

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ

© В. Н. Сапунов<sup>1</sup>, С. А. Юдаев<sup>2</sup>, А. Д. Черепанова<sup>1</sup>, Е. Н. Ивашкина<sup>2</sup>,  
М. С. Воронов<sup>1\*</sup>, Р. А. Козловский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30

\* E-mail: mvoronoff@muctr.ru

Поступила в Редакцию 5 декабря 2018 г.

После доработки 22 августа 2019 г.

Принята к публикации 8 февраля 2020 г.

*Проанализированы закономерности эпексидирования метилового эфира линолевой кислоты в смеси метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла кислородом воздуха в барботажном реакторе колонного типа при различной скорости подачи газовой фазы. Установлено, что процесс окисления протекает в переходной области, в условиях диффузионного контроля. Определены вклады диффузионной и кинетической составляющих в скорость окислительного эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот. Установлено, что селективность реакции эпексидирования уменьшается по мере перехода процесса окисления из диффузионной области в кинетическую.*

Ключевые слова: метиловые эфиры жирных кислот; эпексидирование; математическая модель; гидропероксиды; диффузионный контроль; окисление; кислород воздуха

DOI: 10.31857/S0044461820050114

Окислительные превращения, которым подвергаются жирные кислоты и их производные под действием молекулярного кислорода, являются объектом всесторонних исследований. В первую очередь это связано с использованием алкиловых эфиров жирных кислот в качестве моторного топлива, биодизеля, эксплуатационные свойства которого зависят от его окислительной стабильности [1]; кроме того, продукты окисления жирных кислот и их эфиров являются потенциальной альтернативой широко применяемым веществам нефтехимического происхождения [2, 3]. К примеру, эпексидированные производные жирных кислот могут быть использованы для получения биоразлагаемых полимеров (эпексидных смол, полиуретанов) [4, 5], а эпексидированные растительные масла используются в качестве безопасных пластификаторов полихлорвиниловых композиций, в некоторой степени замещая токсичные эфиры фталевой кислоты [6].

Ранее нами был проведен анализ основных закономерностей превращений метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) различных растительных масел при их окислении кислородом воздуха в колонном пустотелом барботажном реакторе и предложена схема возможных реакций, включающая эпексидирование эфиров ненасыщенных жирных кислот и дальнейшие превращения эпексидированных МЭЖК [7]. Было показано, что основной вклад в тепловой эффект процесса вносят экзотермические реакции окислительной деструкции с разрывом С=С-связи в метиловых эфирах ненасыщенных жирных кислот.

При реализации процесса в промышленных масштабах протекание вышеупомянутых экзотермических реакций может привести к локальному перегреву реакционной массы и снижению селективности образования эпексидов.

Цель настоящей работы заключалась в установлении роли диффузионных процессов в реакциях эпек-

сидирования МЭЖК кислородом воздуха. Успешное решение данной задачи позволит в дальнейшем моделировать процесс в промышленном барботажном реакторе колонного типа.

### Экспериментальная часть

Для получения МЭЖК использовали коммерческое рафинированное подсолнечное масло (ГОСТ 1129–2013). Исходные МЭЖК получали стандартным методом щелочной переэтерификации подсолнечного масла [8] в лаборатории кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза РХТУ им. Д. И. Менделеева. Полученный МЭЖК-сырец перегоняли на установке молекулярной дистилляции KDL 1 BASIC VERSION 2007 фирмы UIC GmbH при 170–175°C и давлении 0.2 бар. Анализ хроматограмм перегнанных МЭЖК показал, что они представляют собой смесь эфиров кислот: пальмитиновой (C16:0), стеариновой (C18:0), олеиновой (C18:1), линолевой (C18:2), линоленовой (C18:3) и арахидиновой (C20:0) в соотношении 6.5:6.0:29.0:53.2:1.4:1.9 мас% соответственно. Кинематическая вязкость полученного продукта при 40°C составляла 4.6 мм<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>, определена в соответствии с ГОСТ 33–2000 (ИСО 3104–94) «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости».

В качестве окислителя использовали осушенный компримированный воздух.

