

IRENA GAWEŁ<sup>1),\*)</sup>, ŁUKASZ NICZKE<sup>1)</sup>, FRANCISZEK CZECHOWSKI<sup>2)</sup>

## Zmiany struktury chemicznej estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego podczas katalitycznego utlenienia w temperaturze 200 °C

**Streszczenie** — Przeprowadzono utlenianie estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w temp. 200 °C, w obecności katalizatora kobaltowego. Podczas tego procesu przebiegają dwie konkurencyjne reakcje tworzenia się oraz rozpadu nadtlenków i wodoronadtlenków powstających jako produkty przejściowe. Po wyczerpaniu w surowcu najbardziej reaktywnych struktur z trzema i dwoma wiązaniami nienasyconymi, reakcja rozpadu nadtlenków staje się dominująca, wskutek czego ich zawartość w produkcie maleje. Badania surowca i produktu metodami spektroskopii FT-IR i <sup>1</sup>H NMR oraz zmniejszenie wartości liczby jodowej potwierdzają zanik wiązań podwójnych. Udział struktur z trzema, dwoma i jednym wiązaniem nienasyconym zmniejszył się po 25 h utlenienia odpowiednio o 98, 86 i 25 %. Skład lotnych produktów utlenienia, w których obecne są aldehydy, ketony, kwasy, alkany i alkeny, laktony a także alkilofurany, świadczy o utleniającym rozpadzie łańcucha nienasyconych kwasów tłuszczowych. Zwiększenie ciężaru cząsteczkowego o ok. 50 % dowodzi częściowej oligomeryzacji cząsteczek surowca.

**Słowa kluczowe:** upłynniacze asfaltu, estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego, katalityczne utlenianie, produkty utlenienia, utleniająca oligomeryzacja.

### STRUCTURAL CHANGES IN RAPESEED OIL METHYL ESTER DURING CATALYTIC OXIDATION AT 200 °C

**Summary** — Rapeseed oil methyl ester (Table 1) was oxidized at temp. 200 °C in the presence of cobalt catalyst. Two competitive reactions are going during this process: formation and degradation of peroxides and hydroperoxides being intermediate products (Scheme A). After depletion of the most reactive structures with three or two unsaturated bonds in the material, the reaction of peroxides' decomposition becomes dominant so their concentration in the product decreases. The substrate and product examinations by FT-IR (Fig. 2) and <sup>1</sup>H NMR (Table 2) as well as lowering of iodine value (Fig. 1a), confirm the double bonds decay. The content of structures with three, two or one unsaturated bond after 25-hour oxidation decreased about 98, 86 and 25 % respectively (Table 3). Composition of volatile products of oxidation (Table 4) (aldehydes, ketones, acids, alkanes and alkenes, lactones and alkylfuranes) confirms the oxidative decomposition of unsaturated fatty acids chains. An increase in molecular weight of about 50 % proves the partial oligomerization of substrate molecules (Fig. 1c).

**Key words:** asphalt fluxes, rapeseed oil methyl ester, catalytic oxidation, products of oxidation, oxidative oligomerization.

### OLEJE ROŚLINNE JAKO POTENCJALNE ŹRÓDŁO EKOLOGICZNYCH UPŁYNNIACZY ASFALTÓW

Przedstawione w literaturze wyniki badań procesu utlenienia oleju rzepakowego oraz estrów metylowych zawartych w nim kwasów tłuszczowych dotyczą przede wszystkim zmian zachodzących w temperaturze nieprzekraczającej 140 °C, albowiem z punktu widzenia starzenia takich związków zmiany te są najbardziej interesujące [1—3].

Reakcje utlenienia olejów a także pochodnych ich kwasów tłuszczowych przebiegają wg mechanizmu rodnikowego, a produktami pośrednimi są tu wodoronadtlenki i nadtlenki organiczne [4—6]. Wysoka temperatura sprzyja rozkładowi takich nietrwałych produktów do rodników alkoksylowych lub alkilowych, które następnie mogą reagować z tlenem lub ulegać rekombinacji z utworzeniem międzycząsteczkowych wiązań C-C bądź C-O-C dając związki o większym ciężarze cząsteczkowym [6—8].

Ze względu na planowane zastosowanie produktu utlenienia w charakterze ekologicznego upłynniacza asfaltu, bardziej interesujące dla nas były zmiany zachodzące podczas utlenienia wspomnianych surowców roślinnych w wyższej temperaturze, w wyniku czego

<sup>1)</sup> Politechnika Wrocławska, Wydział Chemii, Zakład Chemii i Technologii Paliw, ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław,

<sup>2)</sup> Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław,

<sup>3)</sup> e-mail: irena.gawel@pwr.wroc.pl

spodziewaliśmy się uzyskania korzystnego znacznego wzrostu ich lepkości.

Wymagania związane z ograniczeniem emisji związków organicznych do atmosfery wymuszają rezygnację ze stosowania tradycyjnie upłynnionych asfaltów i poszukiwanie substytutów nieekologicznych aromatycznych upłynniaczy. Tego rodzaju zamienniki powinny wykazywać małą lotność oraz zdolność do twardnienia po zmieszaniu z asfaltem. W przeciwieństwie do konwencjonalnych upłynniaczy asfaltów, stanowiących rozpuszczalniki odparowujące podczas utwardzania lepkości, upłynniacze ekologiczne, po zmieszaniu z asfaltem, powinny z upływem czasu zwiększać swoją lepkość aż do wartości zbliżonej do lepkości asfaltu. Jednocześnie wymaga się, aby lepkość wyjściowa takiego ekologicznego upłynniacza była dostatecznie mała, co umożliwia łatwe mieszanie upłynnionego asfaltu z kruszywem w temperaturze  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Autorzy publikacji [9–12] jako substytut aromatycznych rozpuszczalników asfaltów wykorzystali olej słonecznikowy oraz estry metylowe kwasów tłuszczowych zawartych w tym oleju. Ich wyniki potwierdziły korzystne zmiany najważniejszych właściwości reologicznych asfaltu upłynnionego tymi surowcami roślinnymi przebiegające w procesie jego utwardzania. Zastąpienie oleju słonecznikowego droższymi estrami metylowymi kwasów tłuszczowych tego oleju było podyktowane zbyt dużą lepkością samego oleju. W celu uzyskania lepkości upłynnionego o odpowiedniej konsystencji umożliwiającej efektywne otaczanie kruszywa w temp.  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  należałoby w mieszaninie z asfaltem użyć większych ilości oleju. Większa zawartość oleju słonecznikowego w asfalcie upłynnionym przedłuża jednak czas utwardzania lepkości i zwiększa jego koszt.

