

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Мельника Юрія Романовича “Наукові основи технологій естерів вищих жирних кислот”, представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Актуальність теми дисертації

Естери вищих жирних кислот є поширеними й достатньо перспективними речовинами у процесах органічного синтезу, у полімерній й паливній промисловості. Широко розповсюдженими для цього напрямку є технології, які пов’язані з гомогенним каталізом.

Автор роботи вирішив дослідити нову актуальну тематику технологію отримання естерів вищих жирних кислот за допомогою гетерогенно-каталітичних реакцій. Більшість досліджень гетерогенного каталізу пов’язана з пошуком нових каталітичних систем з метою збільшення селективності цільового процесу. Цей напрямок досліджень постійно розвивається і у теперішній час є найперспективнішим для гетерогенного каталізу.

В дисертаційній роботі проаналізовано міжнародні й вітчизняні патенти, які відрізняються складом гетерогенної-каталітичної системи що дозволяє отримувати біодизельне паливо. Також розглянуто більшість фахових міжнародних статей, які показують типи досліджених каталізаторів у процесі отримання естерів та кінетичні зв’язки процесів естерифікації.

В роботі [Zabeti, M., Wan Daud, W. M. A., & Aroua, M. K. (2009). *Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. Fuel Processing Technology, 90(6), 770–777*] описані кінетичні основи дії гетерогенного оксидного каталізатора для процесу отримання біодизелю.

В роботі [Likozar, B., & Levec, J. (2014). *Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. Applied Energy, 123, 108–120*] описані кінетичні методи отримання біодизелю процесом трансестерифікації олій зі спиртами. Описані моменти моделювання процесів оснований на вищих жирних кислотах.

В роботах [Becerra Ortega, M., Hurtado, C., Duarte, A., Duarte, G., Azucena, S. (2011). *Triglyceride transesterification in heterogeneous reaction system with calcium oxide as catalyst. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 57, 7–13*] та [M. Canakci, & J. Van Gerpen. (1999). *Biodiesel production via acid catalysis. Transactions of the ASAE, 42(5), 1203–1210*] розглянуто вплив різних спиртів на кінетику процесу трансестерифікації.

В роботі [Hawash, S., Ebrahiem, E., & Farag, H. (2020). *Kinetics Of Esterification Of Oleic And Linoleic Free Fatty Acids. Journal of Advanced Engineering Trends, 39, 23–33*] розглянуто загальні кінетичні особливості процесу трансестерифікації тригліцеридів.

В більшості робіт було розглянуто вплив гомогенних каталізаторів на процес трансестерифікації тригліцеридів. Також було широко розглянуто на цій процес вплив олій та іонообмінних смол, але не дуже розглянуті

дослідження з різноманітним складом гетерогенного каталізатору який може використовуватись як одно- так і багаторазово у процесі. Автором було розглянуто поширене отримання естерів вищих жирних кислот із різних олій як сировини.

У 2014 р. у НУ «Львівська політехніка» була захищена робота яка стала в нагоді про методики приготування каталітичних систем для процесів отримання естерів. [Мельник, С. Наукові основи і технологія моно- та дієстерів аліфатичних карбонових кислот, автореф. докт. дис.: спец. 05.17.04 — технологія продуктів органічного синтезу, 2014].

Представлена до захисту дисертаційна робота присвячена пошуку наукових основ одержання естерів жирних кислот перетворенням трансестерифікацією тригліцеридів за допомогою каталітичних сполук d- і р-металів. Зокрема, дисертант дослідив у роботі:

- закономірності впливу каталізаторів – оксидів, солей та гідроксидів d- і р-металів (IV періоду і IV групи, зокрема) та іонів цих металів, іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8;
- каталітичні особливості процесу трансестерифікації у присутності рослинних олій;
- вплив ультразвуку як метода активації каталізатору;
- вплив й реакційну здатність спиртів C₂-C₄ у процесах трансестерифікації гетерогенним каталізом;
- кінетичні характеристики реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів металів як каталізаторів.