Методика приготовления катализатора MoO<sub>2</sub>PrGl<sub>2</sub> аналогична описанной в статье [9]. Для приготовления катализатора использовали молибденовокислый аммоний (ГОСТ 3765–78 х.ч., ООО НПФ «Балтийская Мануфактура») и пропиленгликоль («Технический» СТП ТУ КОМП 2-115–09, аналог ТУ 6-09-2434–81, ООО «Компонент-Реактив»). Общая масса полученного катализатора 8.06 г, содержание металла 0.111 мг-атом Мо/г.

Основное исследование окисления метиловых эфиров жирных кислот проводили в стеклянном реакторе колонного типа. Реактор имел форму цилиндра (внутренний диаметр 20 мм, длина 300 мм) с обогреваемой рубашкой, снизу которого впаив фильтр Шотта для барботажа осушенного воздуха. Внизу реактора расположен сливной кран. В реактор помещали биметаллический термометр, с помощью которого устанавливали и поддерживали соответствующим реле заданную температуру с точностью ±0.5°. Температуру в реакторе регулировали теплоносите-

лем, подаваемым в рубашку реактора. Подачу воздуха регулировали вентилем. Отработанный воздух выходил из реактора через обратный холодильник, охлаждаемый проточной водой.

При исследовании процесса в периодическом режиме в реактор загружали 50 мл МЭЖК, доводили реакцию до необходимой температуры (80–120°C). После достижения реакционной массой необходимой температуры добавляли молибденсодержащий катализатор 0.02 мл (0.03–0.12 ммоль Мо/л), полностью растворимый в реакционной массе, и с заданной скоростью включали подачу сухого сжатого воздуха (2.0–20 мл·с<sup>-1</sup>). Этот момент считали за начало реакции. Периодически из реактора отбирали пробы (≈0.1 мл) для анализа. После окончания опыта отбирали пробу оксидата МЭЖК для проведения анализов.

В зависимости от задачи исследования опыты проводили в барботажном реакторе колонного типа, заполненном насадкой в виде стеклянных трубок диаметром 5 мм и длиной 5 мм, или в полном барботажном реакторе колонного типа.

Дополнительные опыты по окислению эфиров воздухом проводили в стеклянном цилиндрическом реакторе объемом 150 мл, снабженном механической мешалкой, барботером, рубашкой для термостатирования реакционной массы, обратным холодильником и термометром. Для увеличения интенсивности перемешивания в реактор вмонтированы отражатели в виде стеклянных пластинок. Общий объем жидкой фазы составлял 45 мл. Скорость перемешивания варьировали в пределах 100–600 г/мин (об·мин<sup>-1</sup>).

Определение концентрации компонентов сырья и продуктов окисления проводили методом газожидкостной хроматографии с помощью хроматографа Кристалл 4000 люкс с пламенно-ионизационным детектором, снабженным капиллярной колонкой длиной 21 м, диаметром 0.22 мм, с фазой — FFAP с толщиной пленки 0.15 мкм. Условия хроматографирования: расход азота — поддув 90 мл·мин<sup>-1</sup>, сброс 20 мл·мин<sup>-1</sup>, расход водорода — 65 мл·мин<sup>-1</sup>, расход воздуха — 400 мл·мин<sup>-1</sup>, T<sub>детектора</sub> — 250°C, T<sub>испарителя</sub> — 275°C, T<sub>колонки</sub> — 170–200°C, время анализа — 40 мин. Объем вводимой пробы составлял 0.1 мкл. Время удерживания компонентов — исходных метиловых эфиров жирных кислот и продуктов окисления: менее 20 мин — продукты деструктивного окисления непредельных компонентов МЭЖК; C16:0 — 20.5 мин, C18:0+1 — 22.9 мин; C18:2 — 23.3 мин; эпоксициклические МЭЖК — 24.9–25.5 мин; свыше 26 мин — продукты сшивки и уплотнения.

## Обсуждение результатов

Реакции жидкофазного окисления органических веществ молекулярным кислородом, как правило, осложнены диффузионными процессами. Последние могут оказать существенное влияние на соотношение скоростей основной реакции окисления (окисление исходного вещества) и реакций последовательных превращений окисленных продуктов. Другими словами, речь идет о соотношении скорости диффузии кислорода ( $\omega_d$ ) через приповерхностный слой жидкой фазы и скорости распространения растворенного кислорода в глубину жидкой фазы ( $\omega_k$ ). По данному соотношению скоростей определяют, в какой области протекает процесс: в кинетической ( $\omega_k \ll \omega_d$ ), переходной ( $\omega_k \approx \omega_d$ ) или диффузионной ( $\omega_k \gg \omega_d$ ).

