

УДК 665.1.09

Е.А. Савельев, А.Д. Черепанова, В.Н. Сапунов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Аннотация. В статье рассмотрены закономерности окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха. Установлено, что в ходе процесса наблюдается увеличение концентрации эфирных групп, увеличение молекулярной массы продуктов. Продемонстрирована потенциальная возможность применения растительного сырья в полимерной промышленности.

E.A. Saveliev, A.D. Cherepanova, V.N. Sapunov

Russian Chemical and Technological University named after D.I. Mendeleev
Moscow, Russia

STUDY OF PRODUCTS OF AEROBIC OXIDATION OF UNSATURATED FATTY ACIDS METHYL ESTERS

Abstract. The article discusses the regularities of the oxidation of methyl esters of fatty acids by atmospheric oxygen. During the process, there is an increase in the concentration of ester groups, an increase in the molecular weight of the products. The potential possibility of using vegetable raw materials in the polymer industry is considered.

Введение

В данный момент во многих отраслях химической промышленности активно развиваются технологии с применением растительного возобновляемого сырья, в частности, ненасыщенных метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК). Существует большое количество способов переработки и модификации МЭЖК. Наибольший интерес вызывают процессы окисления кислородом воздуха ввиду доступности сырья и широкого спектра образующихся продуктов. В нашей работе изучаются соединения, образующиеся в ходе окисления МЭЖК кислородом воздуха в барботажной колонне. Получаемая смесь продуктов содержит эпоксицированные производные МЭЖК, насыщенные эфиры и тяжёлые продукты с молекулярной массой выше исходного сырья. Отмечено увеличение эфирного числа (ЭЧ) по ходу окисления. Установлено, что образование «новых» эфирных групп

непосредственно связано с накоплением тяжёлых продуктов [1]. Исследования показали, что смесь получаемых продуктов обладает высокой способностью растворять поливинилхлорид (ПВХ), что свидетельствует о неплохих пластифицирующих свойствах получаемых веществ. Разработка технологии производства пластификаторов ПВХ, предложенная в этом исследовании, дает возможность решить экологические проблемы, связанные с использованием пластификаторов на основе фталатов [2].

Экспериментальная часть

Метилловые эфиры жирных кислот окисляли в барботажной колонне (300 мм высота, 20 мм диаметр) при 110°C и объёмном расходе воздуха 30 мл/с в течение 20-45 часов. В ходе протекания процесса фиксировалось изменение концентрации следующих компонентов смеси: метилолеата (C18:1), метиллинолеата (C18:2), гидропероксидов, эпоксидов и общего количества сложных эфиров.

В раннее проведённых исследованиях [1] была показана принципиальная возможность применения смеси продуктов окисленных МЭЖК в роли пластифицирующего агента поливинилхлорида. Для оценки способности растворять ПВХ измеряли критическую температуру растворения (КТР) полимера в реакционной смеси. Данная величина представляет собой минимальную температуру, при которой происходит полное растворение поливинилхлорида в продуктах окисления МЭЖК. С ростом конверсии ненасыщенных связей наблюдалось уменьшение КТР, при этом отмечалось увеличение концентрации эфирных групп и вторичных продуктов. Под первичными продуктами подразумеваются эпоксидированные МЭЖК, гидропероксиды и кислоты. В свою очередь, вторичные продукты – вещества, обладающие «новыми» сложноэфирными группами. На рис. 1 показаны кривые изменения концентраций веществ в ходе аэробного окисления, на рис. 2 – изменение эфирного числа и КТР.

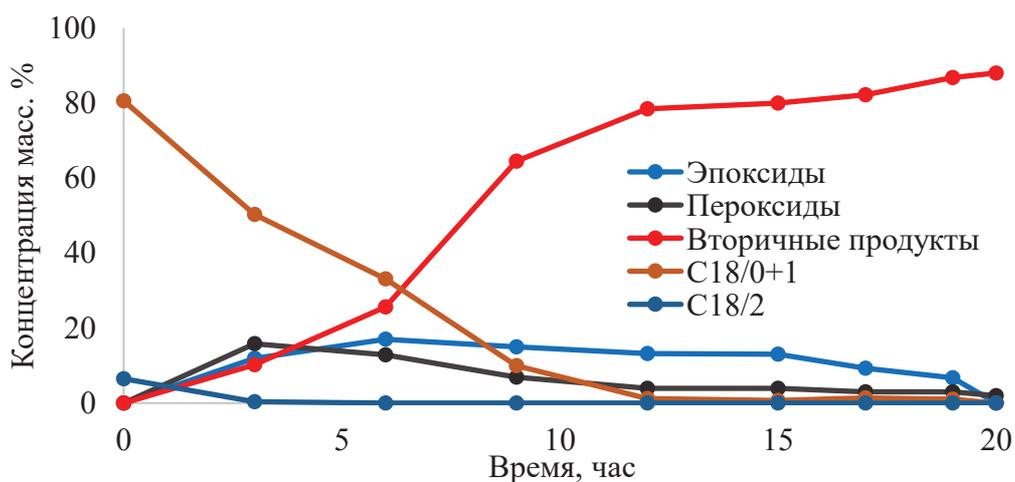


Рис. 1 - График изменения концентраций веществ в ходе окисления МЭЖК оливкового масла при 100°C и подаче воздуха 30 мл/с [1]

