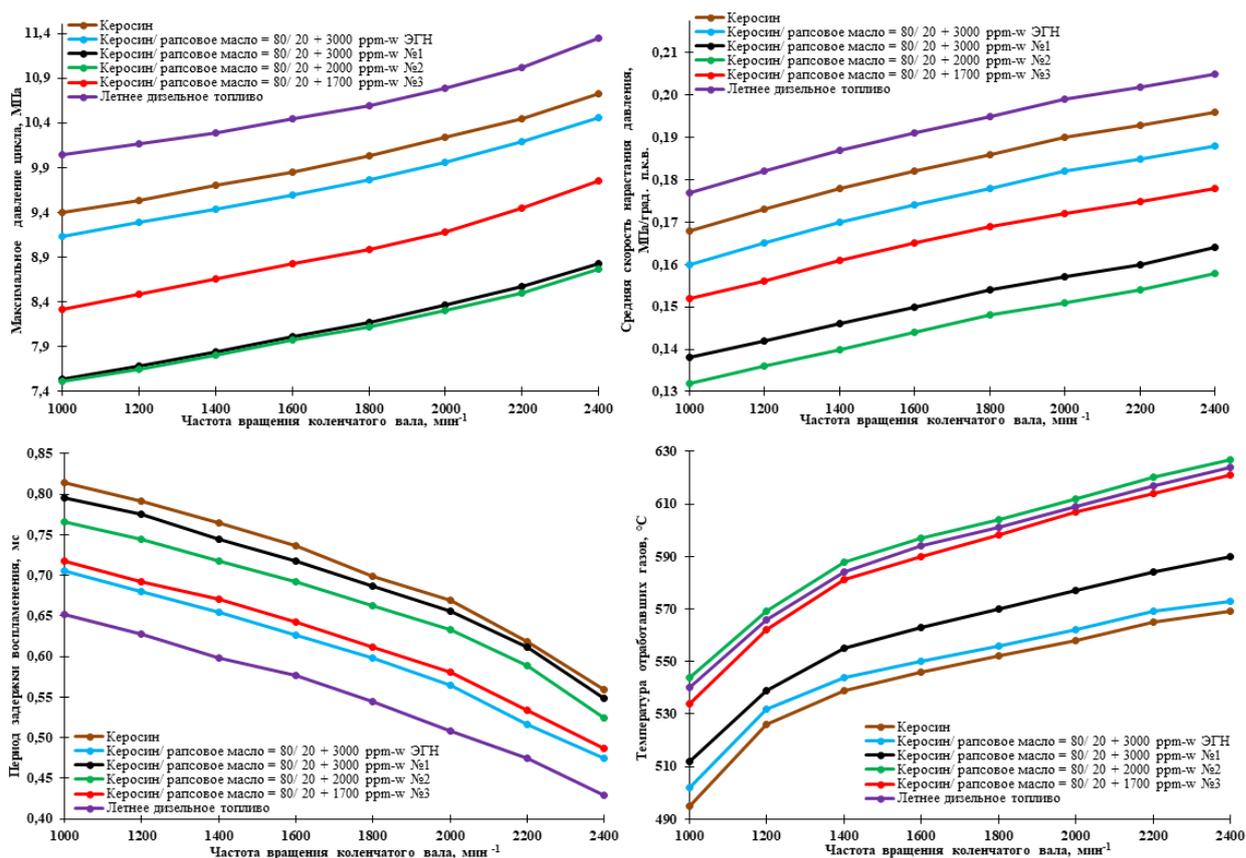


Рисунок 78 – Изменение показателей рабочего процесса двигателя Д-245.12С при работе на топливной композиции керосин/ рапсовое масло 80/ 20 об.% с добавлением экспериментальных присадок в условиях внешней скоростной характеристики

Результаты исследования 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, небольшая добавка пероксидов в количестве 1700 ppm-w значительно улучшают экологичность отработавших газов, увеличивая полноту сгорания топлива и, как следствие, снижая их дымность (Рисунок 77).

По результатам проведённых исследований установили, что в ряду синтезированных присадок №1–№2–№3 на основе окисленных МЭЖК с ростом концентрации гидропероксидов наблюдается увеличение максимального давления цикла и снижение периода задержки воспламенения. Логично сделать вывод, что именно гидропероксиды играют определяющую роль в свойствах промотирующей добавки, поэтому дальнейшие исследования были посвящены оптимизации процесса синтеза гидропероксидов МЭЖК.

3.2.2. Пути оптимизации синтеза гидропероксидов в процессе окисления МЭЖК

Ранее в п. 3.1.1, были продемонстрированы результаты исследований по окислению МЭЖК подсолнечного масла при варьировании температуры процесса. Установили, что максимальная концентрация гидропероксидов достигается при 70°C за 14 часов окисления (Рисунок 29). В дальнейших исследованиях с целью оптимизации синтеза изучили влияние добавки N-гидроксифталимида (NHPI), который выступает в роли катализатора радикальных реакций, образуя радикал PINO•.

Изучение равновесия $\text{NHPI} \leftrightarrow \text{PINO} \bullet$ свидетельствуют, что энергия связи O-H в молекуле N-гидроксифталимида составляет порядка 375 кДж/ моль. Эта величина совпадает со средними значениями для связей C-H в углеводородах (315÷400 кДж/ моль) [325], метилолеате при C₈ и C₁₀ – 350 кДж/ моль, метиллинолеате при C₈ и C₁₄ – 358 кДж/ моль, C₁₁ – 320 кДж/ моль [326]. Таким образом, можно сделать вывод, что скорость реакции пероксильного радикала с NHPI в целом сопоставима со скоростью его взаимодействий с углеводородами [325,327–329]. Однако, согласно данным источников [330,331] скорость реакции пероксильного радикала с углеводородами существенно ниже, чем для радикала PINO•. По итогу, пероксильные частично замещаются радикалами PINO• в стадии развития цепи, к тому же, последние практически не участвуют в стадии обрыва цепи, но продолжают способствовать процессу окисления [329]. К тому же согласно данным источников [332,333], в реакционной смеси не образуются N-алкилоксифталимиды, исключением являются эксперименты без доступа кислорода [325], что свидетельствует об отсутствии рекомбинаций алкильных и PINO• радикалов. Также, согласно данным работ [333,334], N-гидроксифталимид образует радикал PINO• при окислении молекулярным кислородом по схеме аналогичной окислению углеводородов. Следовательно, NHPI принимает участие не только в стадии развития цепи, но и в её зарождении. Исходя из всего вышесказанного, схема превращений в ходе окисления углеводородов с участием N-гидроксифталимида приведена на Рисунке 79.

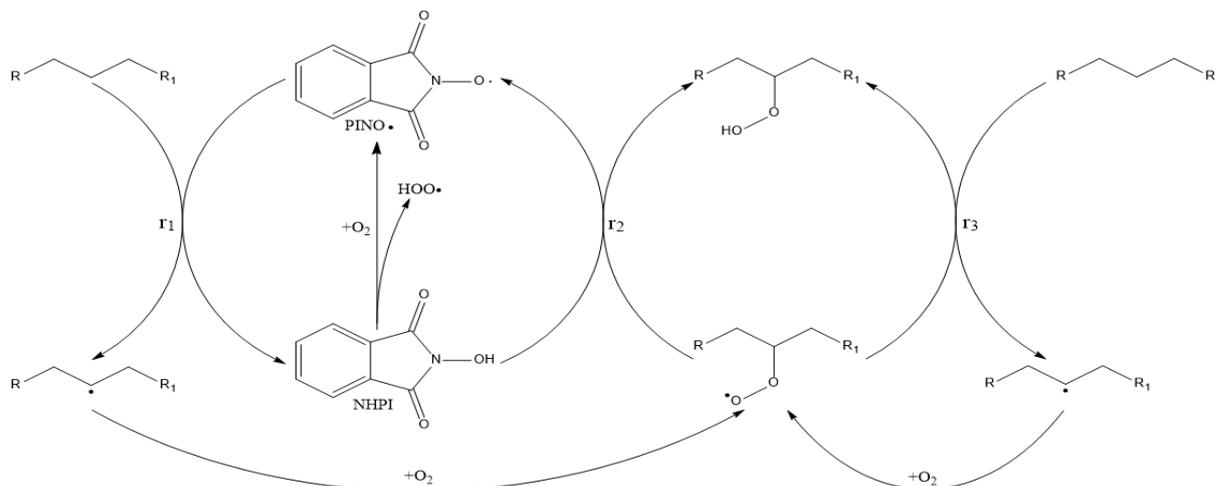


Рисунок 79 – Схема реакций окисления углеводородов с добавлением N-гидроксифталимида

Приведённые на Рисунке 80 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. Температуру окисления выбрали для данной серии экспериментов исходя из-за высокой концентрации образующихся гидропероксидов и относительно малого времени синтеза для достижения её максимума.

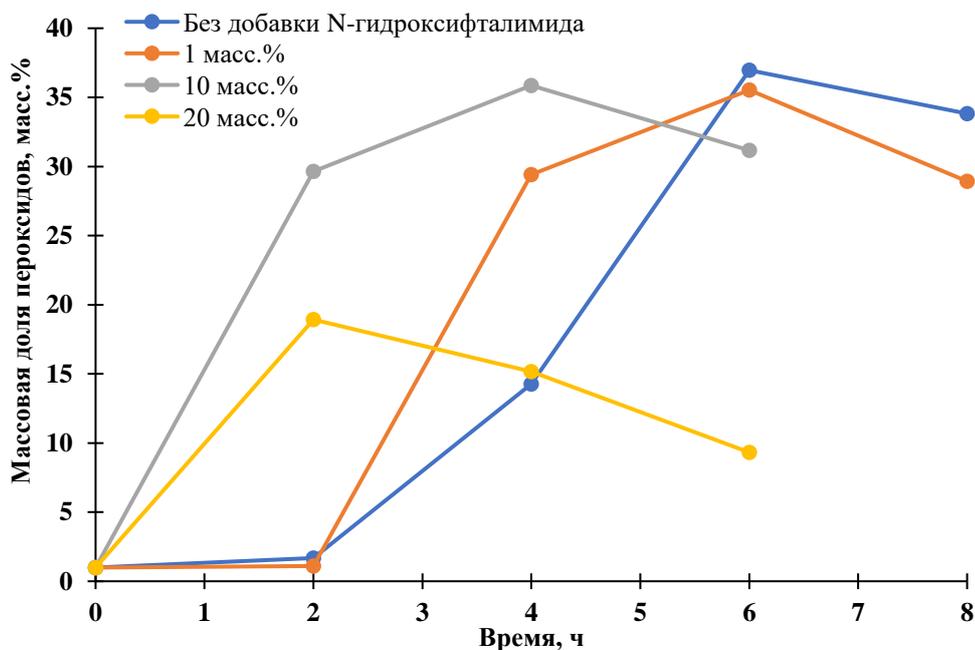


Рисунок 80 – Графики изменения концентраций гидропероксидов в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла при варьировании концентрации N-гидроксифталимида при 90°C и подаче воздуха 25 мл/с

Как видно из приведённых данных, 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. 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 лимитирующей стадией в реакции между пероксильным радикалом и NHPI является образование радикала PINO• [335]. Как было описано ранее, энергии активации реакций r_2 и r_3 (Рисунок 79) примерно равны, однако скорость взаимодействия $r_1 \gg r_2$. Следовательно, по всей видимости, наблюдаемый спад концентрации гидропероксидов связан с тем, что в реакционной массе присутствует большое количество радикалов PINO•, при этом, в соответствии со схемой на Рисунке 79, не происходит накопления существенного количества пероксильных радикалов.

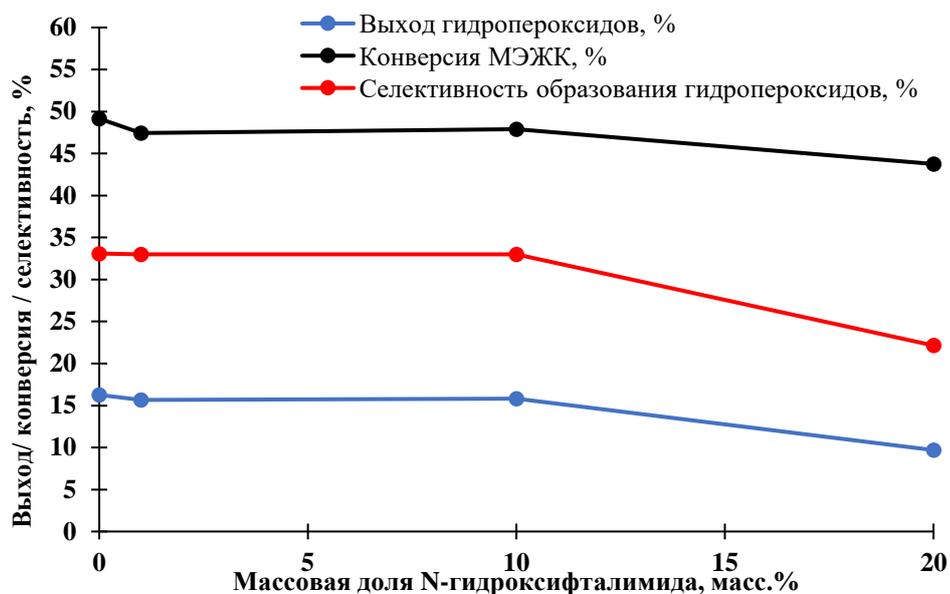


Рисунок 81 – Графики изменения конверсии исходных соединений, выхода и селективности образования гидропероксидов в зависимости от концентрации N-гидроксифталимида в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла при 90°C и подаче воздуха 25 мл/с в области достижения максимальной концентрации пероксидов

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что добавление N-гидроксифталимида в реакционную смесь не увеличивает выход и селективность образования гидропероксидов, однако наблюдается существенное уменьшение индукционного периода.