Kryterium przydatności olejów roślinnych i estrów metylowych ich kwasów tłuszczowych do otrzymywania ekologicznych upłynniaczy asfaltów stanowi zdolność takich substancji do utleniającej polimeryzacji, w wyniku której następuje zwiększenie lepkości surowca roślinnego, powodujące jego twardnienie i wysychanie. Utleniająca polimeryzacja olejów roślinnych prowadzi do usieciowania [7, 8, 13], a efektywność procesu sieciowania zależy od udziału (liczby) wiązań nienasyconych w łańcuchach alifatycznych kwasów tłuszczowych zawartych w tych surowcach wyjściowych [14].

Olej słonecznikowy, użyty w pracach [9–12] jako zamiennik aromatycznych rozpuszczalników asfaltów, zalicza się do grupy łatwo schnących olejów roślinnych. W naszej umiarkowanej strefie klimatycznej łatwiej dostępnym — zatem i znacznie tańszym — jest olej rzepakowy, jednak trudno przeprowadzić jego utleniającą polimeryzację ze względu na stosunkowo małą zawartość kwasów dwu- i trójnienasyconych. Ponadto, lepkość tego oleju w temp.  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  jest na tyle duża, że stwarza to wspomnianą już konieczność użycia znacznych jego ilości w mieszaninie z asfaltem. Dlatego też, również i w tym przypadku, jako upłynniacz asfaltu

korzystniej jest stosować estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego.

Wcześniejsze nasze badania wykazały, że ciekłe produkty utlenienia estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego nadają się do upłynniania asfaltu drogowego [15]. Ponadto asfalty upłynnione, zawierające w swym składzie te ekologiczne produkty, z upływem czasu ulegały twardnieniu oraz charakteryzowały się wysokimi wartościami temperatury zapłonu i zadowalającą adhezją do materiału mineralnego.

Celem przedstawionej tu pracy była analiza zmian zachodzących w strukturze estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego pod wpływem ich utlenienia tlenem powietrza, w temp.  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  w obecności katalizatora. Wyniki badań mogą posłużyć do optymalizacji warunków procesu utleniającej polimeryzacji tego ekologicznego materiału w celu zwiększenia jego konsystencji. Wiedza na temat wspomnianych zmian, może być również wykorzystana w przemyśle spożywczym.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Procesowi utlenienia poddawano estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (stanowiącego triacylowy ester glicerolu), otrzymane przez nas w wyniku prowadzonej w temp.  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  w ciągu 1 h transestryfikacji oleju metanolem. Skład molekularny estryfikowanego oleju podano w tabeli 1.

**T a b e l a 1.** Rodzaj i zawartość (% mas.) estrów metylowych kwasów tłuszczowych w estryfikowanym oleju rzepakowym

**T a b l e 1.** Types and contents of fatty acid methyl esters (wt. %) in esterified rapeseed oil

Ester metylowy kwasu tłuszczowego	Wzór sumaryczny (liczba wiązań nienasyconych)	Udział procentowy % mas.
Ester metylowy kwasu palmitynowego	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (0)	4,3
Ester metylowy kwasu stearynowego	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$ (0)	1,7
Ester metylowy kwasu oleinowego	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (1)	64,7
Ester metylowy kwasu linolowego	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (2)	16,5
Ester metylowy kwasu linolenowego	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (3)	9,4
Ester metylowy kwasu arachidowego	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (0)	0,5
Ester metylowy kwasu gadoleinowego	$\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (1)	1,9
Ester metylowy kwasu behenowego	$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2$ (0)	1,0

Jako katalizator w procesie utlenienia zastosowano 6-proc. roztwór naftenianu kobaltu w mieszaninie benzen/toluen/ksylen.

### Proces utleniającej polimeryzacji

Utleniającą polimeryzację estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego prowadzono

w temp. 200 °C, w warunkach szybkości przepływu powietrza wynoszącej 500 l/(kg · h). Katalizator w ilości 0,1 % mas. (w przeliczeniu na Co) dodawano przed rozpoczęciem reakcji.

Lotne produkty utlenienia wprowadzono do płuczki z trichloroetylenem, umieszczonej w naczyniu Dewara wypełnionym mieszaniną oziębiającą. Proces prowadzono w ciągu 25 h, co 5 godzin pobierając próbki do badań.

### Metody analizy produktów

— Liczbę jodową ( $LJ$ ) surowca i ciekłych produktów utlenienia analizowano zgodnie z normą ISO 3961.

— Liczbę nadtlenkową oznaczono wg normy ISO 3960.

— Ciężar cząsteczkowy oznaczono metodą osmometryczną (VPO) w aparacie firmy Knauer. Pomiary prowadzono w temp. 45 °C, a jako rozpuszczalnik zastosowano toluen.

— Budowę chemiczną surowca oraz ciekłych i lotnych produktów utlenienia (po 25 h prowadzenia reakcji) charakteryzowano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) przy użyciu spektrometru „Nicolet Impact 4000”.