Тематику дисертаційної роботи можливо прийняти за відповідний розвиток гетерогенного каталізу. Для цього дисертант поставив перед собою за мету розробити каталізатори на основі сполук d- і р-металів для отримання естерів жирних кислот, визначити їх основні кінетичні характеристики й реакційну здатність.

Дисертаційна робота дозволяє поширити знання з:

- кінетики процесу трансестерифікації за допомогою гетерогенних каталізаторів;
- використання катіоніту з іммобілізованими іонами металів, як каталізатора, для багаторазового використання;
- нових досліджень, які дозволили отримати патенти за методом створення каталізатора та методом перебігу процесів трансестерифікації;
- впровадження результатів досліджень у навчальний процес як лекцій, лабораторних робіт та виконанні кваліфікаційних робіт магістрів зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій

Дисертаційна робота містить анотацію, вступ, сім розділів, висновки, перелік літератури, додатки, яка викладена на 335 сторінках зі списком

використаної літератури понад 257 найменувань. Виходячи із сформульованої мети, вирішувались задачі розробки гетерогенних катализаторів процесів трансестерифікації тригліцеридів олій на основі сполук d- та p-металів та визначення оптимальних умов їх застосування; визначення впливу катализатора на технологічні показники трансестерифікації тригліцеридів; встановлення закономірностей процесу трансестерифікації тригліцеридів спиртами C₂–C₄ у присутності оксидів, солей і гідроксидів d- та p-металів та закономірностей процесу естерифікації вільних жирних кислот у присутності оптимальних катализаторів; створення технології естерів вищих жирних кислот із застосуванням розроблених катализаторів.

З огляду літературних джерел (розділ 1) було виявлено переваги та недоліки промислових процесів трансестерифікації тригліцеридів і естерифікації вищих жирних кислот, а також розглянуто гомогенні й гетерогенні катализатори, які використовують для інтенсифікації цих процесів. Вказано основні напрямки використання естерів та аміноестерів вищих жирних кислот. Автором дисертаційної роботи обґрунтована доцільність використання сполук d- і p-металів як катализаторів для дослідження процесів трансестерифікації тригліцеридів олій та естерифікації вищих жирних кислот.

Методологічний аналіз роботи (розділ 2) автором проведений повністю. Огляд включатиме: характеристика речовин, які використовувались в дослідженні; методики проведення експериментів; методики проведення аналізів результатів досліджень; методику розрахунків параметрів керування процесами трансестерифікації тригліцеридів і естерифікації вищих жирних кислот за отриманих результатів досліджень; методику розрахунків екологічних показників процесу трансестерифікації.

Дослідження процесу трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії (розділ 3) було розпочато з вивчення перебігу процесу на катализаторах (MgO, ZnO, SnO₂, MnO, NiO, FeO, PbO, CuO, Co₃O₄, Cr₂O₃, Co₂O₃):

- процесу етанолізу, в результаті яких було виявлено ряд катализаторів, що мають найвищу активність. До них відносяться оксиди цинку, нікелю (II) та олова (IV);
- процесу бутанолізу, в результаті яких було виявлено ряд катализаторів, що мають найвищу активність. До них відносяться оксиди цинку та нікелю (II). Однак з вищою швидкістю реакції ще проявив себе й оксид заліза (II).

Окрім оксидів металів як катализаторів автор провів дослідження з використанням солей й гідроксидів металів та катіонітні іммобілізованого іонами метала. Дослідження були проведені:

- для реакції етанолізу.
 - При дослідженні органічними (Cu(OAc)₂, Ni(OAc)₂, NiC₂O₄) й неорганічними (CuSO₄, NiSO₄, ZnSO₄, MnSO₄) солями металів було

виявлено, що найвищу швидкість проявили солі міді. При дослідженні гідроксидами металів ($Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$) було виявлено, що найвища швидкість була в інтервалі $(2,5-3,2) \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). Також відмічено, що конверсія тригліцеридів вище при використанні солей металів як каталізатор;