В качестве финального эксперимента в данной серии проводили окисление МЭЖК подсолнечного масла при 70°C, подаче воздуха 25 мл/с и добавлении 10 масс.% NHPI. Результаты приведены на Рисунке 82.

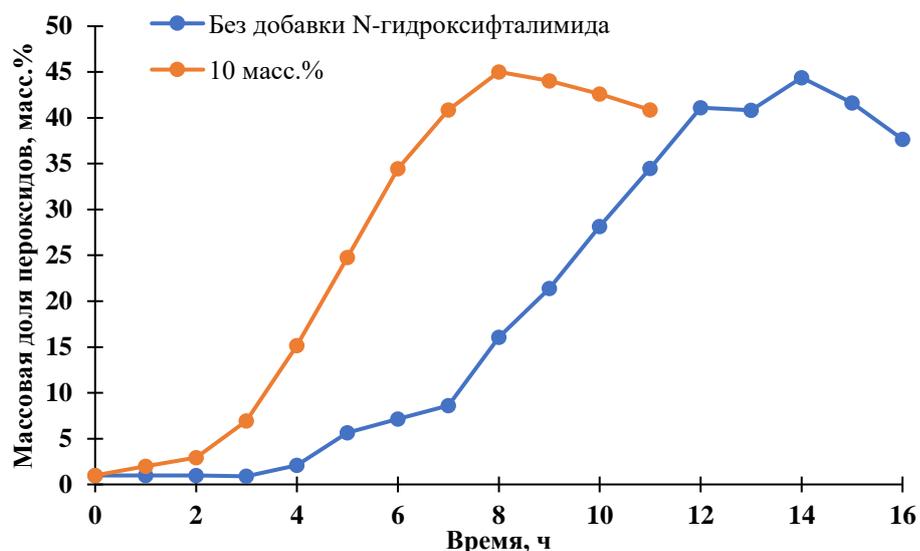


Рисунок 82 – Графики изменения концентраций гидропероксидов в ходе окисления МЭЖК подсолнечного масла при 70°C и подаче воздуха 25 мл/с

Как видно из приведённых результатов, удалось добиться существенного снижения индукционного периода при сохранении максимально достигаемой концентрации гидропероксидов. Также 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. Такие показатели, как селективность, конверсия и выход, остаются без изменений (Рисунок 30 и 81).

Таким образом, в ходе проведённых экспериментов показали, что существует потенциальная возможность ведения процесса синтеза гидропероксидов МЭЖК таким образом, чтобы в реакционной смеси накапливалось их высокое содержание. С другой стороны, добавлением только N-гидроксифталимида не удаётся увеличить максимальную концентрацию целевых соединений, что, по всей видимости, связано с особенностями кинетических закономерностей их распада. Необходимо учитывать и иные факторы, влияющие на скорость их разложения, как, например, наличие кислот в реакционной смеси, которые также и ингибируют активность катализатора. С точки зрения дальнейшего развития данного направления исследований интересны для рассмотрения комбинированные каталитические системы, которые включают в себя NHPI и металлоорганические соединения [336].

Интересен тот факт, что изначально при добавлении в смесь исходных МЭЖК подсолнечного масла N-гидроксифталиimid был полностью нерастворим, даже при повышенных температурах до 150°C. Однако, по ходу окисления наблюдалось его полное растворение, что, по всей видимости, связано с накоплением полярных соединений в реакционной массе [337]. Т. к. NHPI выступает в данном процессе в качестве катализатора изучили возможность его выделения из реакционной смеси методом экстракции. Наилучшие результаты достигли при применении смесей вода/этанол = 40/60 масс.% и вода/уксусная кислота = 10/1 масс.% при 3-кратном массовом избытке экстрагента по отношению к смеси продуктов окисления. В обоих случаях достигалась 98-100% степень извлечения N-гидроксифталимида в трёх параллельных экспериментах. Помимо экстрактивных известны и методы извлечения основными адсорбентами, согласно данными EXXON-MOBIL [338,339]. Ввиду ограниченной растворимости катализатора в реакционной смеси зачастую применяют его растворы с полярными растворителями, например, ацетонитрил. Однако, важно учитывать тот факт, что полярные растворители способны оказывать ингибирующее влияние на свойства N-гидроксифталимида из-за образования комплексов с гидроксильной группой NHPI, связанных водородной связью [335].

Также, с целью оптимизации процесса получения гидропероксидов МЭЖК изучили возможность выделения целевого продукта из реакционной смеси. Несмотря на относительно высокую концентрацию гидропероксидов (45 масс.%), в ней остаётся достаточно большое количество исходных соединений, которые целесообразно отделить и вернуть на стадию окисления. Как описывалось ранее в п. 3.1.2, с помощью микромолекулярной дистилляции удалось выделить гидропероксиды из смеси продуктов окисления МЭЖК подсолнечного масла. Дополнительные исследования позволили установить, что при 150°C и 0,1 мбар достигается концентрация гидропероксидов порядка 74 масс.%, при начальной – 23 масс.%. Дальнейшее повышение температуры и снижение остаточного давления приводило либо к незначительным изменениям в содержании гидропероксидов в кубовом продукте, либо к снижению из-за протекающих процессов деструкции.

Помимо вышесказанного, в ходе проведённых дополнительных экспериментов с целью изучения влияния сталей различных марок установили, что ряд сплавов оказывают каталитическое воздействие на процесс разложения гидропероксидов.

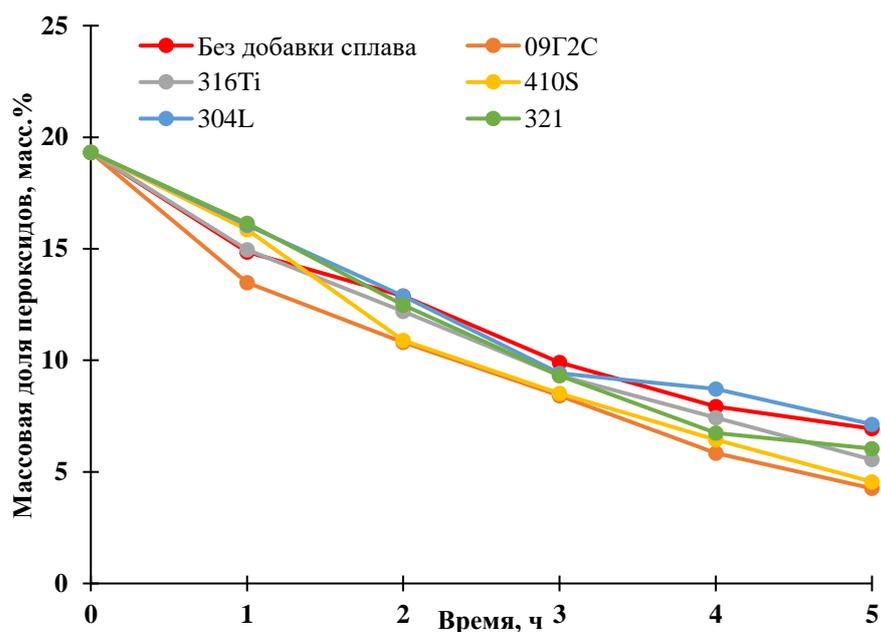


Рисунок 83 – Графики изменения концентрации гидропероксидов в ходе их разложения при 110°C и контакте со сталями различных марок

Представленные на Рисунке 83 результаты накладывают определённые ограничения в выборе материального исполнения основного технологического оборудования, в котором происходит контакт горячей металлической поверхности с раствором гидропероксидов. Наблюдается увеличение доли гидропероксидов, подвергающихся распаду, с ростом содержания Fe в составе исследуемых сплавов. Эта зависимость согласуется с данными работы [340] – ионы железа катализируют распад гидропероксидов линолевой кислоты. Также

результаты исследований [341] свидетельствуют, что продукты коррозии тоже оказывают влияние на радикальные процессы. Следовательно, в рамках рассматриваемой технологии синтеза гидропероксидов МЭЖК необходимо применение высоколегированных сплавов для минимизации влияния непосредственно материала аппаратов и продуктов его коррозии на процесс разложения целевого продукта.

3.2.3. Материальный баланс установки синтеза гидропероксидов МЭЖК

Согласно данным «Инфотек» [342], в 2022 году в России производилась лишь одна цетаноповышающая присадка – 2-ЭГН. Её выпускают 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. Однако, фактическая производительность составила порядка 10 и 5 тыс. т в год. На данный момент имеющиеся в РФ мощности почти полностью закрывают существующую потребность для внутреннего потребления, тем не менее лимитирующим фактором является дефицит ключевого сырья – 2-этилгексанола. 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.

Принимая во внимание суммарный объём производства 2-ЭГН в РФ равный 15000 тонн в год (≈ 1875 кг/ч при 8000 рабочих часов), для составления материального баланса установки синтеза гидропероксидов МЭЖК приняли расчётную производительность 1000 кг/ч в пересчёте на чистые вещества, исходное сырьё растительного происхождения – подсолнечное масло.

Современные технологические схемы синтеза и очистки МЭЖК включают в себя несколько стадий:

- Переэтерификация масел метанолом;
- Разделение глицерина и МЭЖК;
- Промывка МЭЖК от КОН;
- Осушка МЭЖК от остаточных количеств воды и метанола;
- Дистилляция МЭЖК.

Необходимость такого большого числа стадий очистки обуславливает высокое качество получаемого биодизеля, ультранизкое содержание сернистых соединений (менее 10 ppm-w) и обеспечивает хорошие низкотемпературные свойства путём удаления остаточных количеств примесных соединений. В технологической схеме, представленной далее, будут приведены лишь основные этапы для того, чтобы принципиально отразить материальный баланс установки по ключевым компонентам: масло, МЭЖК и гидропероксиды.

При рассмотрении производственной цепочки, начиная с получения МЭЖК, важно отметить образование сопутствующего продукта – глицерина, порядка 130 кг/ 1 т эфиров. Глицерин может применяться в синтезе эпихлоргидрина, биометанола, пропиленгликоля, акриловой кислоты, 1,3-пропандиол и других продуктов органического синтеза. В бытовой химии и косметологии он нашёл применение в производстве кремов, гелей, лосьонов и других

косметических продуктов. В сфере пищевой промышленности глицерин выступает в роли пищевой добавки E422, которая увеличивает срок хранения продуктов, препятствует их высыханию. В сферах медицины и фармацевтики трёхатомный спирт используется как влагоудерживающий компонент, антисептик и консервант. В сельском хозяйстве глицерин применяется для повышения питательной ценности кормов животных, а также им обрабатывают стволы деревьев и семена для защиты от паразитов.

Основываясь на результатах лабораторных исследований, описанных в п. 3.1.1 и 3.2.2, провели расчёт материального баланса установки синтеза гидропероксидов МЭЖК с использованием программного обеспечения ChemCad 6.1.3. Общий термодинамический пакет базировался на коэффициентах активности – UNIQUAC, расчёт отдельных аппаратов проводили с использованием пакета UNIFAC LLE для адекватного описания равновесий жидкость-жидкость. Для описания термодинамических равновесий между ключевыми компонентами использовали данные литературных источников [343–346]. Вещества, отсутствующие в базе данных ChemCad, задавали с использованием метода групповых вкладов UNIFAC. На Рисунке 84 отражены основные стадии синтеза гидропероксидов МЭЖК. Некоторые аппараты объединены в один блок (5, 6 и 9), т.к. в ходе проведения экспериментов они представляли собой один единый прибор. Основные стадии синтеза гидропероксидов МЭЖК можно разделить на три блока: синтез МЭЖК, окисление МЭЖК и разделение продуктов окисления МЭЖК.

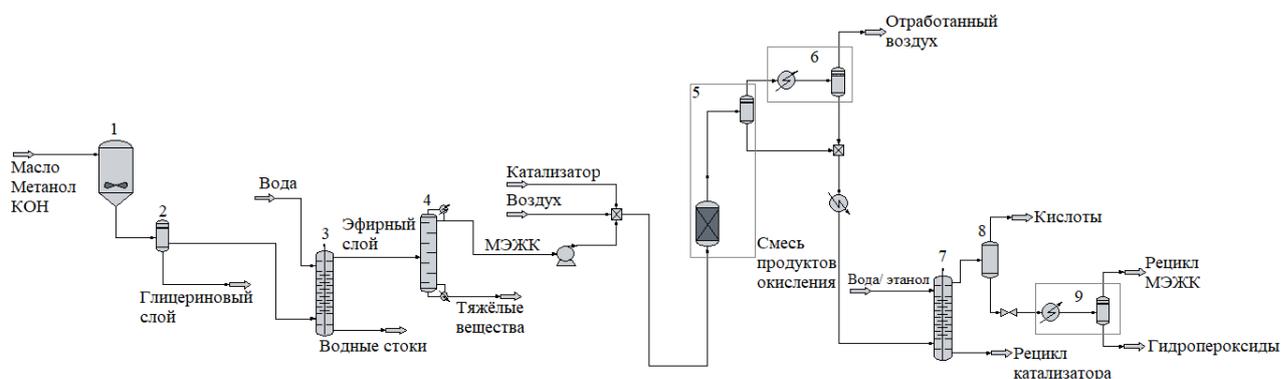


Рисунок 84 – Основные стадии синтеза гидропероксидов МЭЖК

1 – реактор синтеза МЭЖК; 2 – сепаратор жидкость-жидкость; 3 и 7 – экстрактора; 4 – ректификационная колонна; 5 – реактор окисления МЭЖК; 6 – обратный холодильник и сепаратор газ-жидкость; 8 – ионообменная смола; 9 – молекулярная дистилляция

Стадия 1. На первом этапе исходные вещества (масло, метанол и щёлочь) поступают в реактор (1) синтеза МЭЖК. Образующаяся двухфазная смесь (эфирная и глицериновая фазы) предварительно разделяются в сепараторе жидкость-жидкость (2). Верхний эфирный слой поступает в экстрактор (3), где водой удаляются остаточные количества щелочного

катализатора. Далее, в ректификационной колонне (4) происходит дополнительная очистки МЭЖК от примесных соединений – масло, глицерин, щёлочь и продукты омыления.