— Widma  $^1\text{H}$  NMR surowca i produktów (po 25 h utlenienia) rejestrowano przy użyciu spektrometru „Bruker AMX” (częstotliwość 300 MHz). Jako rozpuszczalnik stosowano  $\text{CDCl}_3$ , a wzorzec wewnętrzny stanowił tetrametylosilan (TMS).

— Do analizy metodą chromatografii gazowej surowca i ciekłych produktów utworzonych po 25 h utlenienia stosowano chromatograf „HP 6850 GC System” wyposażony w kolumnę kapilarną oraz w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Jako gaz nośny posłużył hel.

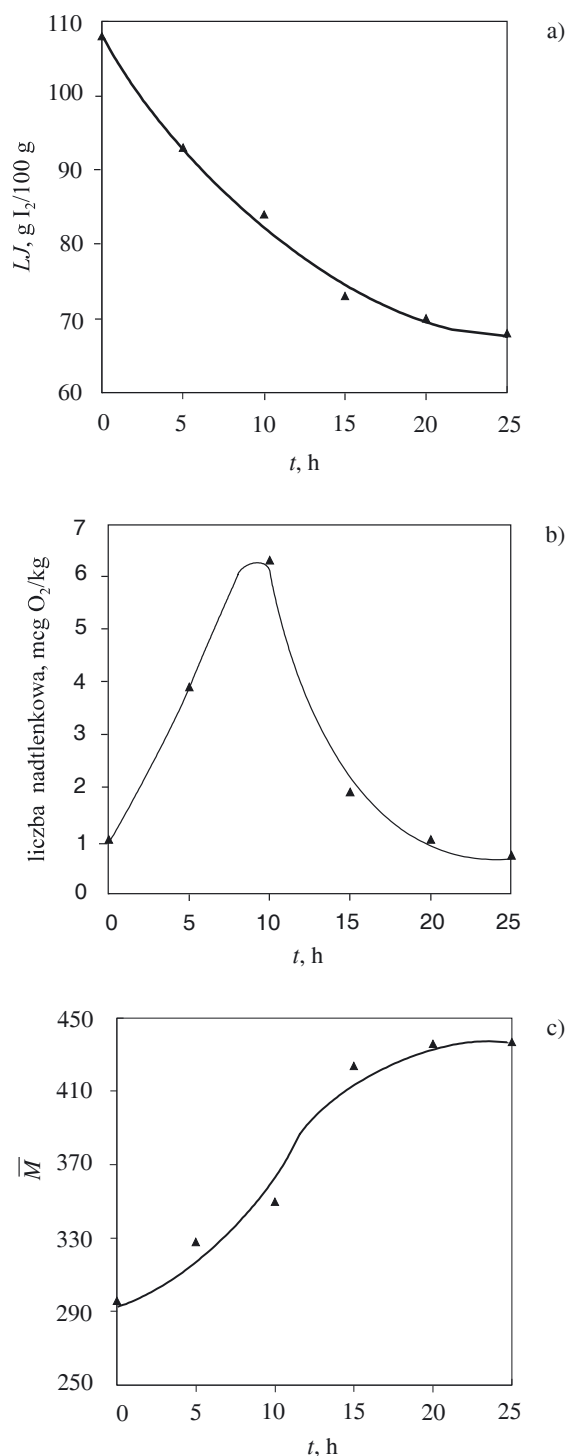
— Lotne produkty utlenienia estrów w toku całego procesu utlenienia (25 h) badano metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) przy użyciu chromatografu „Hewlett Packard model 5871” sprzężonego z detektorem masowym „HP 5970” (zakres skanowania: 55—600 m/z).

— Lepkość dynamiczną wyjściowych estrów metyloowych oraz ciekłych produktów ich utlenienia obliczono na podstawie gęstości i lepkości kinematycznej w temp. 25 °C. Tę ostatnią oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 3104.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Zmiany właściwości fizykochemicznych

Rysunek 1a przedstawia zmianę liczby jodowej ciekłych produktów w funkcji czasu utlenienia. Z przebiegu krzywej wynika, że największy spadek wartości liczby jodowej ( $LJ$ ) ma miejsce w ciągu pierwszych 15 godzin utlenienia (ok. 37 %), natomiast dłuższe utlenianie



Rys. 1. Zmiany wartości: liczby jodowej ( $LJ$ ) (a), liczby nadtlenkowej (b) oraz średniego ciężaru cząsteczkowego  $\bar{M}$  (c) w funkcji czasu utleniania estrów metyloowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego

Fig. 1. Changes in iodine value ( $LJ$ ) (a), peroxide value (b) and average molecular weight ( $\bar{M}$ ) (c) versus oxidation time of rapeseed oil methyl ester

powoduje już tylko nieznaczne jej zmiany. Wskazuje to na fakt, że po ok. 15 h reakcji najbardziej aktywne wiązania wielokrotne ulegają już utlenieniu, a niewielkie dalsze zmniejszanie się  $LJ$  produktów reakcji jest najpraw-

dopodobniej spowodowane częściowym rozpadem nienasyconych kwasów tłuszczowych do związków o krótszych łańcuchach. Potwierdzeniem tego wniosku jest zwiększenie wydajności lotnych produktów po dłuższym czasie utlenienia.