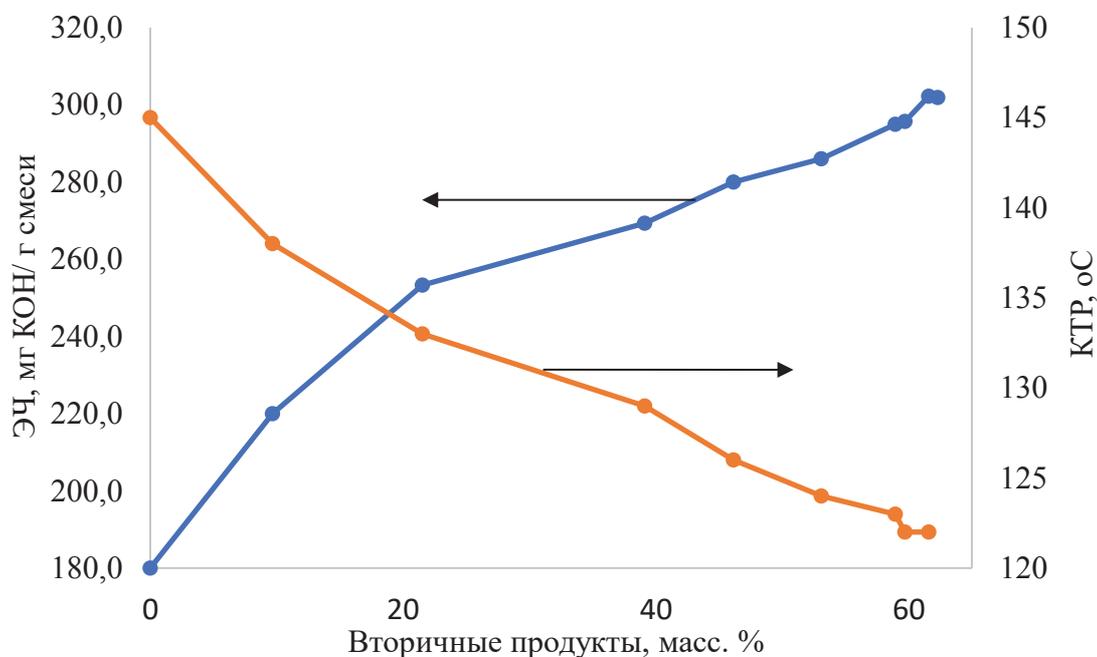


Рис. 2 - График изменения эфирного числа и критической температуры растворения ПВХ с изменением доли вторичных продуктов окисления МЭЖК оливкового масла при 100°C и подаче воздуха 30 мл/с [1]

Основной задачей текущего исследования является изучение строения «новых» сложных эфиров, образующихся в ходе окисления. Для этого было выбрано сырьё с преимущественным содержанием жирных эфиров олеиновой кислоты. Окисление проводили в течении 45 часов с целью минимизации количества ненасыщенных соединений, гидропероксидов и эпоксидных производных. Составы исходного сырья и окисленной смеси МЭЖК приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение состава смеси в ходе окисления МЭЖК высокоолеинового масла при 110°C и подаче воздуха 30 мл/с

Время, ч	Концентрации веществ, масс. %					ПЧ, г ООН/100 г смеси
	C _{16/0}	C _{18/0+1}	C _{18/2}	Эпоксиды	Вторичные продукты	
0	3,8	93,9	2,8	0	0	0,06
20	3,8	0,7	0,0	25,5	64,3	0,60
34	3,8	0,2	0,0	16,2	78,1	0,18
45	3,8	0,0	0,0	10,6	84,7	0,10

Для дальнейшего разделения продуктов был выбран метод колоночной хроматографии. На первом этапе проводили тонкослойную хроматографию образцов. Наилучшее разделение было достигнуто с применением элюента состава толуол/гексан/метанол = 90/10/1 об. Следующим этапом стало хроматографическое разделение образцов в адсорбционной колонке с силикагелем. В качестве элюента применялась та же смесь веществ с сохранением их соотношений. В ходе проведения эксперимента было выделено 2 фракции. Результаты приведены на рис. 3. Для сравнения, на рисунке также показаны результаты хроматографии исходных МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла.