Стадия 2. Очищенные МЭЖК поступают в реактор окисления, барботажную колонну (5), куда также подаётся воздух и катализатор. На Рисунке 84 барботажная колонна представлена в виде двух аппаратов (реактор и сепаратор газ-жидкость) для того, чтобы учесть наличие в лабораторном реакторе воздушного пространства над слоем жидкости, в котором происходит разделение капель реакционной смеси и отработанного воздуха, поступающего в обратный холодильник (6). Сконденсированные продукты в обратном холодильнике поступают обратно в реакционную смесь. Конденсатор представлен в виде теплообменного аппарата и сепаратора газ-жидкость для разделения газовой фазы и сконденсированных веществ.

Стадия 3. Поток продуктов из реактора после предварительного охлаждения поступает в экстрактор (7), где происходит удаление катализатора из реакционной смеси путём экстракции водо-этанольным раствором. Очищенная таким образом реакционная смесь поступает в аппарат (8) для очистки анионообменными смолами от кислот, образующихся в ходе окисления. Заключительным этапом выделения гидропероксидов МЭЖК является молекулярная дистилляция (9) реакционной смеси для концентрирования целевого продукта: обогрев реакционной смеси с помощью греющей рубашки представлен в виде теплообменного аппарата, пространство для разделения паровой и жидкостной фаз – сепаратором газ-жидкость.

В ходе проведённых исследований установили, что при начальных концентрациях порядка 45 масс.% гидропероксиды подвергаются разложению даже при комнатной температуре за длительный период хранения 1,5-2 месяца. Следовательно, ввиду того, что целевое рассматриваемое применение гидропероксидов – это добавка в топливо, то необходимо предусмотреть компаундирование продукта с топливной смесью непосредственно на месте производства. Однако отмечено, что гидропероксиды МЭЖК проявляют весьма высокую стабильность при концентрациях не превышающую 20-25 масс.% (Рисунок 33), значит разбавление необходимо проводить именно до этих значений.

По итогу проведенных расчётов составлен материальный баланс установки синтеза гидропероксидов МЭЖК. Ввиду того, что выделение гидропероксидов из реакционной смеси с помощью молекулярной дистилляции будет являться весьма крупной статьёй капитальных затрат, включающая стоимость специфического оборудования, в Таблице 16 приведено два варианта балансов. Первый – подразумевает под собой отсутствие стадии концентрирования гидропероксидов, второй – наличие молекулярной дистилляции и, как следствие, организацию рециркулирующего потока сырьевых МЭЖК. Важно отметить, обе концепции принципиально

возможны, т.к. ранее в п. 3.2.1 приводили результаты исследований со смесями продуктов окисления МЭЖК с относительно низкими концентрациями гидропероксидов.

Таблица 16 – Принципиальный материальный баланс синтеза гидропероксидов МЭЖК

Сырьё		
	Без рецикла МЭЖК	С рециклом МЭЖК
Основное сырьё	масло – 2251 кг/ч метанол – 315 кг/ч $\Sigma = 2566$ кг/ч	масло – 1478 кг/ч метанол – 207 кг/ч $\Sigma = 1685$ кг/ч
Катализаторы	КОН – 23 кг/ч NHPI – 218 кг*	КОН – 15 кг/ч NHPI – 218 кг*
Воздух	3900 нм ³ /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 подсолнечного масла и МЭЖК относительно 74 масс.% раствора гидропероксидов для первого варианта составляют порядка 1,7 и 1,6; для второго варианта – 1,1 и 1,0, соответственно.

Для сравнения затрат провели оценку стоимости основного сырья для ряда наиболее распространённых коммерческих промоторов воспламенения дизельного топлива [347] на основании средних значений мировых цен за 2024 год для регионов: Северная Америка, Европа, Азиатско-Тихоокеанский регион [348,349]. Для расчёта принят курса доллара – 90 рублей.

Таблица 17 – Стоимость основного сырья промоторов воспламенения дизельного топлива

Цетаноповышающая присадка	Сырьё	Средняя цена сырья, т.р/ тонна
2-этилгексилнитрат	Азотная кислота	26
	Серная кислота	7
	2-этилгексанол	144
Ди-трет-бутилпероксид Трет-бутилкумилпероксид Ди-кумилпероксид	Изобутанол	83
	Кумол	68
	Пероксид водорода	41
Гидропероксиды МЭЖК	Метанол	26
	Подсолнечное масло	79

Из приведённых значений в Таблице 17 можно сделать вывод, что промотор воспламенения на основе растительных масел (МЭЖК) является весьма конкурентноспособной по части стоимости исходного сырья. Помимо этого, необходимо учитывать и относительную простоту аппаратного оформления.

Технологическая схема, представленная на Рисунке 84, отражает стадии процесса на основании экспериментов, проведённых в ходе лабораторных исследований. На самом деле, в проведённых исследованиях использовали МЭЖК, очищенные с помощью молекулярной дистилляции. В качестве дальнейшего направления исследований было бы логично изучить возможность применения нерафинированного масла для синтеза сложных эфиров, а также исключить стадии их очистки, ограничившись разделением глицерина и сырца МЭЖК в сепараторе жидкость-жидкость. Данные упрощения технологических решений могли бы позволить существенно снизить капитальные и операционные затраты производства.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при окислении МЭЖК растительных масел кислородом воздуха образуются сложные эфиры муравьиной кислоты. В соответствии с данными литературных источников, предложен механизм образования формиатов.

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. Проведены эксперименты с целью выделения, концентрирования и установления структуры сложных эфиров, образующихся 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 «новых» эфиров обладает длиной в несколько атомов углерода. Другими словами, образующаяся сложноэфирная группа находится внутри углеводородной цепи.

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 СОКРАЩЕНИЙ

2-ЭГН – 2-этилгексилнитрат
ВЭЖХ – высокоэффективная хроматография
ГЖХ – газожидкостная хроматография
ГПК – гидропероксид кумола
ГПЭБ – гидропероксид этилбензола
ГХ – газовая хроматография
ДМСО – диметилсульфоксид
ЖК – жирные кислоты
ИК – инфракрасная спектроскопия
ИПС – изопропиловый спирт
КПД – коэффициент полезного действия
КЧ – кислотное число
МС – масс-спектрометрия
МЭЖК – метиловые эфиры жирных кислот
ПВХ – поливинилхлорид
ПЧ – перекисное число
ТСХ – тонкослойная хроматография
ЧО – число омыления
ЭЧ – эфирное число
ЯМР – ядерно-магнитный резонанс
NHPI – N-гидроксифталиимид
PINO – N-оксифталиимид

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Renewables. 2024. URL: <https://www.iea.org> (дата обращения 10.12.2024).
2. Урожай масленичных культур. 2024. URL: <https://www.ryazagro.ru> (дата обращения 5.12.2024).
3. Масложировой рынок прошел экватор. Итоги первой половины сезона 2023/24. 2024. URL: <https://oleoscore.com> (дата обращения 19.12.2024).
4. Лутфуллина Г.Г., Ахметова Д.И., Абдуллин И.Ш. Синтез и изучение поверхностно-активных свойств ПАВ на основе жирных кислот таллового масла // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 11. P. 111–113.
5. Boltaeva G. et al. COMPARISON OF HLB AND SURFACE ACTIVITY OF NONIONIC SURFACTANTS FROM FATTY ACIDS OF NATURAL OILS // Universum: Chemistry & biology. Siberian Academic Book LLC, 2024. Vol. 2, № 1. P. 41.
6. Maag H. Fatty Acid Derivatives: Important Surfactants for Household, Cosmetic and Industrial Purposes // J Am Oil Chem Soc. 1984. Vol. 61, № 2. P. 259–267.
7. Menalla E. et al. Hydrothermal hydrolysis of triglycerides: Tunable and intensified production of diglycerides, monoglycerides, and fatty acids // Chemical Engineering Journal. Elsevier, 2024. Vol. 493. P. 152391.
8. Kireeva D.R. et al. PRODUCTION OF ESTERS OF SUCHAROSE AND FATTY ACIDS IN THE PRESENCE OF ZEOLITES MODIFIED WITH CESIUM CARBONATE // ChemChemTech. Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 2022. Vol. 65, № 1. P. 92–100.
9. Cevik K., H.M., A.H., Y.H., & D.M. Investigating the Effects of Various Surfactants on the Emulsion and Powder of Hazelnut Oil // Food and Bioprocess Technology. 2023. Vol. 16, № 8. P. 1716–1727.
10. Ghosh M., Bhattacharyya D.K. Enzymatic preparation of polyethylene glycol esters of castor oil fatty acids and their surface-active properties // J Surfactants Deterg. 1998. Vol. 1, № 4. P. 503–505.
11. Yusuff A.S. et al. Valorization of used cooking oil as a source of anionic surfactant fatty acid methyl ester sulfonate: process optimization and characterization studies // Biomass Convers Biorefin. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2023. Vol. 13, № 10. P. 8903–8914.
12. Al-Sabagh A.M. et al. Novel cationic surfactants from fatty acids and their corrosion inhibition efficiency for carbon steel pipelines in 1 M HCl // Egyptian Journal of Petroleum. No longer published by Elsevier, 2011. Vol. 20, № 2. P. 47–57.
13. Bhadani A. et al. Sustainable oleic and stearic acid based biodegradable surfactants // RSC Adv. 2017. Vol. 7, № 17. P. 10433–10442.
14. Clendennen S.K., Boaz N.W. Betaine Amphoteric Surfactants—Synthesis, Properties, and Applications // Biobased Surfactants: Synthesis, Properties, and Applications. AOCS Press, 2019. P. 447–469.
15. Gao C.L. et al. A New Benzylated Fatty Acid Amide Amphoteric Surfactant Derived from Hydrogenated Castor Oil with Ultra-Low Interfacial Tension between Crude Oil and Brine // J Surfactants Deterg. John Wiley and Sons Inc, 2021. Vol. 24, № 3. P. 511–515.
16. Tolvanen P. et al. Thermal and catalytic oligomerisation of fatty acids // Appl Catal A Gen. Elsevier, 2007. Vol. 330, № 1–2. P. 1–11.
17. Jain J.P. et al. Fatty acid based biodegradable polymer // Polymer Reviews. 2008. Vol. 48, № 1. P. 156–191.
18. Domb A.J., Maniar O.J. Absorbable Biopolymers Derived from Dimer Fatty Acids // J Polym Sci A Polym Chem. 1993. Vol. 31, № 5. P. 1275–1285.

19. Deng J.S. et al. The development of an injection-molding process for a polyanhydride implant containing gentamicin sulfate // *PDA J Pharm Sci Technol*. 2002. Vol. 56, № 2. P. 65–77.
20. Gouin S., Zhu X.X., Lehnert S. New polyanhydrides made from a bile acid dimer and sebacic acid: Synthesis, characterization, and degradation // *Macromolecules*. ACS, 2000. Vol. 33, № 15. P. 5379–5383.
21. Shuai X., Tan H., Jedlinski Z. Nonlinear biodegradable polyanhydrides synthesized from natural fatty acids through a new way // *Polymer Bulletin*. 1997. Vol. 39, № 1. P. 21–28.
22. Hazer D.B., Hazer B., Kaymaz F. Synthesis of microbial elastomers based on soybean oily acids. Biocompatibility studies // *Biomedical Materials*. Institute of Physics Publishing, 2009. Vol. 4, № 3.
23. Brem H. et al. Brain biocompatibility of a biodegradable controlled release polymer consisting of anhydride copolymer of fatty acid dimer and sebacic acid // *Journal of Controlled Release*. Elsevier, 1992. Vol. 19, № 1. P. 325–329.
24. Domb A., Nudelman R. Biodegradable Polymers Derived from Natural Fatty Acids // *J Polym Sci A Polym Chem*. 1995. Vol. 33, № 4. P. 717–725.
25. Rajput S.D. et al. Fatty acids based transparent polyurethane films and coatings // *Prog Org Coat*. Elsevier, 2014. Vol. 77, № 9. P. 1360–1368.
26. Gultekin G. et al. Fatty acid-based polyurethane films for wound dressing applications // *J Mater Sci Mater Med*. 2009. Vol. 20. P. 421–431.
27. More A.S. et al. Novel fatty acid based di-isocyanates towards the synthesis of thermoplastic polyurethanes // *Eur Polym J*. Pergamon, 2013. Vol. 49, № 4. P. 823–833.
28. Song L. et al. Ultra-strong long-chain polyamide elastomers with programmable supramolecular interactions and oriented crystalline microstructures // *Nat Commun*. 2019. Vol. 10, № 1. P. 1315–1323.
29. Lu Y., Larock R.C. Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: Preparation, properties, and applications // *ChemSusChem*. Wiley-VCH Verlag, 2009. Vol. 2, № 2. P. 136–147.
30. Mecking S. Polyethylene-like materials from plant oils: PE-like materials from plant oils // *Philosophical Transactions*. Royal Society Publishing, 2020. Vol. 378, № 2176. P. 1–7.
31. Musik M. et al. Effective epoxidation of fatty acid methyl esters with hydrogen peroxide by the catalytic system h3pw12o40 / quaternary phosphonium salts // *Catalysts*. MDPI, 2021. Vol. 11, № 9. P. 1–19.
32. Azmi I.S., Jalil M.J., Hadi A. Epoxidation of unsaturated fatty acid-based palm oil via peracid mechanism as an intermediate product // *Biomass Convers Biorefin*. 2024. Vol. 14, № 6. P. 7847–7855.
33. Сапунов В.Н. et al. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ // *Журнал прикладной химии*. The Russian Academy of Sciences, 2020. Vol. 93, № 5. P. 697–704.
34. Boerkamp V.J.P. et al. Quantitative assessment of epoxide formation in oil and mayonnaise by $1\text{H}-13\text{C}$ HSQC NMR spectroscopy // *Food Chem*. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 390. P. 1–8.
35. González-Benjumea A. et al. High Epoxidation Yields of Vegetable Oil Hydrolyzates and Methyl Esters by Selected Fungal Peroxygenases // *Front Bioeng Biotechnol*. Frontiers Media S.A., 2021. № 8. P. 1–12.
36. Moser B.R. et al. A review of fatty epoxide ring opening reactions: Chemistry, recent advances, and applications // *J Am Oil Chem Soc*. 2022. Vol. 99, № 10. P. 801–842.
37. Jia P. et al. Plasticizers derived from biomass resources: A short review // *Polymers (Basel)*. MDPI AG, 2018. Vol. 10, № 12. P. 1303–1330.