Особенно диффузионные явления могут проявляться при проведении процессов в полых реакторах колонного типа, в которых поверхность раздела фаз определяется поверхностью пузырьков барботируемого газа. Для полых колонных аппаратов в газожидкостных системах различают три режима барботажа: пузырьковый, динамической ячеистой пены и динамической неячеистой пены, так называемый пробковый режим. Последний режим малоприменим для технологического оформления процесса, поэтому далее рассмотрим первые два режима барботажа и, изменяя скорость подачи воздуха в колонну, оценим влияние диффузионных и кинетических факторов на протекание исследуемого процесса.

Пузырьковый режим характеризуется тем, что скорость газа в отверстиях газораспределителя меньше или сравнима со скоростью свободного всплытия пузыря. Размер пузырьков зависит от расхода газа незначительно, а поверхность контакта газ/жидкость приблизительно пропорциональна расходу газа. Режим динамической ячеистой пены наступает, когда скорость газа в отверстиях газораспределителя превышает скорость свободного всплытия пузыря. При этом газ выходит из барботера в виде расширяющейся струи, которая распадается на пузыри различных размеров. Образующаяся газожидкостная смесь имеет ячеистую структуру, поверхность контакта фаз резко возрастает. Именно в этом режиме следует ожидать перехода реакции из диффузионной области в кинетическую.

На первом этапе исследования мы поставили задачу установить, каким образом проявление диффузионных факторов сказывается на скоростях всех реакций и прежде всего на скорости окисления исходных МЭЖК подсолнечного масла с образованием

соответствующих эпоксидных соединений при проведении окисления в барботажном колонном аппарате. Для решения этой задачи провели предварительные опыты по окислению МЭЖК в полном и заполненном насадкой реакторе колонного типа с различными скоростями подачи воздуха в реактор.

Поскольку реакционную способность МЭЖК определяет наличие двойных связей в жирнокислотной цепочке эфиров [10], окисление эфиров полиненасыщенных кислот происходит значительно быстрее, чем эфиров насыщенных кислот. Влияние различных режимов барботирования оценивали по скорости окисления наиболее реакционноспособного компонента в эфирах подсолнечного масла — метилового эфира линолевой кислоты (МЭЛК), содержание которого в окисляемой смеси эфиров составляет 53.2 мас%.

Изменение скорости расходования МЭЛК отчетливо прослеживается при проведении процесса в различных реакторах с различными режимами барботирования воздуха (рис. 1): в полую колонну с пузырьковым режимом барботажа, в колонне с насадкой при той же объемной скорости подачи воздуха и в режиме динамической ячеистой пены.

Даже без математической обработки результатов, приведенных на рис. 1, четко видна зависимость скорости реакции от режима барботажа, что свидетельствует о значительном влиянии диффузии на этот процесс. Подобные зависимости характерны для реакций, протекающих в диффузионной или переходной области. Действительно, максимальная скорость расходования МЭЛК была достигнута при проведении окисления в реакторе с мешалкой (рис. 1,

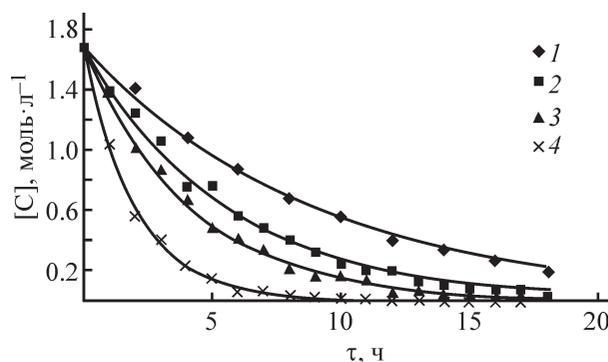


Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации МЭЛК при различных режимах барботирования воздуха при  $T = 110^\circ\text{C}$ : полая колонна, подача воздуха в пузырьковом режиме,  $5 \text{ мл}\cdot\text{с}^{-1}$  (1); колонна с насадкой, подача воздуха  $10 \text{ мл}\cdot\text{с}^{-1}$  (2); режим динамической ячеистой пены, подача воздуха  $30 \text{ мл}\cdot\text{с}^{-1}$  (3); расходование МЭЛК в реакторе с мешалкой, кинетическая область (4).