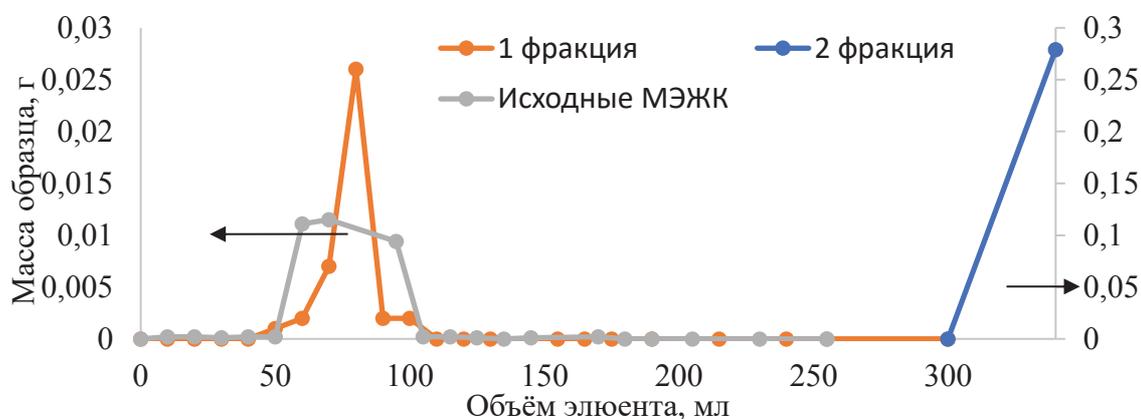


Рис. 3 - Результаты колоночной хроматографии продуктов окисления МЭЖК. Элюент – толуол/гексан/метанол = 90/10/1

Ориентируясь на объем элюента необходимый для элюирования образца исходных МЭЖК, можно судить о том, что 1-ая фракция содержит вещества, мало отличающиеся по молекулярной массе и строению от исходных. С одной стороны, это подтверждается согласующимся массовым соотношением массы веществ «Эпоксиды + C_{16/0}» к массе «Вторичные продукты», полученное по результатам газовой хроматографии. С другой стороны, анализ собранных фракций с помощью ИК-спектроскопии показал отсутствие соединений с

оксирановыми циклами ($860-870\text{см}^{-1}$) во второй фракции. Следовательно, удалось отделить от исходной смеси фракцию, преимущественно содержащую, «новые» эфиры.

Дальнейшее разделение фракции тяжёлых веществ проводилось аналогично предыдущим экспериментам, только в качестве элюента использовался изопропиловый спирт. Образец вышел их колонки одним широким пиком. Благодаря этому, были отобраны его начальная и конечная часть в малом количестве, порядка 5-10 масс. % каждая. Анализ с помощью ВЭЖХ-МС показал наличие в обоих образцах веществ с молекулярной массой вплоть до 900 г/моль. Данная величина согласуется с результатами представленным в работе [3].

Заключение

Результаты проведённых исследований свидетельствуют о том, что пластификатор для ПВХ может быть получен простым методом аэробного окисления МЭЖК. Также стоит отметить, что этот способ не предполагает использования специальных дорогостоящих, и токсичных реагентов. Вследствие этого, полученный пластификатор ПВХ будет отвечать строгим экологическим требованиям.

В ходе разделения продуктов аэробного окисления эфиров ненасыщенных жирных кислот было установлено, что образуются соединения, содержащие в своём составе «новые» эфирные группы и обладающие большей молекулярной массой, чем исходное сырьё. На данный момент, именно образованием этих веществ объясняется увеличение эфирного числа и рост способности смеси продуктов растворять поливинилхлорид.

Список использованных источников

1. Cherepanova, A., Savel'ev, E., Alieva, L., Kuznetsova, I., & Sapunov, V. A New Green Method for the Production Polyvinylchloride Plasticizers from Fatty Acid Methyl Esters of Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2020, 97, №11, p. 1265-1272.
2. Gao, D.-W., & Wen, Z.-D. Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes // *Science of The Total Environment*. – 2016. – Vol. 541. – p. 986–1001.
3. Kim, Jae-Kon; Jeon, Cheol-Hwan; Lee, Hyung; Park, Young-Kwon; Min, Kyong-il; Hwang, In-ha; Kim, Young-Min. Effect of Accelerated High Temperature on Oxidation and Polymerization of Biodiesel from Vegetable Oils. *Energies*, 2018, 12, 11, 3514–3525.