38. Rodríguez M.T. et al. Effect of Plasticizer on the Thermal, Mechanical, and Anticorrosion Properties Of an Epoxy Primer // JCT Research. 2005. Vol. 2, № 7. P. 557–564.
39. Tan S.G., Chow W.S. Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: A review // Polymer - Plastics Technology and Engineering. 2010. Vol. 49, № 15. P. 1581–1590.
40. Cai C. et al. Studies on the kinetics of in situ epoxidation of vegetable oils // European Journal of Lipid Science and Technology. 2008. Vol. 110, № 4. P. 341–346.
41. Mungroo R. et al. Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin // J Am Oil Chem Soc. 2008. Vol. 85, № 9. P. 887–896.
42. Cai S.F., Wang L.S., Fan C.L. Catalytic epoxidation of a technical mixture of methyl oleate and methyl linoleate in ionic liquids using MoO(O₂)₂·2QOH (QOH = 8-quinolinol) as catalyst and NaHCO₃ as co-catalyst // Molecules. 2009. Vol. 14, № 8. P. 2935–2946.
43. Feng G. et al. Synthesis of a novel phosphorus-containing plasticizer based on castor oil and its application for flame retardancy of polyvinyl chloride // Korean Journal of Chemical Engineering. Springer New York LLC, 2015. Vol. 32, № 6. P. 1201–1206.
44. Jia P. et al. Effect of chlorinated phosphate ester based on castor oil on thermal degradation of poly (vinyl chloride) blends and its flame retardant mechanism as secondary plasticizer // RSC Adv. American Institute of Chemical Engineers, 2019. Vol. 5, № 51. P. 41169–41178.
45. Jia P. et al. Thermal degradation behavior and flame retardant mechanism of poly(vinyl chloride) plasticized with a soybean-oil-based plasticizer containing phosphaphenanthrene groups // Polym Degrad Stab. Elsevier, 2015. Vol. 121. P. 292–302.
46. Wang M. et al. Plasticization and thermal behavior of hydroxyl and nitrogen rich group-containing tung-oil-based ester plasticizers for PVC // New Journal of Chemistry. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 42, № 4. P. 2422–2431.
47. Savvashe P.B., Kadam P.G., Mhaske S.T. Ester-amide based on ricinoleic acid as a novel primary plasticizer for poly(vinyl chloride) // J Appl Polym Sci. John Wiley and Sons Inc, 2015. Vol. 132, № 18. P. 41913–41925.
48. Rogalsky S.P. et al. Evaluation of N, N-dibutyloleamide as a bifunctional additive for poly (vinyl chloride) // Colloid Polym Sci. 2022. Vol. 300, № 12. P. 1405–1412.
49. Jia P. et al. Design and synthesis of a castor oil based plasticizer containing THEIC and diethyl phosphate groups for the preparation of flame-retardant PVC materials // RSC Adv. 2017. Vol. 7, № 2. P. 897–903.
50. de Espinosa L.M. et al. Sulfur-containing fatty acid-based plasticizers via thiol–ene addition and oxidation: synthesis and evaluation in PVC formulations // Green Chemistry. 2014. Vol. 16, № 4. P. 1883–1896.
51. Biermann U., Jungbauer A., Metzger J.O. Esters of maleinized fatty compounds as plasticizers // European Journal of Lipid Science and Technology. 2012. Vol. 114, № 1. P. 49–54.
52. Tan J. et al. Direct transformation of fatty acid-derived monomers from dimer acid manufacturing into valuable bio-plasticizers with high plasticization and compatibilization // J Clean Prod. Elsevier, 2021. Vol. 289. P. 125821–125832.
53. Vieira M.G.A. et al. Synthesis and application of natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid // Materials Research. Universidade Federal de Sao Carlos, 2014. Vol. 17, № 2. P. 386–391.
54. Bocqué M. et al. Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties // J Polym Sci A Polym Chem. John Wiley and Sons Inc., 2016. Vol. 54, № 1. P. 11–33.
55. Hájek M. et al. The Catalysed Transformation of Vegetable Oils or Animal Fats to Biofuels and Bio-Lubricants: A Review // Catalysts. 2021. Vol. 11, № 9. P. 1118–1148.

56. Hou H. et al. Life-cycle assessment of energy use and greenhouse gas emissions of soybean-derived biodiesel and renewable fuels // *Environ Sci Technol*. 2009. Vol. 43, № 3. P. 750–756.
57. Rutter P., Keirstead J. A brief history and the possible future of urban energy systems // *Energy Policy*. Elsevier, 2012. Vol. 50. P. 72–80.
58. Mat Aron N.S. et al. Sustainability of the four generations of biofuels – A review // *Int J Energy Res*. John Wiley and Sons Ltd, 2020. Vol. 44, № 12. P. 9266–9282.
59. Lotero E. et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis // *Ind Eng Chem Res*. 2005. Vol. 44, № 14. P. 5353–5363.
60. <https://www.mordorintelligence.com>.
61. Katajisto M. Neste Annual Report 2020. Helsinki, 2021. 218 p.
62. De Paz Carmona H. et al. Suitability of used frying oil for co-processing with atmospheric gas oil // *Fuel*. Elsevier, 2018. Vol. 214. P. 165–173.
63. Vonortas A., Templis C., Papayannakos N. Effect of palm oil content on deep hydrodesulfurization of gas oil-palm oil mixtures // *Energy and Fuels*. 2012. Vol. 26, № 6. P. 3856–3863.
64. Bezergianni S. et al. Refinery co-processing of renewable feeds // *Prog Energy Combust Sci*. Pergamon, 2018. Vol. 68. P. 29–64.
65. Cárdenas J. et al. Pre-treatment of used cooking oils for the production of green chemicals: A review // *J Clean Prod*. Elsevier, 2021. Vol. 289. P. 125129–125148.
66. Sebos I. et al. Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel // *Fuel*. Elsevier, 2009. Vol. 88, № 1. P. 145–149.
67. Rutter P., Keirstead J. A brief history and the possible future of urban energy systems // *Energy Policy*. Elsevier, 2012. Vol. 50. P. 72–80.
68. Masudi A. et al. Vegetable oil to Biolubricants: Review on Advanced Porous Catalysts // *Energy & Fuels*. 2018. Vol. 32, № 10. P. 10295–10310.
69. Owuna F.J. et al. Chemical modification of vegetable oils for the production of biolubricants using trimethylolpropane: A review // *Egyptian Journal of Petroleum*. No longer published by Elsevier, 2020. Vol. 29, № 1. P. 75–82.
70. Wang E. et al. Synthesis and oxidative stability of trimethylolpropane fatty acid triester as a biolubricant base oil from waste cooking oil // *Biomass Bioenergy*. Pergamon, 2014. Vol. 66. P. 371–378.
71. Kamalakar K. et al. Rubber seed oil-based biolubricant base stocks: A potential source for hydraulic oils // *Ind Crops Prod*. Elsevier, 2013. Vol. 51. P. 249–257.
72. Nagendramma P., Kaul S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon, 2012. Vol. 16, № 1. P. 764–774.
73. García-Zapateiro L.A. et al. Chemical, thermal and viscous characterization of high-oleic sunflower and olive pomace acid oils and derived estolides // *Grasas y Aceites*. 2013. Vol. 64, № 5. P. 497–509.
74. Cermak S.C., Brandon K.B., Isbell T.A. Synthesis and physical properties of estolides from lesquerella and castor fatty acid esters // *Ind Crops Prod*. Elsevier, 2006. Vol. 23, № 1. P. 54–64.
75. Hwang H.S., Erhan S.Z. Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohols // *Ind Crops Prod*. Elsevier, 2006. Vol. 23, № 3. P. 311–317.
76. Roberto P. et al. Citation: Campos Flexa Ribeiro Filho, Synthesis and Frictional Characteristics of Bio-Based Lubricants Obtained from Fatty Acids of Castor Oil // *Lubricants*. 2023. Vol. 11, № 2. P. 57–69.

77. Gusain R., Khatri O.P. Fatty acid ionic liquids as environmentally friendly lubricants for low friction and wear // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 5. P. 3462–3469.
78. Khan A. et al. Fatty acids-derived protic ionic liquids as lubricant additive to synthetic lube base oil for enhancement of tribological properties // J Mol Liq. Elsevier, 2019. Vol. 293. P. 111444.
79. Liu H. et al. Fatty acid esters: a potential cetane number improver for diesel from direct coal liquefaction // Fuel. Elsevier, 2015. Vol. 153. P. 78–84.
80. Danilov A.M. Research on fuel additives during 2011-2015 // Chemistry and technology of fuels and oils. 2017. Vol. 53, № 5. P. 705–721.
81. Liu H. et al. Fatty acid esters: a potential cetane number improver for diesel from direct coal liquefaction // Fuel. Elsevier, 2015. Vol. 153. P. 78–84.
82. Патент РФ №2505589. Способ снижения требований автомобильных бензиновых двигателей к величине октанового числа / Магарил Е.Р., Магарил Р. З.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина”; заявл. 30.03.2010; опубл. 27.01.2014.
83. Suppes G.J. et al. Synthesis and cetane improver performance of fatty acid glycol nitrates // Fuel. Elsevier, 1999. Vol. 78, № 1. P. 73–81.
84. Costa K.P. et al. Synthesis and evaluation of biocide and cetane number improver additives for biodiesel from chemical changes in triacylglycerides // J Braz Chem Soc. Sociedade Brasileira de Quimica, 2018. Vol. 29, № 12. P. 2605–2615.
85. Патент РФ №2289612. Присадка к топливу с низким содержанием серы для дизельных двигателей / Баженов В.П., Данилов А.М., Ермолаев М.В., Ковалёв В.А., Митусова Т.Н., Финелонова М.В., Чурзин А.Н.; заявитель и патентообладатель ООО “Пластнефтехим”; заявл. 19.05.2005; опубл. 20.12.2006.
86. Патент РФ №2401861. Противоизносная присадка для малосернистого дизельного топлива / Данилов А.М., Резниченко И.Д., Безгина А.М., Бочаров А.П., Окнина Н.Г., Левина Л.А., Волчатов Л.Г., Лёвушкина Л.В.; заявитель и патентообладатель ОАО «АЗКиОС»; заявл. 14.04.2009; опубл. 20.10.2010.
87. Патент РФ №2641736. Противоизносная присадка к ультрамалосернистому топливу / Сафиуллин А.М., Аббасов М.М., Гильмутдинов М.К., Безгина А.М., Данилов А.М., Митусова Т.Н.; заявитель и патентообладатель ООО «ГаммаАддитив»; заявл. 12.05.2017; опубл. 23.01.2018.
88. Hsieh P.Y., Bruno T.J. A perspective on the origin of lubricity in petroleum distillate motor fuels // Fuel Processing Technology. Elsevier, 2015. Vol. 129. P. 52–60.
89. Zinina N.D. et al. An antiwear additive for ultra-low-sulfur diesel fuel // Petroleum Chemistry. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2014. Vol. 54, № 5. P. 392–396.
90. Ribeiro N. et al. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review // Energy and Fuels. 2007. Vol. 21, № 4. P. 2433–2445.
91. Khidr T.T., Doheim M.M., El-Shamy O.A.A. Pour Point Depressant of Fuel Oil Using Non-ionic Surfactants // Pet Sci Technol. Taylor and Francis Inc., 2015. Vol. 33, № 17–18. P. 1619–1626.
92. Hancsók J. et al. Synthesis of fuel additives on vegetable oil basis at laboratory scale // European Journal of Lipid Science and Technology. 2006. Vol. 108, № 8. P. 644–651.
93. Rousek M. Results of the development of biodegradable oils suitable for forest machines // Research in Agricultural Engineering. 2003. Vol. 49, № 1. P. 12–21.
94. Frankel E.N. Chemistry of free radical and singlet oxidation of lipids // Prog Lipid Res. Pergamon, 1984. Vol. 23, № 4. P. 197–221.