кривая 4), когда увеличение числа оборотов мешалки (rpm) уже не изменяло ход кинетической кривой расходования МЭЛК. В области от 300 об·мин<sup>-1</sup> и выше кинетические кривые расходования МЭЛК накладывались друг на друга, что свидетельствовало об отсутствии диффузионного торможения, т. е. подтверждало, что реакция протекает в кинетической области.

Однако анализ изменения скорости окисления исходного МЭЛК не дает представления о возможном влиянии диффузионных факторов на последующие стадии процесса и на селективность образования целевого продукта окисления — эпоксидов. Для ответа на этот вопрос мы проанализировали корреляционную зависимость концентрации эпоксидных соединений от разности концентраций исходных МЭЖК в начальный момент времени и в момент наблюдения (рис. 2). Тангенс угла наклона корреляционных кривых в представленных координатах соответствует селективности образования эпоксидов из расчета на прореагировавшие двойные связи МЭЖК подсолнечного масла. При сравнении выходов эпоксидов при разных режимах барботирования вычислили статистически значимое значение изменения селективности образования эпоксидов, которое достигает  $31 \pm 2$  отн%.

Таким образом, можно заключить, что влияние режима барботирования (другими словами, смена области протекания реакции с диффузионной на переходную) сказывается не только на скоростях расходования исходного эфира, но и на скорости протекания других реакций исследуемого процесса и в итоге на селективности образования эпоксидов.

Все кинетические кривые окисления, представленные на рис. 1, описываются кинетическим уравнением реакции первого порядка:

$$\frac{d[\text{МЭЖК}]}{dt} = k_{\Sigma}[\text{МЭЖК}]. \quad (1)$$

Достоверность аппроксимации экспериментальных значений концентраций МЭЛК в смеси МЭЖК подсолнечного масла расчетными значениями оказалась максимальной, равной ( $R^2 = 0.98$ ).

Значительное различие в численных значениях констант скоростей и хорошая аппроксимация кинетических кривых экспоненциальной зависимостью дают возможность выявить в суммарной константе скорости окисления эфира линолевой кислоты ( $k_{\Sigma}$ ) диффузионную ( $f\beta$ ) и кинетическую ( $k_r$ ) составляющие в соответствии с формулой для константы скорости процесса в переходной области [уравнение (2)],

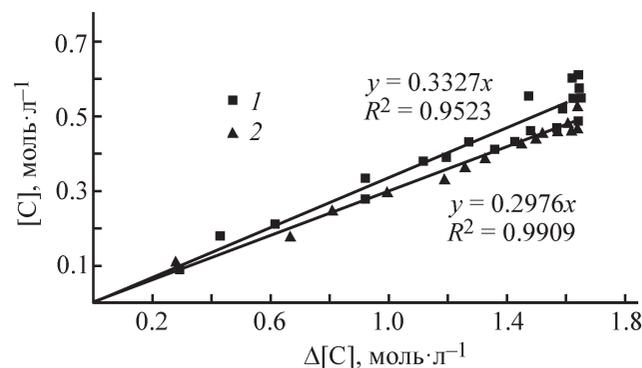


Рис. 2. Зависимость концентрации эпоксидных соединений от соответствующего изменения концентрации МЭЖК в реакции окисления при разных режимах барботажу при  $T = 110^\circ\text{C}$ .

1 — колонна с насадкой (подача воздуха 10 мл·с<sup>-1</sup>), 2 — колонна в режиме динамической ячеистой пены (подача воздуха 30 мл·с<sup>-1</sup>).

поскольку наблюдаемая константа скорости определяется как обратная сумма кинетического и диффузионного сопротивлений:

$$k_{\Sigma} = \left( \frac{1}{k_r} + \frac{1}{f\beta} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где  $k_{\Sigma}$  — наблюдаемая константа скорости химической реакции (ч<sup>-1</sup>),  $k_r$  — кинетическая константа скорости (ч<sup>-1</sup>),  $f$  — удельная поверхность раздела фаз (отношение поверхности к объему  $S/V$ ), ( $f\beta$ ) — коэффициент массоотдачи (ч<sup>-1</sup>).