Zmianę liczby nadtlenkowej ciekłych produktów utlenienia w funkcji czasu ilustruje rys. 1b. Jak widać, największe stężenie nadtlenków obserwuje się po ok. 10 h, natomiast dalsza reakcja prowadzi do stopniowego zmniejszania się zawartości nadtlenków. Ich stężenie w produkcie stanowi wypadkową liczby powstających i ulegających rozpadowi struktur nadtlenkowych. Wspomniany początkowy wzrost stężenia nadtlenków dowodzi, że na tym etapie szybkość ich tworzenia jest większa niż szybkość rozpadu. Po wyczerpaniu się najbardziej reaktywnych wiązań nienasyconych następuje zahamowanie procesu tworzenia się przejściowych struktur nadtlenkowych, podczas gdy ich rozpad postępuje nadal, co uwidacznia się w stopniowym zmniejszaniu stężenia nadtlenków w produkcie. Güler i współpr. podają, że podczas utlenienia oleju lnianego w temp. 200 °C całkowity rozpad nadtlenków nastąpił po 20 h [16].

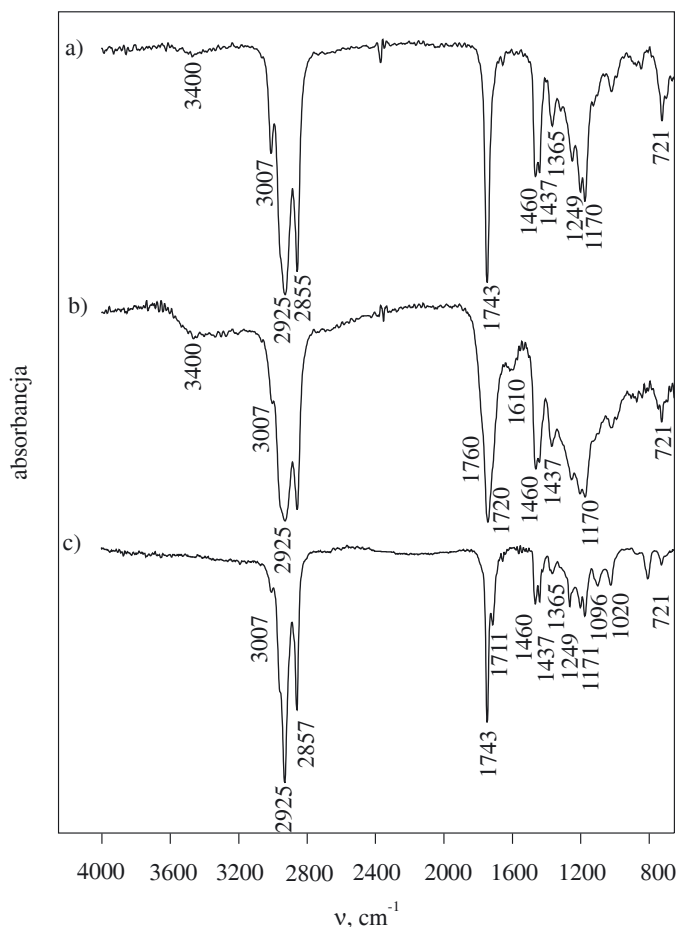
Utlenianie estrów w ciągu pierwszych 15 h prowadzi do zwiększenia ich średniego ciężaru cząsteczkowego ( $\bar{M}$ ), po czym szybkość takiej zmiany wyraźnie maleje (rys. 1c); wiąże się to z wyczerpaniem najbardziej aktywnych wiązań nienasyconych w surowcu (por. rys. 1a). Wartość  $\bar{M}$  ciekłych produktów utlenienia jest zaledwie ok. półtora raza większa od  $\bar{M}$  surowca. Dowodzi to, iż oligomeryzacji (prawdopodobnie w wyniku rekombinacji wolnych rodników powstających na drodze rozpadu nadtlenków) ulega tylko część cząsteczek estrów metylowych nienasyconych kwasów tłuszczowych.

## Wyniki badań spektroskopowych

### Spektroskopia FT-IR

Zmiany budowy chemicznej badanych estrów zachodzące wskutek ich utlenienia w obecności katalizatora kobaltowego, ilustrują widma w podczerwieni (rys. 2). Widoczna w widmie ciekłych produktów absorbancja przy 3400  $\text{cm}^{-1}$  (rys. 2b), związana z obecnością grup hydroksylowych, nie jest obserwowana w widmach ani surowca, ani lotnych produktów utlenienia. Intensywność pasma absorpcyjnego przy  $\nu = 3007 \text{ cm}^{-1}$ , odpowiadającego drganiom deformacyjnym wiązań podwójnych *cis*-C=C, jest w przypadku obu badanych rodzajów produktów utlenienia wyraźnie mniejsza niż surowca. Stanowi to potwierdzenie wyników badań Muik i współpr. [17], którzy wykazali, że nienasycone produkty utlenienia olejów roślinnych są najczęściej izomerami *trans*. Obserwowane zmniejszenie liczby wiązań podwójnych dowodzi, że część nienasyconych wiązań w węglowodorowych łańcuchach składników surowca została zużyta w reakcji oligomeryzacji bądź rozłożona w toku utlenienia.

W widmie ciekłych produktów utlenienia (rys. 2b), wyraźne poszerzenie w kierunku większej i mniejszej



Rys. 2. Widma FT-IR: wyjściowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (a) oraz ciekłych (b) i lotnych (c) produktów utlenienia

Fig. 2. FT-IR spectra of initial rapeseed oil methyl ester (a) and liquid (b) and volatile (c) products after 25 h of oxidation

wartości liczb falowych pasma odpowiadającego  $\nu \approx 1740 \text{ cm}^{-1}$ , związanego z występowaniem drgań C=O grupy karbonylowej, wskazuje na utworzenie się niezestryfikowanych kwasów karboksylowych oraz aldehydów i ketonów.

W przypadku ciekłego produktu obserwuje się także zwiększenie, w porównaniu z surowcem, intensywności pasm w obszarze  $\nu = 1100\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ , odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań C-O w eterach alifatycznych oraz O-H w alkoholach. Obecność w widmie ciekłych produktów utlenienia pasma przy  $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$  jest najprawdopodobniej związana z zastosowaniem węglowodorów aromatycznych w charakterze rozpuszczalnika naftenianu kobaltu (katalizatora).