95. Ciemniowska- Zytkeiwicz H. et al. Determination of the oxidative stability of hazelnut oils by PDSC and Rancimat methods. 2014.
96. Frankel E.N., S.H., D.E.A., S.R.O. Lipids and Their Oxidation // Hydroperoxides. Symposium on Foods. Avi Publishing Company, 1962. P. 51–78.
97. Robert Garwood B.F. et al. Allylic Hydroperoxides from the Autoxidation of Methyl Oleate // Chemical Communications. 1977. № 11. P. 364–365.
98. Frankel E.N., Neff W.E., Bessler T.R. Analysis of Autoxidized Fats by Gas Chromatography-Mass Spectrometry: V. Photosensitized Oxidation 1 // LIPIDS. 1979. Vol. 14, № 12. 961–967 p.
99. Neff W.E., Frankel N. Quantitative Analyses of Hydroxystearate Isomers from Hydroperoxides by High Pressure Liquid Chromatography of Autoxidized and Photosensitized-oxidized Fatty Esters // Lipids. 1980. Vol. 15, № 8. P. 587–590.
100. Dolev A., Rohwedder W.K., Dutton H.J. Mechanism of Lipoxidase Reaction. I. Specificity of Hydroperoxidation of Linoleic Acid // Lipids. 1967. Vol. 2, № 1. P. 28–32.
101. Terao J., Matsushita S. Further oxygenated compounds produced from methyl linoleate monohydroperoxides at the process of autoxidation // Agric Biol Chem. 1975. Vol. 39, № 10. P. 2027–2033.
102. Chan H.W.S., L.G. Autoxidation of methyl linoleate. Separation and analysis of isomeric mixtures of methyl linoleate hydroperoxides and methyl hydroxylinoleates // Lipids. 1977. Vol. 12, № 1. P. 99–104.
103. Frankel E.N. Fatty Acids // American Oil Chemists' Society. 1979. Vol. 1, № 1. P. 353–378.
104. Roza M., Francke A. Cyclic peroxides from a soya lipoxygenase-catalysed oxygenation of methyl linolenate // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Lipids and Lipid Metabolism. Elsevier, 1978. Vol. 528. P. 119–126.
105. Chan H.W.S., Matthew J.A., Coxon D.T. A Hydroperoxy-epidioxide from the Autoxidation of a Hydroperoxide of Methyl Linolenate // J Chem Soc Chem Commun. 1980. Vol. 5, № 1. P. 235–236.
106. Figge K. 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. Elsevier, 1971. Vol. 6, № 2. P. 159–177.
107. Choe E., Min D.B. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation // Compr Rev Food Sci Food Saf. 2006. Vol. 5, № 4. P. 169–186.
108. Frankel E.N. Lipid oxidation // Prog Lipid Res. Pergamon, 1980. Vol. 19, № 1–2. P. 1–22.
109. Läubli M.W., Bruttel P.A. Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils: Comparison between the Active Oxygen Method (AOCS Cd 12-57) and the Rancimat Method // J Am Oil Chem Soc. 1986. Vol. 63, № 6. P. 792–795.
110. Selke E., Frankel E.N., Neff W.E. Thermal Decomposition of Methyl Oleate Hydroperoxides and Identification of Volatile Components by Gas Chromatography-Mass Spectrometry // Lipids. 1978. Vol. 13, № 7. P. 511–513.
111. Rado R., Chodak I. A contribution to the study of thermal decomposition of cumene hydroperoxide // Chem. Commun. 1973. Vol. 38, № 9. P. 2614–2620.
112. Duh Y.S. Chemical kinetics on thermal decompositions of cumene hydroperoxide in cumene studied by calorimetry: An overview // Thermochim Acta. Elsevier, 2016. Vol. 637. P. 102–109.
113. Ben Talouba I. et al. Kinetic parameter estimation for decomposition of organic peroxides by means of DSC measurements // J Loss Prev Process Ind. Elsevier, 2011. Vol. 24, № 4. P. 391–396.

114. Кулажская А.Д. et al. АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Vol. 30, № 11. P. 14.
115. Oyman Z.O., Ming W., Van der Linde R. Oxidation of model compound emulsions for alkyd paints under the influence of cobalt drier // Prog Org Coat. Elsevier, 2003. Vol. 48, № 1. P. 80–91.
116. Oyman Z.O., Ming W., Van Der Linde R. Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst // Prog Org Coat. Elsevier, 2005. Vol. 54, № 3. P. 198–204.
117. Micciché F. et al. Oxidation of methyl linoleate in micellar solutions induced by the combination of iron(II)/ascorbic acid and iron(II)/H₂O₂ // Arch Biochem Biophys. Academic Press, 2005. Vol. 443, № 1–2. P. 45–52.
118. Micciché F. et al. Oxidation and oligomerization of ethyl linoleate under the influence of the combination of ascorbic acid 6-palmitate/iron-2-ethylhexanoate // Appl Catal A Gen. Elsevier, 2006. Vol. 297, № 2. P. 174–181.
119. Micciché F. et al. The combination of ascorbic acid 6-palmitate and [FeIII(μ₃-O)]⁷⁺ as a catalyst for the oxidation of unsaturated lipids // Inorganica Chim Acta. Elsevier, 2007. Vol. 360, № 2. P. 535–545.
120. Milaeva E.R. et al. Dual Effect of Organomercury Compounds on Peroxide Oxidation of Oleic Acid // Translated from Zhurnal Obshchei Khimii. 2002. Vol. 72, № 5. 761–765 p.
121. Socha O., Dračinský M. Dimerization of acetic acid in the gas phase-NMR experiments and quantum-chemical calculations // Molecules. MDPI AG, 2020. Vol. 25, № 9.
122. Berman P. et al. Study of liquid-phase molecular packing interactions and morphology of fatty acid methyl esters (biodiesel) // Biotechnol Biofuels. BioMed Central Ltd., 2015. Vol. 8, № 1. P. 1–16.
123. Fersht A.R. The hydrogen bond in molecular recognition // Trends Biochem Sci. 1987. № 12. P. 301.
124. Emamian S. et al. Exploring Nature and Predicting Strength of Hydrogen Bonds: A Correlation Analysis Between Atoms-in-Molecules Descriptors, Binding Energies, and Energy Components of Symmetry-Adapted Perturbation Theory // J Comput Chem. John Wiley and Sons Inc., 2019. Vol. 40, № 32. P. 2868–2881.
125. Wendler K. et al. Estimating the hydrogen bond energy // Journal of Physical Chemistry A. 2010. Vol. 114, № 35. P. 9529–9536.
126. Нуруллина Н.М. et al. Катализ разложения гидропероксида кумила солями и комплексами кальция: кинетический эксперимент и квантово-химическое моделирование // Кинетика и катализ. Pleiades Publishing Ltd, 2019. Vol. 60, № 6. P. 776–781.
127. Ghnimi S., Budilarto E., Kamal-Eldin A. The New Paradigm for Lipid Oxidation and Insights to Microencapsulation of Omega-3 Fatty Acids // Compr Rev Food Sci Food Saf. Blackwell Publishing Inc., 2017. Vol. 16, № 6. P. 1206–1218.
128. Schneider C. et al. Control of Oxygenation in Lipoxygenase and Cyclooxygenase Catalysis // Chem Biol. 2007. Vol. 14, № 5. P. 473–488.
129. Суворова, И. А. Ассоциации и термический распад третичных гидропероксидов : диссертация кандидата химических наук : 02.00.04. - Казань, 2003. - 124 с. : ил.
130. Анисимова В.И. et al. Квантовохимическое изучение водородной связи между молекулами гидропероксида третичного бутила // Вестник Башкирского университета. 2008. Vol. 13, № 3. P. 793–796.
131. Pařízková H. et al. Effect of polar substances on the decomposition of hydroperoxy oleate on heating // Food/Nahrung. 1989. Vol. 33, № 5. P. 477–479.

132. Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Туровский Н.А. ПРОЦЕССЫ АССОЦИИ И САМОАССОЦИИ В РЕАКЦИИ ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ С БРОМИДАМИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ // ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА. Тверской государственный университет, 2016. P. 59–60.
133. Conley M.L. et al. Mechanism of Acid-Catalyzed Decomposition of Dicumyl Peroxide in Dodecane: Intermediacy of Cumene Hydroperoxide // *Ind Eng Chem Res. American Chemical Society*, 2016. Vol. 55, № 20. P. 5865–5873.
134. Hongyan S., Chen C.J., Bozzelli J.W. Structures, intramolecular rotation barriers, and thermodynamic properties (enthalpies, entropies and heat capacities) of chlorinated methyl hydroperoxides (CH₂ClOOH, CHCl₂OOH, and CCl₃OOH) // *Journal of Physical Chemistry A. American Chemical Society*, 2000. Vol. 104, № 35. P. 8270–8282.
135. West Z.J., Adams R.K., Zabarnick S. Homogeneous catalysis of liquid-phase hydroperoxide decomposition in hydrocarbons // *Energy and Fuels*. 2011. Vol. 25, № 3. P. 897–904.
136. Ремизов А.Б. et al. Внутреннее вращение и ассоциации в растворах гидропероксида кумила по данным ИК-спектроскопии // *Журнал физической химии*. 2001. Vol. 75, № 8. P. 1378–1382.
137. Анисимова В.И. et al. Термодинамические параметры сольватации гидропероксидов // *Вестник казанского технологического университета*. 2010. № 2. P. 210–212.
138. Анисимова В.И. et al. Термодинамические параметры самоассоциации в растворах гидропероксидов первичного и вторичного бутилов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2010. № 2. P. 208–209.
139. Анисимова В.И. et al. Внутреннее вращение и ассоциации в растворах гидропероксида этилбензола: ИК. Спектроскопическое исследование // *Вестник Казанского технологического университета*. 2008. № 2. P. 19–25.
140. Скочилов Р.А., Ремизов А.Б., Семенов М.П. Компенсационный и кооперативный эффекты в термодинамике водородных связей гидропероксидов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 5. P. 33–39.
141. Koubek E. et al. Kinetics and Mechanism of the Spontaneous Decompositions of Some Peroxoacids, Hydrogen Peroxide and t-Butyl Hydroperoxide // *J Am Chem Soc*. 1963. Vol. 85, № 15. P. 2263–2268.
142. Dröner J. et al. Solid Acid Catalysts for the Hock Cleavage of Hydroperoxides // *Catalysts. MDPI*, 2022. Vol. 12, № 1. P. 1–9.
143. Andreeva S. Application of catalytic destruction methods in wastewater treatment // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Institute of Physics Publishing*, 2020. Vol. 890, № 1. P. 12133–12141.
144. Privalova L.G., Maizus Z.K. Influence of organic acids on the mechanism of chain branching in the oxidation of n-decane // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*. 1964. Vol. 13, № 2. P. 281–286.
145. Moumtaz sarah et al. Toxic aldehyde generation in and food uptake from culinary oils during frying practices: peroxidative resistance of a monounsaturate-rich algae oil // *Sci Rep*. 2019. Vol. 9, № 1. P. 4125–4146.
146. Steenson D.F., Lee J.H., Min D.B. Solid Phase Microextraction of Volatile Soybean Oil and Corn Oil Compounds // *J Food Sci*. 2002. Vol. 67, № 1. P. 71–76.
147. Velasco J., Andersen M.L., Skibsted L.H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry // *Food Chem. Elsevier*, 2004. Vol. 85, № 4. P. 623–632.
148. Frankel E.N. Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance / ed. Min D.B. S.T.H. American Oil Chemists' Society, 1985. Vol. 3. 1–34 p.