Обработка кинетических данных по уравнению первого порядка позволила получить значения суммарных констант скоростей ( $k_{\Sigma}$ ). Константа скорости реакции, протекающей в кинетической области ( $k_r$ ), была вычислена по данным кривой 4 рис. 1. Для представления данных кинетических констант в интервале температур 100–120°C использовали усредненную наблюдаемую энергию активации, равную 110 кДж·моль<sup>-1</sup> [7]. Результаты расчета представлены в таблице.

Поскольку при пузырьковом режиме барботажу воздуха в реакторе размер пузырьков практически не зависит от скорости подачи газа в жидкость, для реакций, протекающих в диффузионной и частично в переходной области, следовало бы ожидать линейное увеличение коэффициента массоотдачи ( $f\beta$ ) с увеличением подачи воздуха, т. е. с пропорциональным изменением площади контакта фаз. В интервале температур 110–120°C эта зависимость хорошо описывается полиномом второго порядка [рис. 3, а; уравнение (3)].

Константы скорости окисления метилового эфира линолевой кислоты в МЭЖК подсолнечного масла при разных режимах барботирования и разных температурах

№ опыта	Приведенная скорость подачи воздуха, см·с <sup>-1</sup>	T, °C	Суммарная константа скорости k <sub>Σ</sub> , ч <sup>-1</sup>	Кинетическая константа скорости k <sub>r</sub> , ч <sup>-1</sup>	Коэффициент массоотдачи (fβ), ч <sup>-1</sup>
1	1.6	110	0.07	0.5	0.08
2	3.2*	110	0.13*	0.5	0.18
3	9.6	110	0.28	0.5	0.5
4	3.2	100	0.06	0.22	0.07
5	4.8	100	0.09	0.22	0.13
6	6.4	100	0.12	0.22	0.24
7	3.2	110	0.08	0.5	0.10
8	4.8	110	0.13	0.5	0.18
9	6.4	110	0.18	0.5	0.28
10	3.2	120	0.09	1.1	0.13
11	4.8	120	0.16	1.1	0.24
12	6.4	120	0.24	1.1	0.43

\* Эксперимент проведен в барботажном реакторе колонного типа с насадкой.

Полученные полиномы можно представить уравнениями

$$(f\beta) = \begin{cases} 0.0055 \\ 0.0055W^2 + \\ 0.005 \end{cases} \begin{cases} 0.013 \\ 0.0091W, \text{ ч}^{-1}, \\ 0.0082 \end{cases} \quad (3)$$

где W — приведенная линейная скорость барботажа (см·с<sup>-1</sup>); коэффициенты перед W — численные значения коэффициентов полинома для температуры, при которой производится барботаж (100, 110 и 120°С соответственно).

Непропорциональное увеличение скорости диффузии свидетельствует о дополнительном увеличении поверхности контакта фаз при уменьшении размеров пузырьков из-за увеличения скорости газового потока и перехода барботирования в режим динамической ячеистой пены. Увеличение коэффициента массоотдачи в случае применения насадки в колонном аппарате (см. таблицу, опыты № 2 и 7), по-видимому, также связано с дроблением пузырьков при прохождении их через насадку.

Численные значения температурных коэффициентов диффузии (Q) оказались типичными для диффузионных процессов. Для разных скоростей барботажа