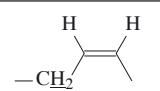
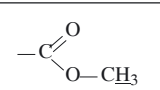
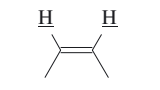
W widmie lotnych produktów utlenienia (rys. 2c) widoczne jest pasmo absorpcyjne odpowiadające  $\nu = 1711 \text{ cm}^{-1}$ , wskazujące na obecność nasyconych aldehydów, nie obserwuje się natomiast absorbancji w obszarze ok. 1640  $\text{cm}^{-1}$  pochodzącej od  $\alpha,\beta$ -nienasyconych aldehydów [17].

Spektroskopia  $^1\text{H}$  NMR

Na podstawie widm  $^1\text{H}$  NMR surowca i produktów utlenienia obliczono względną liczbę protonów w po-

**T a b e l a 2.** Liczba protonów (w poszczególnych ugrupowaniach obecnych w badanych związkach) przypadająca na trzy protony końcowej grupy metylowej łańcucha alifatycznego

**T a b l e 2.** Numbers of protons (in particular groups present in the compounds tested) per three protons of methyl terminal group of aliphatic chain

Przesunięcie chemiczne $\delta$ , ppm	Rodzaj grupy zawierającej proton	Ester metylowy oleju rzepakowego	Ciekłe produkty utlenienia	Lotne produkty utlenienia
0,86	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	3	3
1,23	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	20,6	18,4	12,3
1,57	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3$	2,4	2,5	2,4
1,96		4,0	2,4	1,5
2,22	$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3$	2,5	2,4	1,6
3,6		3,1	2,6	1,8
5,3		2,6	1,1	0,6

szczególnych ugrupowaniach, przypadającą na trzy protony końcowej grupy metylowej w łańcuchu alifatycznym ( $\delta = 0,86$  ppm); wyniki zestawiono w tabeli 2. W porównaniu z surowcem zarówno ciekłe, jak i lotne produkty utlenienia charakteryzują się z reguły mniejszą liczbą protonów.

Mniejsza liczba protonów w grupach metylenowych ( $\delta = 1,23$  ppm) lotnych produktów, może świadczyć o skróceniu łańcucha węglowodorowego reszty wyjściowego kwasu tłuszczowego. W przypadku ciekłych produktów taki wniosek wydaje się być sprzeczny ze stwierdzonym wcześniej zwiększeniem ich ciężaru cząsteczkowego wskazującym na częściową oligomeryzację podstawowych struktur surowca. Można to zjawisko tłumaczyć utleniającą destrukcją przebiegającą równocześnie z oligomeryzacją i prowadzącą do rozrywania węglowodorowych łańcuchów kwasów tłuszczowych (najczęściej w położeniu  $\alpha$  do wiązania nienasyconego). Wypadkowa tych dwóch przeciwstawnych kierunków procesu powoduje, że ciekłe produkty utlenienia charakteryzują się niewielkim tylko zmniejszeniem względnej liczby protonów grup metylenowych w stosunku do liczby protonów grupy  $\text{CH}_3$ . Natomiast w odniesieniu do lotnych produktów utlenienia zmiana ta jest bardziej widoczna.

Względna liczba protonów ugrupowań metinowych ( $\delta = 5,3$  ppm) wiązań nienasyconych określana w produktach ciekłych utlenienia jest ponad dwukrotnie, a w produktach lotnych — aż czterokrotnie mniejsza niż w surowcu.

## Skład molekularny produktów utlenienia

## Produkty ciekłe

W tabeli 3 zestawiono uzyskane metodą chromatografii gazowej składy molekularne surowca (estry mety-

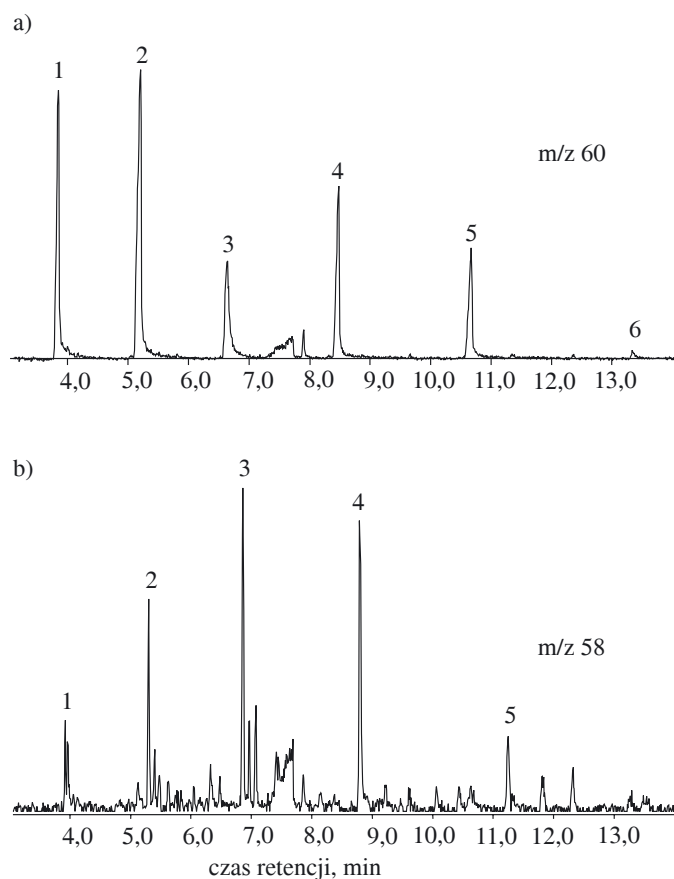
**T a b e l a 3.** Wybrane właściwości i skład molekularny (zawartość %) wyjściowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego oraz ciekłych produktów ich utlenienia (po 25 h)