149. Flitsch S. et al. Quantitation of aging products formed in biodiesel during the Rancimat accelerated oxidation test // *Energy and Fuels*. American Chemical Society, 2014. Vol. 28, No 9. P. 5849–5856.
150. Loury M. Possible Mechanisms of Autoxidative Rancidity // *Lipids*. 1972. Vol. 7, No 10. P. 671–675.
151. Deman J.M., Tie F., Deman L. Formation of Short Chain Volatile Organic Acids in the Automated AOM Method // *J Am Oil Chem Soc*. 1987. Vol. 64, No 7. P. 993–996.
152. Horvat R.J. et al. Volatile Products from Room Temperature Autoxidation of cis, cis-6, 9-Octadecadiene Analysis by Combined Gas Chromatography-Mass Spectrometry // *J Am Oil Chem Soc*. 1969. Vol. 46. P. 273–276.
153. May W.A., Peterson R.J., Chang S.S. Chemical Reactions Involved in the Deep-Fat Frying of Foods: IX. Identification of the Volatile Decomposition Products of Triolein // *J Am Oil Chem Soc*. 1983. Vol. 60, No 5. P. 990–995.
154. Savel'ev E.A., Cherepanova A.D., Sapunov V.N. Formation of Formic Acid and Its Esters in Oxidation of Fatty Acid Methyl Esters // *Russian Journal of Applied Chemistry*. Pleiades Publishing, 2023. Vol. 96, No 1. P. 91–98.
155. Kotel'nikova T.S., Voronina S.G., Perkel' A.L. Formation of Formic Acid and Cyclohexyl Formate in Oxidation of Cyclohexane // *Russian Journal of Applied Chemistry*. Pleiades Publishing, Inc, 2006. Vol. 79, No 3. P. 424–428.
156. Kim J.K. et al. Effect of Accelerated High Temperature on Oxidation and Polymerization of Biodiesel from Vegetable Oils. 2018.
157. Pereira G.G. et al. Effect of temperature on the oxidation of soybean biodiesel // *Grasas y Aceites*. Instituto de la Grasa, 2015. Vol. 66, No 2.
158. Hamacher D., Schrader W. Investigating Molecular Transformation Processes of Biodiesel Components During Long-Term Storage Via High-Resolution Mass Spectrometry // *ChemSusChem*. John Wiley and Sons Inc, 2022. Vol. 15, No 14. P. 1.
159. Lercker G., Rodriguez-Estrada M.T., Bonoli M. Analysis of the oxidation products of cis- and trans-octadecenoate methyl esters by capillary gas chromatography–ion-trap mass spectrometry: I. Epoxide and dimeric compounds // *J Chromatogr A*. Elsevier, 2003. Vol. 985, No 1–2. P. 333–342.
160. Vannoni L. et al. Disclosing the chemistry of oil curing by mass spectrometry using methyl linoleate as a model binder // *Microchemical Journal*. Elsevier, 2022. Vol. 173. P. 107012.
161. Wazilewski W.T. et al. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability // *Ind Crops Prod*. 2013. Vol. 43, No 1. P. 207–212.
162. Martínez-Yusta A., Goicoechea E., Guillén M.D. A review of thermo-oxidative degradation of food lipids studied by ¹H NMR spectroscopy: Influence of degradative conditions and food lipid nature // *Compr Rev Food Sci Food Saf*. Blackwell Publishing Inc., 2014. Vol. 13, No 5. P. 838–859.
163. Savel'ev E.A., Cherepanova A.D., Sapunov V.N. Ester formation during fatty acid methyl esters oxidation // *J Am Oil Chem Soc*. 2024.
164. Kumar N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention // *Fuel*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 190. P. 328–350.
165. Supriyono et al. Kinetics of Oxidation Decomposition on *Jatropha Curcas* Biodiesel // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Institute of Physics Publishing, 2020. Vol. 835, No 1. P. 12038–12048.
166. Sapunov V.N. et al. Features of epoxidation of fatty acid methyl esters in a bubble reactor // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020. Vol. 93. P. 704–711.

167. Zuleta E.C. et al. The Oxidative Stability of Biodiesel and its Impact on the Deterioration of Metallic and Polymeric Materials: a Review // *J. Braz. Chem. Soc.* 2012. Vol. 23, № 12. P. 2159–2175.
168. Chang S.S., Kummerow F.A. The isolation and characterization of the polymers formed during the autoxidation of ethyl linoleate // *J Am Oil Chem Soc.* 1953. Vol. 30, № 10. P. 403–407.
169. Arca M. et al. Evidence Contrary to the Accepted Diels-Alder Mechanism in the Thermal Modification of Vegetable Oil.
170. Hwang H.S. et al. No evidence found for Diels-Alder reaction products in soybean oil oxidized at the frying temperature by NMR study // *J Am Oil Chem Soc.* 2013. Vol. 90, № 6. P. 825–834.
171. Koley S.N., Saha A.N. Oxidation of Methyl Esters of Fatty Acids in an Azeotropic Salt Bath // *Fette, Seifen, Anstrichmittel.* 1965. Vol. 67. P. 588–590.
172. Гречкин, А.Н. Пути образования октадеканойдов в высших растениях: дисс. докт. хим. наук: 02.00.10. – Московский институт тонкой химической технологии, Москва, 1992 – 298 с.
173. Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M., Mackie J.C. Low temperature oxidation of linseed oil: a review. 2012.
174. Joffre F. et al. Kinetic parameters of hepatic oxidation of cyclic fatty acid monomers formed from linoleic and linolenic acids // *J Nutr Biochem. Elsevier*, 2001. Vol. 12, № 10. P. 554–558.
175. Farmer E.H. et al. THE COURSE AND MECHANISM OF AUTOXIDATION REACTIONS IN OLEFINIC AND POLYOLEFINIC SUBSTANCES, INCLUDING RUBBER // *Transactions of the Faraday Society.* 1942. Vol. 38. P. 348–356.
176. Pereira G.G. et al. Ambient sonic-spray ionization mass spectrometry for rapid monitoring of secondary oxidation products in biodiesel // *European Journal of Lipid Science and Technology.* Wiley-VCH Verlag, 2014. Vol. 116, № 8. P. 952–960.
177. Patrikios I.S., Mavromoustakos T.M. Monounsaturated fatty acid ether oligomers formed during heating of virgin olive oil show agglutination activity against human red blood cells // *J Agric Food Chem.* 2014. Vol. 62, № 4. P. 867–874.
178. Brühl L. Fatty acid alterations in oils and fats during heating and frying // *European Journal of Lipid Science and Technology.* Wiley-VCH Verlag, 2014. Vol. 116, № 6. P. 707–715.
179. Wang Y. et al. Tracking the dynamics of epoxy triglycerides during thermal oxidation by liquid chromatography-mass spectrometry // *Food Control. Elsevier*, 2023. Vol. 146. P. 109523.
180. Biswas A. et al. Novel polymeric products derived from biodiesel // *American Chemical Society.* 2017. Vol. 2. P. 207–220.
181. Черепанова А.Д. Разработка научных основ технологии переработки метиловых эфиров жирных кислот в пластификаторы и органические полупродукты: дисс. канд. хим. наук: 05.17.04. Москва: Российский химико-технологический университет, 2018. 204 p.
182. Cherepanova A. et al. A New Green Method for the Production Polyvinylchloride Plasticizers from Fatty Acid Methyl Esters of Vegetable Oils // *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society.* Wiley-Blackwell, 2020. Vol. 97, № 11. P. 1265–1272.
183. Ball J.C. et al. Oxidation and Polymerization of Soybean Biodiesel/Petroleum Diesel Blends // *Energy and Fuels.* American Chemical Society, 2018. Vol. 32, № 1. P. 441–449.
184. Barani M., Bonetti R., Parker W. Thermal oxidation of model molecules to reveal vegetable oil polymerization studied by NMR spectroscopy and self-diffusion // *J Am Oil Chem Soc.* 2023. Vol. 100, № 7. P. 551–560.

185. Naz S., Saeed R. OXIDATIVE STABILITY OF CANOLA OIL BY PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS AND FT-IR SPECTROSCOPY // Asian Journal of Pharmaceutical and Development. 2018. Vol. 6, № 1. P. 9–15.
186. Ball J.C., Anderson J.E., Wallington T.J. Depolymerization of Polyester Polymers from the Oxidation of Soybean Biodiesel // Energy and Fuels. American Chemical Society, 2018. Vol. 32, № 12. P. 12587–12596.
187. Fröscher A. et al. NMR Spectroscopic Study of Chemical Reactions in Mixtures Containing Oleic Acid, Formic Acid, and Formoxystearic Acid // Ind Eng Chem Res. American Chemical Society, 2019. Vol. 58, № 14. P. 5622–5630.
188. Frankel E.N., Evans C.D., Cowan J.C. Thermal dimerization of fatty ester hydroperoxides // J Am Oil Chem Soc. 1960. Vol. 9, № 37. P. 418–424.
189. Boss B.D., Hazlett A.R.N. Oxidation of hydrocarbons in the liquid phase: n-dodecane in a borosilicate glass chamber at 200 °C // Can J Chem. 1969. Vol. 47. P. 4175–4182.
190. Pikh Z. et al. Oxidation of unsaturated aldehydes by organic peracids // Chemistry and Chemical Technology. Lviv Polytechnic National University, 2016. Vol. 10, № 4. P. 401–411.
191. Lehtinen C., Brunow G. Factors affecting the selectivity of air oxidation of 2-ethylhexanal, an α -branched aliphatic aldehyde // Org Process Res Dev. American Chemical Society, 2000. Vol. 4, № 6. P. 544–549.
192. Yaremenko I.A. et al. Rearrangements of organic peroxides and related processes // Beilstein Journal of Organic Chemistry. Beilstein-Institut Zur Forderung der Chemischen Wissenschaften, 2016. Vol. 12, № 1. P. 1647–1748.
193. Torregiani E. et al. Evolution Analysis of Free Fatty Acids and Aroma-Active Compounds during Tallow Oxidation // Molecules. 2022. Vol. 27, № 2. P. 352–371.
194. Yao Y. et al. Thermal oxidation mechanism of palmitic acid // Food Research International. Elsevier, 2024. Vol. 186. P. 114372.
195. Smak T.J. et al. Oxidative Conversion of Polyethylene Towards Di-Carboxylic Acids: A Multi-Analytical Approach // ChemSusChem. John Wiley and Sons Inc, 2024. Vol. 17.
196. Chen C. et al. Flavoromic determination of lactones in cheddar cheese by GC–MS–olfactometry, aroma extract dilution analysis, aroma recombination and omission analysis // Food Chem. Elsevier, 2022. Vol. 368. P. 130736.
197. Ball J.C. et al. Model Reactions Involving Ester Functional Groups during Thermo-Oxidative Degradation of Biodiesel // JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society. Wiley-Blackwell, 2019. Vol. 96, № 10. P. 1153–1161.
198. Meira M. et al. Oxidative degradation and corrosiveness of biodiesel // Corrosion Reviews. Walter de Gruyter GmbH, 2014. Vol. 32, № 3–4. P. 143–161.
199. Bach R.D., Schlegel H.B. Mechanism of Orbital Interactions in the Sharpless Epoxidation with Ti (IV) Peroxides: A DFT Study // J Phys Chem A. 2021. Vol. 125, № 49. P. 10541–10556.
200. Østerstrøm F.F. et al. Oxidation Stability of Rapeseed Biodiesel/Petroleum Diesel Blends // Energy and Fuels. American Chemical Society, 2016. Vol. 30, № 1. P. 344–351.
201. Wilcox A.L., Marnett L.J. Polyunsaturated Fatty Acid Alkoxyl Radicals Exist as Carbon-Centered Epoxyallylic Radicals: A Key Step in Hydroperoxide-Amplified Lipid Peroxidation // Chem. Res. Toxicol. 1993. Vol. 6. P. 413–416.
202. Allison K. et al. PREPARATION AND CHEMISTRY OF EPOXY ALCOHOLS // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1966. Vol. 5, № 2. P. 166–173.
203. Шангареев, Д.П. Циклоалкены C8–C10 и синтез ряда их кислородсодержащих производных: дисс. канд. хим. наук: 2.6.10. – Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 2022 – 145 с.
204. Black L.T., Beal R.E. Acetoxylation of methyl oleate with a resin catalyst // J Am Oil Chem Soc. 1967. Vol. 5, № 44. P. 310–312.

205. Bonetti R., Parker W.O. Insights into Polymerization of Vegetable Oil: Oligomerization of Oleic Acid // *J Am Oil Chem Soc.* Wiley-Blackwell, 2019. Vol. 96, № 10. P. 1181–1184.
206. Peckh K. et al. Oxidation of Long-Chain α -Olefins Using Environmentally-Friendly Oxidants // *Materials.* 2020. Vol. 13, № 20. P. 4545–4559.
207. Barani M., Bonetti R., Parker W. Thermal oxidation of model molecules to reveal vegetable oil polymerization studied by NMR spectroscopy and self-diffusion // *J Am Oil Chem Soc.* 2023. Vol. 100. P. 551–560.
208. Sharma B.K. et al. Chemical Modification of Vegetable Oils for Lubricant Applications // *J Am Oil Chem Soc.* 2006. Vol. 83, № 2. P. 129–136.
209. Campanella A. et al. Lubricants from chemically modified vegetable oils // *Bioresour Technol.* 2010. Vol. 101, № 1. P. 245–254.
210. Moser B.R. et al. Diesters from oleic acid: Synthesis, low temperature properties, and oxidation stability // *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society.* 2007. Vol. 84, № 7. P. 675–680.
211. Omonov T.S., Kharraz E., Curtis J.M. The epoxidation of canola oil and its derivatives // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry,* 2016. Vol. 6, № 95. P. 92874–92886.
212. Тютюников Б.Н. Химия жиров. 3rd ed. / ed. Кобчикова И.Н. Москва: Колос, 1992. 448 p.
213. Perkel A.L., Voronina S.G., Borkina G.G. The role of the Baeyer-Villiger reaction in the liquid-phase oxidation of organic compounds // *Russian Chemical Bulletin.* 2018. Vol. 67, № 5. P. 779–786.
214. Kassin V.-E.H. et al. Metal-free hydroxylation of tertiary ketones under intensified and scalable continuous flow conditions. 1981.
215. Alam T.M. et al. Investigation of oxidative degradation in polymers using 17O NMR spectroscopy // *Macromolecules. ACS,* 2000. Vol. 33, № 4. P. 1181–1190.
216. Alam T.M. et al. 17O NMR investigation of oxidative degradation in polymers under γ -irradiation // *Radiation Physics and Chemistry.* 2001. Vol. 60. P. 121–127.
217. Alves-Fortunato M. et al. Fatty Acids Methyl Esters (FAME) autoxidation: New insights on insoluble deposit formation process in biofuels // *Fuel. Elsevier Ltd,* 2020. Vol. 268. P. 1–10.
218. Araújo S. V. et al. FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods // *Fuel Processing Technology.* 2011. Vol. 92, № 5. P. 1152–1155.
219. Furlan P.Y. et al. Investigating the oxidation of biodiesel from used vegetable oil by FTIR spectroscopy: Used vegetable oil biodiesel oxidation study by FTIR // *Spectroscopy Letters.* 2010. Vol. 43, № 7–8. P. 580–585.
220. Conceição M.M. et al. Thermal and oxidative degradation of castor oil biodiesel // *Energy and Fuels.* 2007. Vol. 21, № 3. P. 1522–1527.
221. Liu Z. et al. Effect of oxidation of *Jatropha curcas*-derived biodiesel on its lubricating properties // *Energy for Sustainable Development. Elsevier B.V.,* 2019. Vol. 52. P. 33–39.
222. Hwang H.S. et al. Investigation of polymers and alcohols produced in oxidized soybean oil at frying temperatures // *Food Chem. Elsevier Ltd,* 2020. Vol. 317. P. 1–9.
223. Campen S. et al. Thermal degradation of n-hexadecane base oil and its impact on boundary friction and surface adsorption // *Tribol Int. Elsevier Ltd,* 2022. Vol. 170. P. 107492–107504.
224. Aminane S. et al. Experimental study of the kinetics of degradation of n-dodecane under thermo-oxidative stress at low temperature and mechanism inferred // *Fuel. Elsevier Ltd,* 2022. Vol. 307. P. 121669–121681.
225. Brown R.A. et al. Analysis of Oxidized Paraffins by Combined Techniques // *Anal Chem.* 1967. Vol. 39, № 14. P. 1805–1811.
226. Mével R. et al. Oxidation of n-Hexane in the Vicinity of the Auto-Ignition Temperature // *Fuel.* 2019. Vol. 236. P. 373–381.