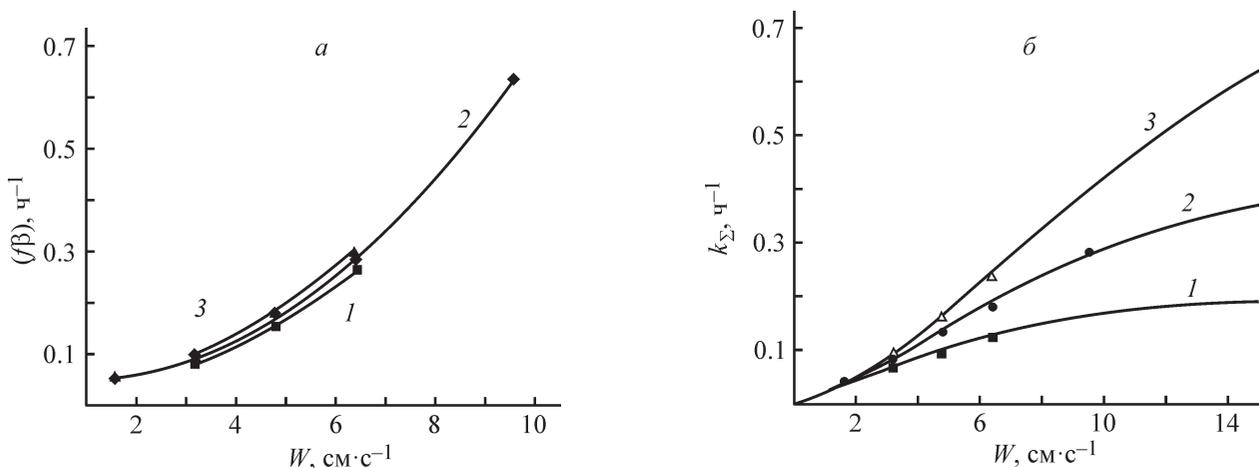


Рис. 3. Изменение коэффициента массоотдачи и полиномиальные линии тренда (1–3) (а); суммарная константа скорости и расчетные кривые (1–3) по уравнению (2) (б) в зависимости от приведенной линейной скорости барботируемого воздуха при температурах 100 (1), 110 (2) и 120°С (3).

и в интервале температур 100–120°C они находятся в одних и тех же пределах [ $Q = (11 \pm 1)$  кДж·моль<sup>-1</sup>], подчиняясь аррениусовской зависимости вида

$$(f\beta)_T = (f\beta)_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (4)$$

где  $(f\beta)_T$  — функциональная зависимость коэффициента массоотдачи  $(f\beta)$  от температуры.

Экстраполяция данных по изменению суммарной константы скорости реакции окисления МЭЖК ( $k_\Sigma$ ) с использованием уравнений (2) и (3) (рис. 3, б) показывает, что достижение кинетического режима протекания реакции окисления при температурах 100, 110 и 120°C возможно лишь при приведенных скоростях подаваемого воздуха, превышающих 20, 50 и 80 см·с<sup>-1</sup> соответственно. Конечно, такие условия

проведения реакции нецелесообразны, поскольку могут привести к условиям образования динамической неясистой пены, образованию так называемого «пробкового» режима.

Проведенный анализ скорости реакции эпокси-дирования МЭЛК кислородом воздуха показал, что в случае применения барботажного реактора колонного типа реакции окисления протекают в переходной области. В зависимости от режима барботажа кинетическое и диффузионное торможения могут быть сопоставимы (см. таблицу). Влияние диффузии кислорода прежде всего должно сказаться на стационарной концентрации образующихся пероксильных радикалов, которые не только определяют ход основной реакции образования эпоксидных соединений, но и в значительной степени влияют на селективность их образования. Следует иметь в виду, что образу-