**T a b l e 3.** Selected properties and molecular compositions (content in %) of rapeseed oil methyl ester and of liquid products of oxidation of them (after 25 h)

Właściwości fizykochemiczne			
Właściwość	Ester metylowy kwasów oleju rzepakowego	Ciekłe produkty utlenienia	Zmiana, %
Średni ciężar cząsteczkowy (VPO)	296	437	+47,6
LJ, g I <sub>2</sub> /100 g	108	68	-37,0
Lepkość w temp. 25 °C, mPa · s	5,7	300	+5163
Skład molekularny			
Rodzaj kwasów tłuszczowych	Ester metylowy kwasów oleju rzepakowego (por. tabela 1)	Ciekłe produkty utlenienia <sup>*</sup>	Ubytek, %
Estry metylowe kwasów nasyconych	7,5	7,5	0
Estry metylowe kwasów jednonienasyconych	66,6	50,0	24,9
Estry metylowe kwasów dwunienasyconych	16,5	2,3	86,1
Estry metylowe kwasów trójnienasyconych	9,4	0,2	97,9

\* Dane nie sumują się do 100 % ponieważ nie obejmują zawartości oligomerów, które w przeprowadzonej analizie chromatograficznej nie mogły być analizowane ze względu na zbyt duży ciężar cząsteczkowy.

lowe oleju rzepakowego) oraz ciekłych produktów jego utlenienia. Z przedstawionych danych wynika, że liczba struktur z trzema wiązaniami nienasyconymi zmniejszyła się w wyniku utlenienia o ok. 98 %, struktur z dwoma wiązaniami nienasyconymi — o ok. 86 %, a struktur z jednym wiązaniem nienasyconym — tylko o 25 %. Taki ubytek liczby wiązań nienasyconych, dodatkowo potwierdzony zarejestrowanym zmniejszeniem



Rys. 3. Chromatogram masowy niezestryfikowanych kwasów ( $m/z$  60) (a) oraz ketonów metyloalkilowych ( $m/z$  58) (b) zawartych w lotnych produktach utlenienia estrów metyloowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego; a) kwasy: (1) pentanowy, (2) heksanowy, (3) heptanowy, (4) oktanowy, (5) nonanowy, b) (1) heptan-2-on, (2) oktan-2-on, (3) nonan-2-on, (4) dekan-2-on, (5) undekan-2-on

Fig. 3. GC-MS spectra of non-esterified acids ( $m/z$  60) (a) and methyl alkyl ketones ( $m/z$  58) (b) present in volatile products of oxidation of rapeseed oil methyl ester; a) acids: (1) pentanoic, (2) hexanoic, (3) heptanoic, (4) octanoic, (5) nonanoic one, b) (1) 2-heptanone, (2) 2-octanone, (3) 2-nonanone, (4) 2-decanone, (5) 2-undecanone

liczby jodowej o 37 % jak również wzrostem wartości średniego ciężaru cząsteczkowego o ok. 48 %, ponownie dowodzi, że część struktur nienasyconych uległa oligomeryzacji. Ze względu jednak na zbyt dużą wartość  $M$  utworzonych oligomerów nie zostały one zidentyfikowane podczas analizy ciekłego produktu metodą GC.

T a b e l a 4. Rodzaje struktur i ich homologi obecne w lotnych produktach utlenienia estrów metyloowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (po 25 h)

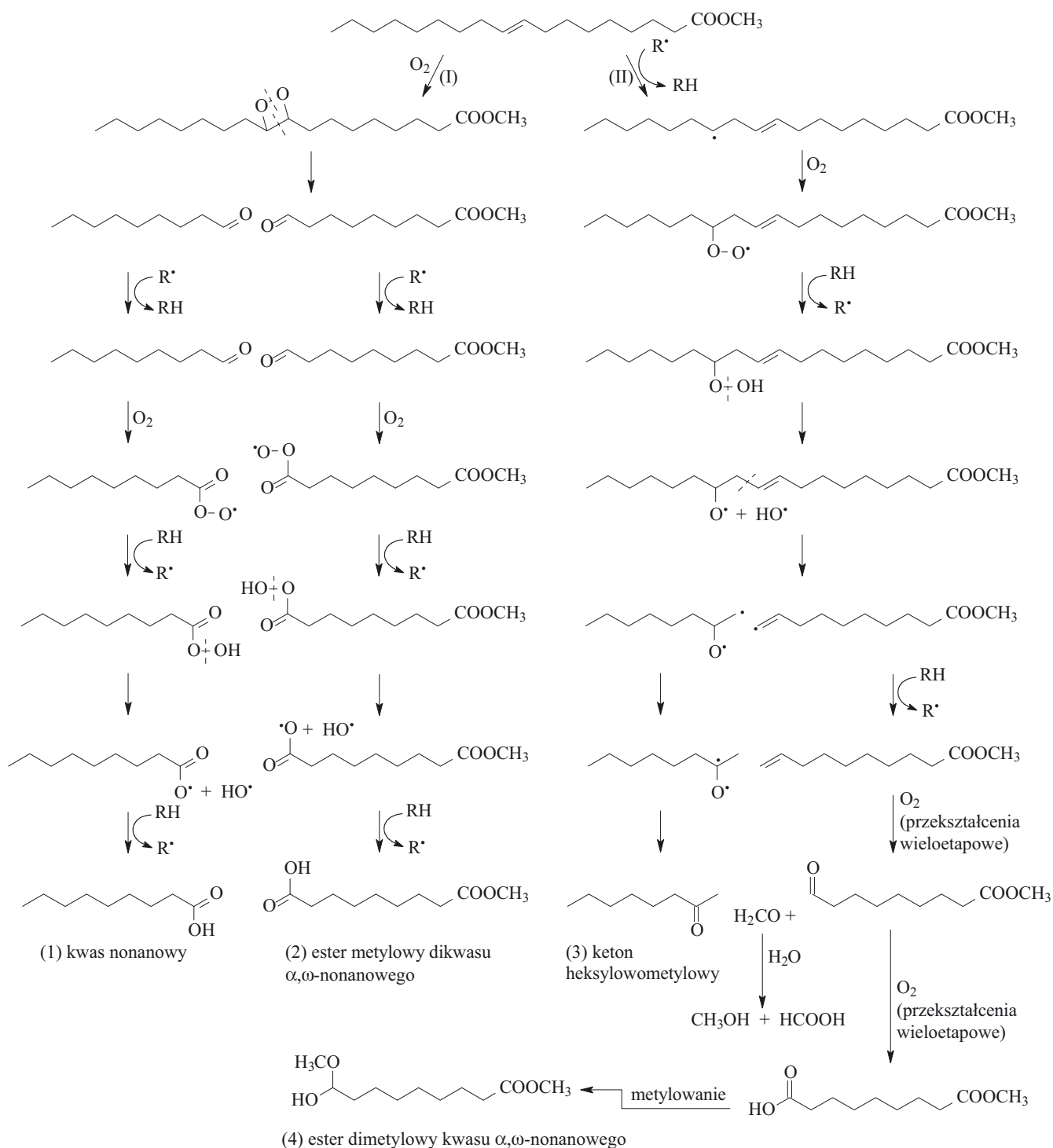
T a b l e 4. Types of structures and their homologues present in the volatile products of oxidation of rapeseed oil methyl ester