- При дослідженні катіонами іммобілізованими іонами металів (КУ-2-8) було виявлено, що початкова швидкість реакції складає близько $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с), а конверсія тригліцеридів за 150 хв складає 54,1–54,8 %. При дослідженні аніоном (АВ-17-8) було виявлено, що початкова швидкість реакції складає $8,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с). Більш ефективним каталізатором для трансестерифікації тригліцеридів виявився катіонит (КУ-2-8).
- для реакції бутанолізу.
 - При дослідженні за допомогою більшості солей металів було виявлено, що процес трансестерифікації тригліцеридів перебігає як гомогенний каталіз;
 - При дослідженні катіонами іммобілізованими іонами металів (КУ-2-8) було виявлено, що початкова швидкість реакції складає близько $9,0 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с), конверсія за 150 хв близько 60 %. Ефективнішим каталізатором виявився катіонит з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , як і для метанолізу.
- для реакції пропанолізу. В результаті досліджень на катіониті (КУ-2-8) з іммобілізованими іонами металів було виявлено, що початкова швидкість реакції складає близько $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с), конверсія тригліцеридів за 240 хв висока понад 100%. Найефективнішим виявився катіонит з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , як і для метанолізу.

Дослідження процесу трансестерифікації тригліцеридів спиртами на катіониті КУ-2-8 (розділ 4) за параметрами керування процесу:

- *температура*. Було виявлено звичайна залежність, збільшення температури призводить до збільшення швидкості процесу. Перевірено на етанолізі на катіониті КУ-2-8 у Н-формі та бутанолізі на катіониті КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} .
- *мольне співвідношення реагентів*. Була виявлена залежність, яка має максимальний перетин. Для етанолізу на катіониті КУ-2-8 у Н-формі цей перетин існує при співвідношенні тригліцериди : спирт=1:8; на катіониті КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} цей перетин існує при співвідношенні тригліцериди : спирт=1:4,1. Для бутанолізу на катіониті КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} було виявлено оптимальний мольний інтервал співвідношень тригліцериди : спирт від 1:4 до 1:6.
- *вміст каталізатора*. Було виявлено, що для процесу трансестерифікації тригліцеридів на катіониті КУ-2-8 оптимальним вмістом каталізатора 2%мас.

- *вплив лужної обробки каталізатора.* Було виявлено, що обробка катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів розчином 0,1 М розчином гідроксиду натрію протягом 90 хв збільшує активність каталізатора, час дії якої відмічений 240 хв.

Дослідження процесу трансестерифікації тригліцеридів спиртами на оксидах металів як каталізатор (розділ 5) за параметрами керування процесу:

- *температура.* Було виявлено, що для процесу трансестерифікації на оксидах металів оптимальною температурою може бути 380 К, так як подальше збільшення не призводить до зросту швидкості процесу.
- *мольне співвідношення реагентів.* Було виявлено, що для процесу етанолізу оптимальне мольне співвідношення від 1:4 до 1:6; для процесу бутанолізу оптимальне мольне співвідношення від 1:10 до 1:12.
- *вміст каталізатора.* Було виявлено, що для процесів етанолізу і бутанолізу оптимальний вміст каталізатора від 0,2 до 0,4 %мас.
- *вплив ультразвукової обробки.* Було виявлено, що додавання УЗ обробки до реакційної суміші, у більшості, призводить до зменшення перебігу процесу окрім оксиду заліза (II). Експериментально встановлено, що ультразвукова 150 хв обробка позитивно впливає тільки на каталізаторі FeO для процесу бутанолізу.

Розділ 6 присвячено одержанню естерів вищих жирних кислот реакцією трансестерифікації спиртами чи аміноспиртами. Дослідження проводили з олеїною олією як один з представників соняшникової олії. При цьому процес бутанолізу виявив, оптимальні умови: мольне співвідношення ОК : бутан-1-ол = 1 : 7,6; каталізатор – оксид нікелю, оксид цинку; вміст каталізатора – 0,25 мас. %; температура реакції близько 400 К. Естерифікація вільних жирних кислот, отриманих із соапстоку, при процесі бутанолізу виявлено наступні оптимальні параметри: мольне співвідношення вільні жирні кислоти : спирти = 1 : 5,6; вміст каталізатора КУ-2-8 складає 1,3%мас.