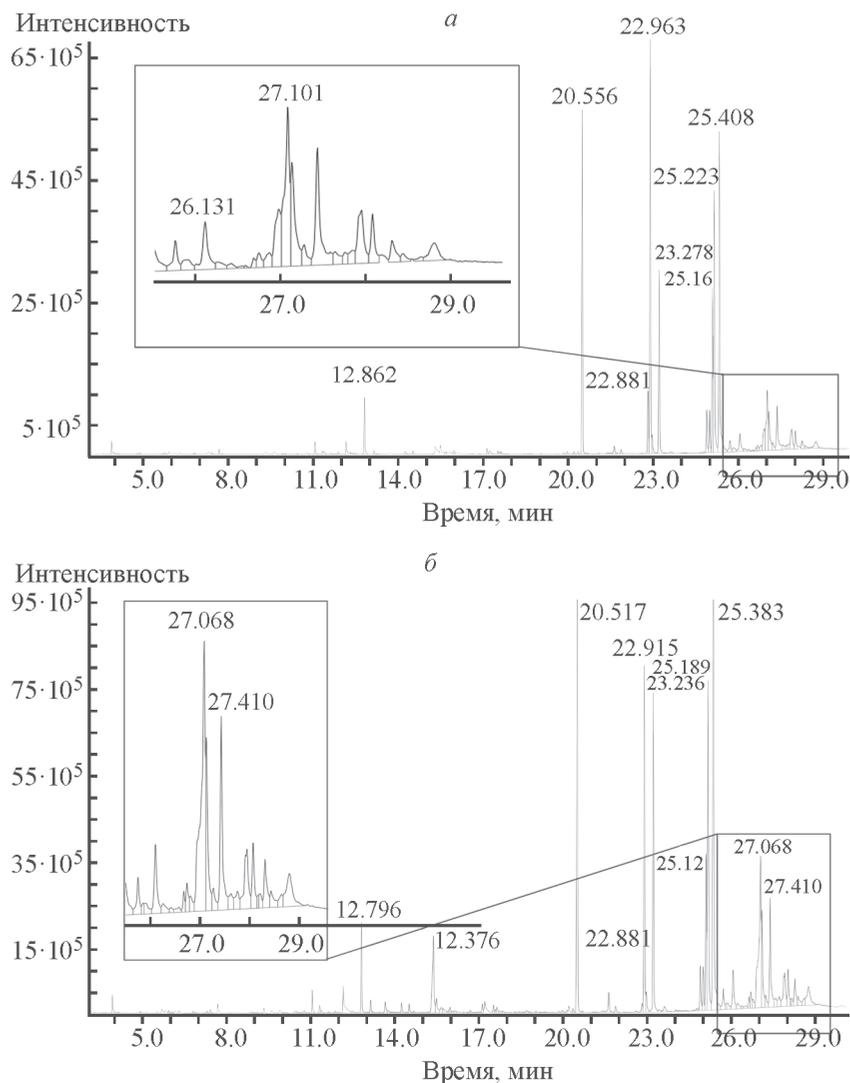
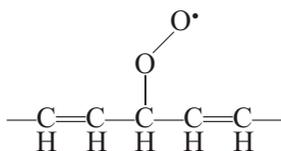


Рис. 4. Хроматограммы продуктов окисления МЭЖК: реакционная масса после окисления в пузырьковом режиме барботажа (а) и в режиме динамической ячеистой пены (б).

ющиеся пероксильные радикалы обладают относительно высокой стабильностью за счет вицинальных двойных связей:



С учетом взаимосвязи всех протекающих в реакционной зоне процессов уменьшение скорости диффузии кислорода в реакционную массу понижает стационарную концентрацию этих радикалов и тем самым уменьшается вероятность их рекомбинации или последующего взаимодействия с уже образовавшимися продуктами. Именно этим обстоятельством можно объяснить статистически значимое различие в селективности образования эпексидных групп при разных режимах работы барботажной колонны, достигающее  $\approx 31\%$  (рис. 2).

Действительно, анализ хроматограмм продуктов эпексидирования в различных режимах барботажа воздуха (для  $\approx 70\%$ -ной конверсии МЭЖК) показал, что во всех случаях получается идентичная картина соотношения и времени выхода соответствующих исходных веществ и основных продуктов их превращений (рис. 4, а, б).

На качественном уровне определили, что в случае реакции, проведенной в пузырьковом режиме барботажа (рис. 4, а), количество неизвестных продуктов со временем удерживания свыше 26 мин (вероятно, продуктов уплотнения) несколько выше, чем аналогичных продуктов в реакционной массе, полученной в режиме барботажа динамической ячеистой пены (рис. 4, б). Данный факт также подтверждался различным увеличением вязкости реакционной массы: после окисления МЭЖК в пузырьковом режиме вязкость реакционной массы была несколько меньше, чем после окисления МЭЖК в режиме барботажа динамической ячеистой пены.

В любом случае образование продуктов уплотнения снижает селективность эпексидирования, другими словами, селективность процесса незначительно уменьшается при переходе реакции из диффузионной области в кинетическую. Этот факт можно объяснить различной концентрацией пероксильных радикалов ( $RO_2\cdot$ ) и других пероксидных соединений (например,  $ROOH$ ) в реакционной зоне:

— в случае  $(f\beta) \ll k_t$  реакция образования пероксильных радикалов ( $RO_2\cdot$ ) и далее гидропероксидов ( $ROOH$ ) и эпексидов происходит в пленке раздела фаз, а радикалы не выходят в ядро потока жидкой

фазы, т. е. концентрация пероксидных соединений в ядре потока низкая;

— однако если реакция проходит в кинетической области, т. е.  $(f\beta) \gg k_t$ , образование пероксидных соединений и других продуктов в основном происходит в ядре потока.