Typ związku	Występujące homologi związku <sup>*)</sup>
	C <sub>7</sub> — C <sub>11</sub>
	C <sub>7</sub> <sup>*</sup> , C <sub>8</sub>
	C <sub>6</sub> <sup>*</sup> , C <sub>7</sub> , C <sub>8</sub> <sup>*</sup>
	C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> , C <sub>7</sub> <sup>*</sup> , C <sub>8</sub> , C <sub>9</sub>
	C <sub>10</sub> , C <sub>11</sub>
	C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> <sup>*</sup> , C <sub>7</sub> , C <sub>8</sub> <sup>*</sup> , C <sub>9</sub>
	C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> , C <sub>7</sub> <sup>*</sup> , C <sub>8</sub> , C <sub>9</sub>
	C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> , C <sub>7</sub> <sup>*</sup> , C <sub>8</sub> , C <sub>9</sub>
	C <sub>9</sub> <sup>*</sup>
	C <sub>8</sub> , C <sub>9</sub> <sup>*</sup> , C <sub>10</sub> <sup>*</sup> , C <sub>11</sub> , C <sub>12</sub>

<sup>\*)</sup> Homologi o przeważającym udziale.

#### Produkty lotne

W lotnych (zaabsorbowanych w trichloroetylenie) produktach utlenienia badanych estrów metyloowych zidentyfikowano metodą GC-MS następujące typy związków chemicznych: *n*-alkany, izoalkany, alkeny, wolne kwasy karboksylowe o łańcuchu krótszym (do C<sub>11</sub>) niż w kwasach tłuszczowych oleju rzepakowego, estry metylowe tych kwasów, alkohole, aldehydy, ketony metyloalkilowe, alkilofurany oraz laktony. Homologi wymienionych grup związków występujące w lotnych produktach w największym stężeniu zestawiono w tabeli 4. Przykładowy skład homologiczny niezestryfikowanych kwasów karboksylowych ( $m/z$  60) oraz ketonów metyloalkilowych ( $m/z$  58) przedstawiają chromatogramy masowe na rys. 3. Przedstawiony skład dowodzi, że nastąpił utleniający rozpad łańcucha nienasyconych kwasów tłuszczowych z rozerwaniem wiązania nienasyconego.



Schemat A. Mechanizm wybranych reakcji zachodzących podczas katalitycznego utlenienia estru metylowego kwasu oleinowego prowadzących do produktów lotnych.

Scheme A. Scheme of selected reactions running during catalytic oxidation of oleic acid methyl ester leading to volatile products

Schemat A ilustruje — na przykładzie utlenienia estru metylowego kwasu oleinowego, stanowiącego główny składnik surowca — najbardziej prawdopodobne kierunki przekształceń prowadzące do utworzenia związków, których stężenie w lotnych produktach utlenienia było największe, mianowicie wolnych kwasów karboksylowych (1), estrów metylowych kwasów dikarboksylowych (2) oraz ketonów metylowoalkilowych (3).

Kierunek (I) przedstawia autoutlenienie<sup>\*)</sup> wiązania nienasyconego w łańcuchu węglowodorowym, w wyniku czego następuje rozpad tego łańcucha do związków z końcowymi grupami aldehydowymi. Aldehydy ule-

<sup>\*)</sup> Proces ten z udziałem tlenu cząsteczkowego może też zachodzić samorzutnie — stąd powszechnie stosowane w literaturze określenie „samoutlenienie”.

gają następnie utlenieniu do kwasów karboksylowych na drodze rodnikowej reakcji z tlenem. Przyłączenie tlenu cząsteczkowego do atomu węgla w grupie karbonylowej prowadzi do powstania struktury wodoronadtlenkowej. Homolityczny rozpad słabego wiązania O-O w warunkach podwyższonej temperatury powoduje utworzenie przejściowego rodnika RCOO<sup>•</sup>, a na końcowych etapach przemian — niezestryfikowanego kwasu karboksylowego (1) oraz estru metylowego kwasu dikarboksylowego (2).