У Розділі 7 наведені дані, що дозволяють розробити технологію одержання естерів вищих жирних кислот гетерогенним каталізом. Дослідження про вид оліє-жирової сировини показав, що при каталізі олії (соняшникова, ріпакова, лляна, відпрацьована соняшникова) обома оксидами металів (оксиди цинку та нікелю (II)) забезпечує практично повне перетворення тригліцеридів. Відмічено, що при дослідженні реакції трансестерифікації соняшникової олії з вмістом води до 17,8%мас. на каталізаторі (КУ-2-8 у Н-формі) повністю не припинилась. Відмічено, що при дослідженні повторного застосування каталізатора КУ-2-8 у Н-формі в реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом їх конверсія у п'яти дослідах становила 88,6–90,6 %. Було перевірено на дослідно-промисловій установці (ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця Івано-Франківської області)) і отримано дослідну партію естерів вищих ЖК і пропан-1-олу. Також відмічено, що у реакції

трансестерифікації тригліцеридів відпрацьованої соняшникової олії бутан-1-олом при повторному застосуванні досліджених оксидів конверсія знаходилася в межах 96,7–97,3 % (ZnO) та 96,1–98,1 % (NiO).

Розроблена принципова технологічна схема періодичного процесу одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів аліфатичними спиртами C₂–C₄ у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами двовалентних металів або оксидів металів.

Встановлено, що досліджені у роботі каталізатори можливо повторно до 5 разів застосовувати із збереженням їх початкової активності.

На основі аналізу результатів роботи можна констатувати, що висновки про одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів на оксидах металів та на катіоніті КУ-2-8 з іммобілізованими іонами двовалентних металів є науково-практичними для отримання біопалива чи естерів вищих жирних кислот.

Достовірність та новизна наукових положень і висновків

Достовірність й новизна наукових положень про впливу каталізаторів на кінетичні та технологічні показники процесів трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій спиртами C₂–C₄ та їх найвищу активність; взаємозв'язок між кислотністю поверхні досліджених каталізаторів (оксидів d- і p-металів) та початковою швидкістю реакції трансестерифікації тригліцеридів; про вплив ультразвуку на магнітнопорядкований стан оксидів-каталізаторів, що виявляється в активуванні кислотних центрів оксидів заліза (II), кобальту (II, III) і нікелю (II), які володіють антиферомагнітними властивостями; про кінетичні характеристики реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності каталізаторів – оксидів металів розкрита автором дисертації за допомогою фізико-хімічних і хімічних методів аналізу, а також методів математичної статистики для встановлення довірчого інтервалу констант швидкості й перевірки відтворюваності результатів досліджень.

У роботі підкреслюється науково-практична новизна, результатом якої є визначені оптимальні умови реакції одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів спиртами C₂–C₄ у присутності оксидів d- і p-металів та катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами цих металів; проведені випробування на дослідно-промисловій установці з одержанням дослідних партій етилових (за умови каталізу оксидом цинку) та *n*-пропілових (у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺) естерів вищих жирних кислот, підтвердили ефективність каталізаторів реакції трансестерифікації тригліцеридів.

Повнота викладення результатів в опублікованих працях, ідентичність автореферату і основних положень дисертації

Матеріали дисертаційної роботи опубліковано в 22 наукових працях, в тому числі 1 стаття у науковому періодичному виданні іншої держави, що входить до наукометричної бази даних Web of Science, 19 статей у наукових

фахових виданнях України, з них 11 – що включені до міжнародних наукометричних баз даних (4 – що включені до баз даних Scopus і Web of Science) і 2 патентах України на корисну модель.

Всі опубліковані праці присвячені вивченню процесу трансестерифікації тригліцеридів з одержанням естерів вищих жирних кислот на каталізаторах, які складаються з оксидів металів чи катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами d- і p-металів. Основні результати повністю відображають задачі, які ставились перед автором дисертаційної роботи. Зміст автореферату відповідає змісту і основним положенням, які викладені в дисертаційній роботі. Дисертацію і автореферат оформлено згідно вимог ДАК.