В первом случае создаются условия, подобные условиям в реакторе вытеснения, и реактором служит поперечное сечение пограничной пленки. Во втором случае условия схожи с условиями проведения процесса в реакторе смешения, при этом реактором служит ядро жидкой фазы. Очевидно, что в первом случае из-за низкой концентрации пероксильных радикалов их взаимодействие с продуктами реакции минимально по сравнению со вторым случаем, когда повышение концентрации радикалов ( $RO_2\cdot$ ) приводит к увеличению скорости их квадратичного обрыва и наблюдается пониженный выход эпексидных соединений.

## Выводы

Изменение области протекания реакции с диффузионной на кинетическую сказывается не только на скоростях расходования исходных метиловых эфиров жирных кислот, но и на скоростях протекания последующих реакций исследуемого процесса окисления. При увеличении скорости подачи воздуха увеличивается скорость диффузии кислорода в объем метиловых эфиров жирных кислот, однако снижается селективность образования эпексидных соединений. Установленный факт, по всей видимости, связан с различной концентрацией пероксильных радикалов в реакционном растворе, которые расходуются по двум основным направлениям — реакциям образования эпексидированных производных метиловых эфиров жирных кислот и квадратичного обрыва радикалов. В случае диффузионного контроля реакции концентрация радикалов минимальна и преимущественно осуществляется первый маршрут реакции. В кинетической области протекания реакции нелинейно ускоряется второй путь рекомбинации пероксидных радикалов.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация об авторах

Сапунов Валентин Николаевич, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1006-5436>

Юдаев Сергей Александрович, к.т.н., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0003-3508-186X>

Черепанова Анна Дмитриевна, к.х.н., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0003-2158-4255>

Ивашкина Елена Николаевна, д.т.н., проф., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0003-3984-1352>

Воронов Михаил Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8000-9328>

Козловский Роман Анатольевич, д.х.н., проф.,  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7235-2481>

### Список литературы

- [1] Pullen J., Saeed K. An overview of biodiesel oxidation stability // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2012. V. 16. N 8. P. 5924–5950.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.024>
- [2] Пат. РФ 2581051 (опубл. 2016). Способ получения пластификаторов.
- [3] Bunker S. P., Wool R. P. Synthesis and characterization of monomers and polymers for adhesives from methyl oleate // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2002. V. 40. N 4. P. 451–458.  
<https://doi.org/10.1002/pola.10130>
- [4] Chua S.-C., Xu X., Guo Z. Emerging sustainable technology for epoxidation directed toward plant oil-based plasticizers // *Process Biochem.* 2012. V. 47. N 10. P. 1439–1451.  
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.05.025>
- [5] Ismail T. N. M. T., Ibrahim N. A., Noor M. A. M., Hoong S. S., Palam K. D. P. P., Yeong Sh. K., Idris Z., Schiffman Ch. M., Sendijarevic I., Malek E. A., Zainuddin N., Sendijarevic V. Oligomeric composition of polyols from fatty acid methyl ester: The effect of ring-opening reactants of epoxide groups // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2018. V. 95. N 4. P. 509–523.  
<https://doi.org/10.1002/aocs.12044>
- [6] Adewuyi A., Adebowale K. O. Addition of an azido group to epoxidised fatty acid methyl esters of *Jatropha curcas* by epoxy cleavage // *Res. Chem. Intermed.* 2014. V. 40. N 5. P. 2015–2023.  
<https://doi.org/10.1007/s11164-013-1099-y>
- [7] Юдаев С. А., Ивашкина Е. Н., Долганова И. О., Кулажская А. Д., Сапунов В. Н. Разработка математической модели процесса эпоксицирования биодизеля в присутствии молибденового катализатора // *Хим. пром-сть сегодня.* 2017. № 1. С. 22–33.
- [8] Meier M. A. R., Metzger J. O., Schubert U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 1788–1802.  
<https://doi.org/10.1039/B703294C>
- [9] Пучкова Т. Л., Насртдинова Р. Р., Писарева М. Л. Использование гликолевого раствора молибдена в качестве катализатора в процессе эпоксицирования пропилена гидропероксидом этилбензола // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2015. Т. 18. № 24. С. 27–29.
- [10] Sharma B. K., Adhvaryu A., Liu Z., Erhan S. Z. Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006. V. 83. N 2. P. 129–136.  
<https://doi.org/10.1007/s11746-006-1185-z>