227. David A. et al. Impact of thermal oxidation on mechanical behavior of polydicyclopentadiene: Case of non-diffusion limited oxidation // *Polym Degrad Stab.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 179. P. 109294–109301.
228. Mi J. et al. Mechanistic study on oxidative degradation and deposition of exo-tetrahydrodicyclopentadiene // *Fuel.* 2022. Vol. 317, № 1. P. 123533.
229. Bacha K. et al. Oxidation stability of diesel/biodiesel fuels measured by a petrooxy device and characterization of oxidation products // *Energy and Fuels.* American Chemical Society, 2015. Vol. 29, № 7. P. 4345–4355.
230. Bouilly J. et al. Biodiesel stability and its effects on diesel fuel injection equipment // *SAE Technical Papers.* SAE International, 2012. P. 17.
231. Niu S. et al. Investigation on thermal degradation properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR // *Energy Convers Manag.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 149. P. 495–504.
232. Faraguna F., Racar M., Jukić A. Test method for determination of different biodiesels (fatty acid alkyl esters) content in diesel fuel using FTIR-ATR // *Renew Energy.* Elsevier Ltd, 2019. P. 1231–1235.
233. Ivanova G. et al. BIOCATALYTIC SYNTHESIS OF OLEIC ACID ESTERS // *Фундаментальные и прикладные науки сегодня.* 2017. P. 97–99.
234. Beattie J.R., Bell S.E.J., Moss B.W. A critical evaluation of Raman spectroscopy for the analysis of lipids: Fatty acid methyl esters // *Lipids.* 2004. Vol. 39. P. 407–419.
235. Martínez-Yusta A., Guillén M.D. Deep-frying food in extra virgin olive oil: A study by ¹H nuclear magnetic resonance of the influence of food nature on the evolving composition of the frying medium // *Food Chem.* Elsevier Ltd, 2014. Vol. 150. P. 429–437.
236. Charisiadis P. et al. ¹H-NMR as a structural and analytical tool of intra- and intermolecular hydrogen bonds of phenol-containing natural products and model compounds // *Molecules.* MDPI AG, 2014. Vol. 19, № 9. P. 13643–13682.
237. Ogunjobi J.K. et al. Synthesis, Characterization, and Physicochemical Performance of Nonionic Surfactants via PEG Modification of Epoxides of Alkyl Oleate Esters // *ACS Sustain Chem Eng.* American Chemical Society, 2023. Vol. 11, № 5. P. 1857–1866.
238. Taddeo F. et al. Nonanoic acid esterification with 2-ethylhexanol: From batch to continuous operation // *Chemical Engineering Journal.* Elsevier, 2022. Vol. 444. P. 136572.
239. Ahmadova S.C. et al. Processes of petrochemistry and oil refining ESTERIFICATION OF HEXANOIC ACID WITH ALIPHATIC ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF IONIC LIQUID. 2015. Vol. 17, № 2. 98–105 p.
240. Kaur A. et al. Proton Nuclear Magnetic Resonance-Based Method for the Quantification of Epoxidized Methyl Oleate // *J Am Oil Chem Soc.* Wiley-Blackwell, 2021. Vol. 98, № 2. P. 139–147.
241. Kaur A. et al. Proton NMR based method for the quantification of epoxidized methyl oleate. 2020.
242. Zhang Q. et al. Formation of Furan from Linoleic Acid Thermal Oxidation:(E, E)-2, 4-Decadienal as a Critical Intermediate Product // *J Agric Food Chem.* 2024. Vol. 72, № 8. P. 4384–4392.
243. Jang Y.W. et al. Nonanoic acid, an antifungal compound from *Hibiscus syriacus* Ggoma // *Mycobiology.* 2012. Vol. 40, № 2. P. 145–146.
244. D’Ambrosio V., Angelini A., Pastore C. Hexanoic acid upgrading into hexyl hexanoate: An efficient way to obtain a new sustainable biofuel // *Fuel.* Elsevier, 2024. Vol. 368. P. 131631.
245. Teomim D., Nyska A., Domb A.J. Ricinoleic acid-based biopolymers // *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society*

- for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials. 1999. Vol. 45, № 3. P. 258–267.
246. Slivniak R., Domb A.J. Lactic acid and ricinoleic acid based copolyesters // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, № 13. P. 5545–5553.
 247. Rajalakshmi P., Marie J.M., Maria Xavier A.J. Castor oil-derived monomer ricinoleic acid based biodegradable unsaturated polyesters // *Polym Degrad Stab*. Elsevier, 2019. Vol. 170. P. 109016.
 248. <https://spectrabase.com> [Electronic resource].
 249. Tyl C.E., Brecker L., Wagner K.H. ¹H NMR spectroscopy as tool to follow changes in the fatty acids of fish oils // *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2008. Vol. 110, № 2. P. 141–148.
 250. Arnhold J.A. et al. Reaction of Hypochlorous Acid with Hydrogen Peroxide and tert-Butyl Hydroperoxide. ¹H NMR Spectroscopy and Chemiluminescence Analyses // *Z. Naturforsch.* 1996. Vol. 51c. P. 386–394.
 251. Chuck C.J. et al. Design and preliminary results of an NMR tube reactor to study the oxidative degradation of fatty acid methyl ester // *Biomass Bioenergy*. Pergamon, 2012. Vol. 47. P. 188–194.
 252. Deshmukh A.P., Chefetz B., Hatcher P.G. Characterization of organic matter in pristine and contaminated coastal marine sediments using solid-state ¹³C NMR, pyrolytic and thermochemolytic methods: a case study in the San Diego harbor area // *Chemosphere*. Pergamon, 2001. Vol. 45, № 6–7. P. 1007–1022.
 253. Bhuiya M.M.K. et al. 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*. Pergamon, 2016. Vol. 55. P. 1109–1128.
 254. ГОСТ 30536-2013 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии, 2013. P. 22.
 255. Nogales-Delgado S., Guiberteau A., Encinar J.M. Effect of tert-butylhydroquinone on biodiesel properties during extreme oxidation conditions // *Fuel*. Elsevier, 2022. Vol. 310. P. 122339.
 256. Pullen J., Saeed K. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels // *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 2014. Vol. 125. P. 223–235.
 257. Araújo S. V. et al. A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration // *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 2009. Vol. 90, № 10. P. 1272–1277.
 258. Śliwiok J. et al. The influence of hydrogen-bond association on the destruction of hydroperoxides in the autoxidation process of oleyl alcohol, oleic acid, and methyl oleate // *Microchemical Journal*. 1974. Vol. 19, № 4. P. 362–372.
 259. Sapunov V.N. et al. The Basic Theorem of Temperature-Dependent Processes // *Thermo. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*, 2021. Vol. 1, № 1. P. 45–60.
 260. Baklanov A. V., Kiselev V.G. The Nature of the Enthalpy–Entropy Compensation and “Exotic” Arrhenius Parameters in the Denaturation Kinetics of Proteins // *Int J Mol Sci*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2023. Vol. 24, № 13.
 261. Meloun M., Ferenčíková Z. Enthalpy-entropy compensation for some drugs dissociation in aqueous solutions // *Fluid Phase Equilib*. 2012. Vol. 328. P. 31–41.
 262. Antonovskij V.I., Khursan S.I. Thermolysis of organic peroxides in solution // *Usp Khim*. 2003. Vol. 72, № 11. P. 1055–1081.
 263. Alexandri E. et al. High Resolution NMR Spectroscopy as a Structural and Analytical Tool for Unsaturated Lipids in Solution // *Molecules*. 2017. Vol. 22, № 10. P. 1663–1690.

264. Gullén M.D., Ruiz A. Monitoring of heat-induced degradation of edible oils by proton NMR // *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2008. Vol. 110, № 1. P. 52–60.
265. Sacchi R. et al. Quantitative evaluation of the aldehydes formed in heated vegetable oils using high resolution proton-NMR spectroscopy // *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*. 2006. Vol. 83, № 6. P. 257–263.
266. Guillén M.D., Goicoechea E. Toxic oxygenated α,β -unsaturated aldehydes and their study in foods: A review // *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2008. Vol. 48, № 2. P. 119–136.
267. Xu L. et al. Monitoring oxidative stability and changes in key volatile compounds in edible oils during ambient storage through HS-SPME/GC–MS // *Int J Food Prop*. Taylor and Francis Inc., 2018. Vol. 20. P. S2926–S2938.
268. Omonov T.S. et al. The production of biobased nonanal by ozonolysis of fatty acids // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 4, № 96. P. 53617–53627.
269. Ochiai M. et al. Hypervalent λ^3 -bromane strategy for Baeyer-Villiger oxidation: Selective transformation of primary aliphatic and aromatic aldehydes to formates, which is missing in the classical Baeyer-Villiger oxidation // *J Am Chem Soc*. 2010. Vol. 132, № 27. P. 9236–9239.
270. Hassall C.H. *The Baeyer-Villiger Oxidation of Aldehydes and Ketones* // *Organic reactions* / ed. Leo A. P. Published by John Wiley & Sons, Inc, 2004. № 9. P. 73–106.
271. Goldman O.V., P.A.L., S.T.Y., F.B.G. TRANSFORMATION OF HIGHER ALPHA-DIKETONES UNDER THE INFLUENCE OF SOME PEROXIDE PRODUCTS FROM THE OXIDATION OF ALKANES // *JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY OF THE USSR*. 1984. Vol. 57, № 8. P. 1694–1699.
272. Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C.. *Structure determination of organic compounds : tables of spectral data*. 3rd ed. / ed. Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C. New York: Springer, 2000. 421 p.
273. Krow G.R. *THE BAEYER-VILLIGER OXIDATION OF KETONES AND ALDEHYDES* // *Organic reactions* / ed. Leo A. P. Published by John Wiley & Sons, Inc, 2004. P. 251–798.
274. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Наука, 1967. 616 p.
275. Garland R.M. et al. Acid-catalyzed reactions of hexanal on sulfuric acid particles: Identification of reaction products // *Atmos Environ*. Pergamon, 2006. Vol. 40, № 35. P. 6863–6878.
276. Abreu I. et al. Natural Occurrence of Aldol Condensation Products in Valencia Orange Oil // *J Food Sci*. Blackwell Publishing Inc., 2017. Vol. 82, № 12. P. 2805–2815.
277. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [Electronic resource].
278. Souza P.T. et al. Monitoring the short-chain carboxylic acids produced during the storage of different fatty composition biodiesels and their binary blends using ion chromatography // *Fuel*. Elsevier, 2021. Vol. 289. P. 119943.
279. De Carvalho A.L. et al. Carboxylic acid emissions from soybean biodiesel oxidation in the EN14112 (Rancimat) stability test // *Fuel*. Elsevier, 2016. Vol. 173. P. 29–36.
280. Souza P.T. et al. Identification of extra virgin olive oils modified by the addition of soybean oil, using ion chromatography // *J Braz Chem Soc*. Sociedade Brasileira de Quimica, 2019. Vol. 30, № 5. P. 1055–1062.
281. Souza P.T. et al. Kinetic of the formation of short-chain carboxylic acids during the induced oxidation of different lipid samples using ion chromatography // *Fuel*. Elsevier, 2017. Vol. 199. P. 239–247.
282. Tuan Ismail T.N.M. et al. Oligomeric Composition of Polyols From Fatty Acid Methyl Ester: The Effect of Ring-Opening Reactants of Epoxide Groups // *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*. Wiley-Blackwell, 2018. Vol. 95, № 4. P. 509–523.