Значимість роботи для науки і практики

Розроблені каталізатори трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 (оксиди цинку, нікелю і олова та іони цих металів, іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8) забезпечують конверсію тригліцеридів – 95,1–97,1 %.

Встановлений взаємозв'язок між фізико-хімічними властивостями досліджених каталізаторів та швидкістю реакцій трансестерифікації та естерифікації, що дозволив розробити кінетичну модель перебігу процесу трансестерифікації тригліцеридів оксидами d- та p-металів.

Важливим фактом є той, що встановлена реакційна здатність спиртів C_2-C_4 зменшується зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга для реакції трансестерифікації соняшникової олії на досліджених каталізаторах.

Отримані результати з активності розроблених каталізаторів та виявлені оптимальні умови перебігу процесів трансестерифікації тригліцеридів оксидами d- та p-металів, дисертантом у розділі 7 були підтверджені на дослідно-промисловій установці на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця Івано-Франківської обл.).

Можливі шляхи використання результатів дисертаційної роботи

Результати роботи можуть бути корисними для спеціалістів із технології продуктів органічного синтезу, полімерних матеріалів та біопалива, а також при підготовці фахових спеціалістів у ВУЗах, галузевих науково-дослідних інститутах, підприємствах хімічної, полімерної й біопаливної промисловості.

Зауваження та запитання щодо змісту дисертації

1. В актуальності хотілося б зрозуміти, що сприяло до вивчення питання отримання естерів вищих жирних кислот та де планується їх використовувати? Чому у дослідженнях була використана така сировина як джерело тригліцеридів?
2. При визначенні кінетичних параметрів процесу трансестерифікації тригліцеридів як каталізатор при етанолізі був обраним катіонит КУ-2-8 у Н-формі, а при бутанолізі був обраним катіонит КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} та Co^{2+} . Не дуже зрозуміло, чому обрані

різні каталізатори, тоді як катіонит КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} показав себе активним для спиртів C_1-C_4 ?

3. Робота містить багато серій досліджень, варіюючи різною сировиною, спиртами й каталізаторами. В результаті були отримані оптимальні параметри процесу. Було б цікаво в'яснити найбільш прийнятні параметри керування процесом за сировиною, спиртом, каталізатором; температурою; часом перебігу й інше?
4. Процес трансестерифікації тригліцеридів етанолом перебігає з достатньою швидкістю з вмістом води від 3 до 8%мас., додавання етилацетату або УЗ обробки інтервал розширюється до 10 %мас. Цікаво б дізнатись, чи таким же чином вміст води впливає на процес трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_3 та C_4 ?


Оцінка дисертації в цілому

При загальній оцінці роботи можна впевнено відзначити, що дисертація є закінченою науковою працею. У ній на основі отриманих результатів досліджень реакції трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 , виявлення кінетичних закономірностей процесу вирішена актуальна задача збільшення конверсії й швидкості реакції отримання естерів вищих жирних кислот.

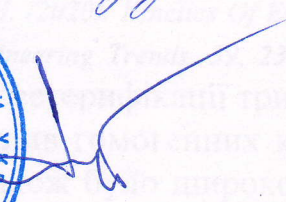
Зважаючи на вищевикладене та враховуючи зауваження та запитання, які не заперечують науковій значимості та висококваліфікований рівень виконаних досліджень та їх обґрунтувань, вважаю, що подана до захисту дисертація “Наукові основи технологій естерів вищих жирних кислот” є завершеною роботою, яка за змістом, науковими результатами й висновками, об’ємом і оформленням, відповідає вимогам АК України до докторських дисертацій, що викладені в пунктах 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів» (постанова КМ України №567 від 24 липня 2013 р., із змінами, внесені згідно з Постановами КМ №656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015, №567 від 27.07.2016 та Наказу МОН України №1220 від 23.09.2020 р.), а її автор Мельник Юрій Романович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, доцент,
професор кафедри хімічної інженерії
та екології Східноукраїнського
Національного Університету ім. В. Даля


І.М. Глікіна

Підпис Глікіної І.М. засвідчую
Вчений секретар СНУ ім В. Даля,
к.т.н., доцент


Г.О. Бойко