Kwasy karboksylowe i estry dimetylowe kwasów dikarboksylowych mogą tworzyć się również w wyniku rozerwania łańcucha (pod wpływem tlenu cząsteczkowego) przy atomie węgla w położeniu  $\alpha$  względem wiązania podwójnego (kierunek II). Kierunek ten przebiega poprzez przyłączenie tlenu do węgla C12 w położeniu  $\beta$  względem wiązania nienasyconego — co w wyniku wieloetapowych przekształceń — prowadzi do utworzenia ketonu metyloalkilowego (3). Końcowym produktem tego kierunku przemian jest także ester dimetylowy kwasu dikarboksylowego (4).

Proponowany schemat A przekształceń estru metylowego kwasu oleinowego na drodze utlenienia jest uproszczony i ilustruje jedynie tworzenie się wybranych, lotnych w temp. 200 °C produktów. Należy pamiętać, iż obecne w naszym surowcu estry metylowe bardziej reaktywnych kwasów tłuszczowych o dwóch i trzech wiązaniach nienasyconych (por. tabela 3) ulegają utlenieniu w pierwszej kolejności, co prowadzi do większej różnorodności końcowych produktów utlenienia (por. tabela 4).

Można przypuszczać, że podczas utlenienia estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w temp. 200 °C powstały lotne produkty o bardzo małym ciężarze cząsteczkowym, które nie zostały zaabsorbowane w trichloroetylenie. Potwierdzenie tego wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowych badań.

#### WNIOSKI

— Podczas katalitycznego utlenienia estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w temp. 200 °C następuje częściowa oligomeryzacja cząsteczek estrów oraz rozpad węglowodorowych łańcuchów kwasów tłuszczowych.

— Zawartość nadtlenków i wodoronadtlenków (produktów przejściowych) wzrasta w ciekłym produkcie utlenienia do chwili wyczerpania w surowcu najbardziej reaktywnych struktur — z trzema lub dwoma wiązaniami nienasyconymi. Po tym czasie rozkład nadtlenków przeważa nad ich tworzeniem, wskutek czego zawartość nadtlenków w produkcie maleje.

— Analiza chromatograficzna ciekłych produktów wykazała, że po 25 h utlenienia udziały struktur z trzema, dwoma i jednym wiązaniem nienasyconym zmniejszyły się odpowiednio o 98, 86 i 25 % w stosunku do ich zawartości w wyjściowych estrach. Rozpad wiązań po-

dwójnych został potwierdzony zarówno przez zmiany zaobserwowane w widmach IR oraz <sup>1</sup>H NMR, jak i na podstawie zmniejszenia wartości liczby jodowej. Zmiany ciężaru cząsteczkowego prowadzą do wniosku, iż najbardziej reaktywne wiązania podwójne wzięły udział w reakcji utleniającej oligomeryzacji.

— Duża różnorodność związków zidentyfikowanych w lotnych w temp. 200 °C produktach utlenienia (aldehydy, ketony, kwasy, *n*- i izoalkany, laktony, alkilofurany) dowodzi przebiegu wielu konkurencyjnych reakcji utlenienia i rozpadu łańcuchów kwasów tłuszczowych.

*Autorzy pracy dziękują Panu dr. hab. inż. Stanisławowi Gryglewiczowi za wykonanie analizy metodą chromatografii gazowej.*

#### LITERATURA

- Guillén M. D., Cabo N.: *Food Chem.* 2002, **77**, 503.
- Chu Y. H., Kung Y. L.: *Food Chem.* 1998, **62**, 191.
- Isbell T. A., Abbott T. P., Carlson K. D.: *Ind. Crops Prod.* 1999, **9**, 115.
- Mortier R. M., Orszulik S. T.: „Chemistry and Technology of Lubricants”, Blackie Academic & Professional 1997, str. 99—141.
- Wheatley R. A.: *Trends Anal. Chem.* 2000, **19**, 617.
- Stiepanowicz — Orchimienko I., Wasiljewicz — Wierchołanec W. „Chemia i technologia substancji błonotwórczych”, WNT Warszawa 1982, str. 298—334.
- Malléol J., Lemaire J., Gardette J. L.: *Prog. Org. Coat.* 2000, **39**, 107.
- Muizebelt W. J., Hubert J. C., Nielen M. W. F., Klaassen R. P., Zabel K. H.: *Prog. Org. Coat.* 2000, **40**, 121.
- Antoine J. P., Pelon M.: *Rev. Gén. Routes* 2000, **787**, 93.
- Antoine J. P., Marcilloux J.: „Une evolution majeure des liants bitumineux de repandage”, 2<sup>nd</sup> Euraspalt & Eurobitume Congress, Barcelona 2000, materiały t. II, str. 728—733.
- Antoine J. P., Marcilloux J.: *Rev. Gén. Routes* 1999, **779**, 30.
- Antoine J. P., Marcilloux J.: *Rev. Gén. Routes* 2002, **806**, 27.
- Malléol J., Gonon L., Commereuc S., Verney V.: *Prog. Org. Coat.* 2001, **41**, 171.
- Abraham C. J.: *Polym. Degrad. Stab.* 1996, **54**, 157.
- Gawel I., Niczke Ł., Piłat J., Radziszewski P.: „Ekologiczne upłynniacze asfaltu na bazie modyfikowanego estru oleju roślinnego”, konferencja „Nowoczesne Technologie w Budownictwie Drogowym”, Poznań, 8—9 września 2005, materiały, str. 270—278.
- Güler Ö. K., Güner F. S., Erciyes A. T.: *Prog. Org. Coat.* 2004, **51**, 365.
- Muik B., Lendl B., Molina-Diaz A., Ayora-Canada M. J.: *Chem. Phys. Lipids* 2005, **134**, 173.

Otrzymano 18 VII 2006 r.