283. Nasir N.F. et al. Determination of physiochemical properties of palm oil methyl ester catalyzed by waste cockle shells // AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics Inc., 2017. Vol. 1831.
284. Shurvell H.F. Spectra-Structure Correlations Spectra-Structure Correlations in the Mid-and Far-infrared. 2006.
285. Doumenq P. et al. GC/FT-IR Analysis of Fatty Acid Methyl Esters // Appl Spectrosc. 1990. Vol. 44, № 8. P. 1355–1359.
286. Treybal E. Liquid extraction. 1st ed. New York: McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC, 1951. 442–442 p.
287. Pirrung M.C. Following the Reaction. Handbook of Synthetic Organic Chemistry. 2nd ed. AMSTERDAM: Elsevier, 2017. 265–265 p.
288. Ruggieri S. Separation of the methyl esters of fatty acids by thin layer chromatography // Nature. Interscience Pub, 1962. Vol. 193, № 4822. P. 1282–1283.
289. Chrislopoulou C.N., Perkins E.G. Isolation and Characterization of Dimers Formed in Used Soybean Oil // J Am Oil Chem Soc. 1989. Vol. 66, № 9. P. 1360–1370.
290. Ottaviani P. et al. Produits d'alteration thermooxydative des huiles chauffeés. II: Composés apolaires ou faiblement polaires // Chem Phys Lipids. Elsevier, 1979. Vol. 24, № 1. P. 57–77.
291. Doll K.M., Sharma B.K., Erhan S.Z. Synthesis of branched methyl hydroxy stearates including an ester from bio-based levulinic acid // Ind Eng Chem Res. 2007. Vol. 46, № 11. P. 3513–3519.
292. Yadav L.D.S. Organic Spectroscopy // Organic Spectroscopy. 1st ed. Springer Netherlands, 2005. 334 p.
293. Leonardo R.S., Dweck J., Murta Valle M.L. Effect of the aging temperature on soybean biodiesel oxidation, quantifying the formed gums and sediments by thermogravimetry // J Therm Anal Calorim. Springer Science and Business Media B.V., 2020. Vol. 142, № 5. P. 2049–2059.
294. Kato S. et al. Determination of triacylglycerol oxidation mechanisms in canola oil using liquid chromatography–tandem mass spectrometry // Science of Food. Nature Research, 2018. Vol. 2, № 1. P. 11.
295. Velasco J. et al. Quantitative determination of major oxidation products in edible oils by direct NP-HPLC-DAD analysis // J Chromatogr A. Elsevier, 2018. Vol. 1547. P. 62–70.
296. Melo J.A. et al. Advanced characterization of oxidized derivatives in alternative fatty esters mixture for biodiesel purposes // Fuel. Elsevier, 2022. Vol. 309. P. 122109.
297. Godoy A.T. et al. Biodiesel oxidation monitored by ambient desorption/ionization mass spectrometry // Energy and Fuels. 2013. Vol. 27, № 12. P. 7455–7459.
298. Sun C. In-line Ozonolysis coupled to Mass Spectrometry-A New Dimension of Structural Determination for Lipids: A thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Alberta: University of Alberta, 2014. 190 p.
299. Catharino R.R. et al. Biodiesel typification and quality control by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting // Energy and Fuels. 2007. Vol. 21, № 6. P. 3698–3701.
300. Unglert M., K.T. Development of an on-board sensor system for early identification of deposit formations in fuels containing biodiesel. Cuvillier Verlag, 2021. Vol. 31. 92 p.
301. Fuson N., Josiex M.-L., Shelton E. 11. An Infrared Spectroscopic Study of the Carbonyl Stretching Frequency in Some Groups of Ketones and Quinones // J Am Chem Soc. 1954. Vol. 76, № 9. P. 2526–2533.
302. Xia W., Budge S.M. Techniques for the Analysis of Minor Lipid Oxidation Products Derived from Triacylglycerols: Epoxides, Alcohols, and Ketones // Compr Rev Food Sci Food Saf. Blackwell Publishing Inc., 2017. Vol. 16, № 4. P. 735–758.

303. Pereira G.G. et al. A Screening Method to Evaluate Soybean Oil-Based Biodiesel Oxidative Quality During Its Shelf Life // *J Am Oil Chem Soc.* Springer Verlag, 2015. Vol. 92, № 7. P. 967–974.
304. Ogawa T., K.S., K.S., T.I., Y.M., O.M. Analysis of Oxidative Deterioration of Biodiesel Fuel // *SAE Int J Fuels Lubr.* 2009. Vol. 1, № 1. P. 1571–1583.
305. Kuki Á. et al. Mass spectrometric characterization of epoxidized vegetable oils // *Polymers (Basel).* MDPI AG, 2019. Vol. 11, № 3. P. 394–403.
306. Popovicheva O.B. et al. Chemical composition of diesel/biodiesel particulate exhaust by FTIR spectroscopy and mass spectrometry: Impact of fuel and driving cycle // *Aerosol Air Qual Res.* AAGR Aerosol and Air Quality Research, 2017. Vol. 17, № 7. P. 1717–1734.
307. Shurvell H.F. Spectra-Structure Correlations in the Mid-and Far-infrared // *Handbook of Vibrational Spectroscopy.* 1st ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
308. Воронкова Н.А., Н.Л.В., М.А.А. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ В ХИМИИ. 2nd ed. / ed. Химич Т.С., Н.Н.М. Омск: ОмГТУ, 2019. 171 p.
309. Nahar A. et al. Application of thin-layer chromatography-flame ionization detection (TLC-FID) to total lipid quantitation in mycolic-acid synthesizing *Rhodococcus* and *Williamsia* species // *Int J Mol Sci.* MDPI AG, 2020. Vol. 21, № 5. P. 1670–1689.
310. Yin H. et al. Identification of novel autoxidation products of the ω -3 fatty acid eicosapentaenoic acid in vitro and in vivo // *Journal of Biological Chemistry.* 2007. Vol. 282, № 41. P. 29890–29901.
311. Kister H.Z. Distillation design. 1st ed. McGraw-Hill, Inc., 1992. 340 p.
312. Zhu S. et al. Preparation of a super-long two column chromatography system and its application in separating glycosylated puerarin // *Biomedical Chromatography.* John Wiley and Sons Ltd, 2009. Vol. 23, № 12. P. 1344–1349.
313. Seidel-Morgenstem A. Препаративная градиентная хроматография // *Российский химический журнал / trans.* Курганов А.А. 2003. Vol. 47. P. 80.
314. Johnston P. V. Basic lipid methodology. 1st ed. University of Illinois at Urbana-Champaign. College of Agriculture, 1971. 120 p.
315. Gottlieb H.E., K.V., N.A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities // *Journal of organic chemistry.* 1997. Vol. 62, № 21. P. 7512–7515.
316. Asakawa N. et al. Hydrogen-Bonding Effect on ^{13}C NMR Chemical Shifts of L-Alanine Residue Carbonyl Carbons of Peptides in the Solid State // *American Chemical Society.* 1992. Vol. 114, № 9. P. 3261–3265.
317. Duh Y.S. et al. Thermal Decomposition Kinetics of Cumene Hydroperoxide // *Process Safety and Environmental Protection.* Elsevier, 1998. Vol. 76, № 4. P. 271–276.
318. Urry D.W., Mitchell L.W., Ohnishi T. Carbon-13 Magnetic Resonance Evaluation of Polypeptide Secondary Structure and Correlation with Proton Magnetic Resonance Studies (polypeptide conformation/carbonyl delineation/hydrogen bonding/elastin pentapeptide) // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 1974. Vol. 71, № 8. P. 3265–3269.
319. Abu Khaled M., Sugano H., Urry D.W. Nuclear magnetic resonance studies on a cyclic dodecapeptide analogue of a repeat hexapeptide of tropoelastin: Evaluation of secondary structure // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure.* Elsevier, 1979. Vol. 577, № 2. P. 273–284.
320. Niczke L., Czechowski F., Gawel I. Oxidized rapeseed oil methyl ester as a bitumen flux: Structural changes in the ester during catalytic oxidation // *Prog Org Coat.* Elsevier, 2007. Vol. 59, № 4. P. 304–311.
321. Höfer R. The pine biorefinery platform chemicals value chain // *Industrial Biorefineries & White Biotechnology / ed.* Pandey A., H.R., T.M., N.K.M.L.C. Elsevier, 2015. P. 127–155.

322. Berman P. et al. ¹H low field nuclear magnetic resonance relaxometry for probing biodiesel autoxidation // *Fuel*. Elsevier, 2016. Vol. 177. P. 315–325.
323. Wang M. et al. Analysis of Reaction Kinetics of Edible Oil Oxidation at Ambient Temperature by FTIR Spectroscopy // *European Journal of Lipid Science and Technology*. Wiley-VCH Verlag, 2020. Vol. 122, № 6. P. 1.
324. EN 590:2009 Standard, “Automotive Fuels—Diesel— Requirements and Test Methods,” 2009.
325. Koshino N., Cai Y., Espenson J.H. Kinetic study of the phthalimide N-oxyl (PINO) radical in acetic acid. Hydrogen abstraction from C-H bonds and evaluation of O-H bond dissociation energy of N-hydroxyphthalimide // *Journal of Physical Chemistry A*. 2003. Vol. 107, № 21. P. 4262–4267.
326. Wilson Z.R., Siebert M.R. Methyl Linoleate and Methyl Oleate Bond Dissociation Energies: Electronic Structure Fishing for Wise Crack Products // *Energy and Fuels*. American Chemical Society, 2018. Vol. 32, № 2. P. 1779–1787.
327. Silva G. Da, Bozzelli J.W. Theoretical study of the oxidation catalyst N-Hydroxyphthalimide (NHPI): Thermochemical properties, internal rotor potential, and gas- And liquid-phase bond dissociation energies // *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. Vol. 111, № 15. P. 5760–5765.
328. Sheldon R.A., Arends I.W.C.E. Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals // *J Mol Catal A Chem*. Elsevier, 2006. Vol. 251, № 1–2. P. 200–214.
329. Sapunov V.N., Kurganova E.A., Koshel G.N. Kinetics and Mechanism of Cumene Oxidation Initiated by N-Hydroxyphthalimide // *Int J Chem Kinet*. John Wiley and Sons Inc., 2018. Vol. 50, № 1. P. 3–14.
330. Denisov E.T., A.I.B. *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. 1st ed. Boca Raton: CRC press, 2005. 967 p.
331. Coseri S. Phthalimide-N-oxyl (PINO) radical, a powerful catalytic agent: Its generation and versatility towards various organic substrates // *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. 2009. Vol. 51, № 2. P. 218–292.
332. Курганова Е. А. et al. Селективное аэробное окисление циклогексил- и втор-алкиларенов до гидропероксидов в присутствии N-гидроксифталимида // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2016. № 9. P. 2115–2128.
333. Fukuda O., Sakaguchi S., Ishii Y. Preparation of Hydroperoxides by N-Hydroxyphthalimide-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alkylbenzenes and Hydroaromatic Compounds and Its Application // *Adv. Synth. Catal*. 2001. Vol. 343, № 8. P. 809–813.
334. Ishii Y. et al. Alkane oxidation with molecular oxygen using a new efficient catalytic system: N-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with Co (acac) _n (n= 2 or 3) // *J Org Chem*. 1996. Vol. 61, № 14. P. 4520–4526.
335. Amorati R. et al. Hydroxylamines as oxidation catalysts: Thermochemical and kinetic studies // *Journal of Organic Chemistry*. 2003. Vol. 68, № 5. P. 1747–1754.
336. Сапунов В.Н. et al. Образование сложных эфиров по реакции Байера–Виллигера при окислении кислородом воздуха 1-хлоргексадекана в присутствии каталитической системы гидроксистеарат кобальта–N-гидроксифталимид // *Журнал общей химии*. 2024. Vol. 94, № 5. P. 659–662.
337. Pyszny D., Orlińska B. Solvent-free aerobic oxidative cleavage of alkenes catalyzed by N-hydroxyphthalimide // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2018. Vol. 124. P. 123.
338. Melone L. et al. Is it possible to implement N-hydroxyphthalimide homogeneous catalysis for industrial applications? A case study of cumene aerobic oxidation // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. John Wiley and Sons Ltd, 2014. Vol. 89, № 9. P. 1370–1378.

339. Patent WO 058527. Oxidation of hydrocarbons / Dakka, J. M., Vartuli J. C., Zushma, S.; inventor and applicant EXXON-MOBIL; filling date 08.10.2008; publication date 07.05.2009.
340. Nishiike T. et al. Effects of metal ions and pH on the stability of linoleic acid hydroperoxide in the water phase // *Biosci Biotechnol Biochem.* 1997. Vol. 61, № 12. P. 1973–1976.
341. Кораблев Л.И. et al. Макроскопические стадии процесса жидкофазного окисления бутана в металлическом реакторе // *Теория и практика жидкофазного окисления.* М.: Наука. 1974. P. 64–69.
342. <https://itek.ru/reviews/mal-zolotnik-da-dorog/> [Electronic resource].
343. Andreatta A.E. et al. Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol, and methanol // *Ind Eng Chem Res.* 2008. Vol. 47, № 15. P. 5157–5164.
344. Sawangkeaw R. et al. Continuous Production of Biodiesel with Supercritical Methanol: a Simple Compressible Flow Model for Tubular Reactors // *International Journal of Chemical Reactor Engineering.* 2011. Vol. 9, № 1.
345. Negi D.S. et al. Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems // *Ind Eng Chem Res.* 2006. Vol. 45, № 10. P. 3693–3696.
346. <https://www.ddbst.com/> [Electronic resource].
347. Imdadul H.K. et al. A comprehensive review on the assessment of fuel additives effects on combustion behavior in CI engine fuelled with diesel biodiesel blends // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 83. P. 67541–67567.
348. <https://www.chemanalyst.com/> [Electronic resource].
349. <https://www.imarcgroup.com/> [Electronic resource].