

**ВІДГУК**

офіційного опонента на дисертацію МЕЛЬНИКА ЮРІЯ РОМАНОВИЧА  
«НАУКОВІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ЕСТЕРІВ ВИЩИХ ЖИРНИХ  
КИСЛОТ»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за  
спеціальністю: 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

**Актуальність теми дисертації.**

Найпоширенішими промисловими способами одержання естерів вищих жирних кислот є трансестерифікація тригліцеридів та естерифікація вищих жирних кислот аліфатичними спиртами. Незважаючи на значну кількість наукових праць, присвячених каталітичним процесам наукових основ технології трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій етанолом та бутан-1-олом та технології отримання естерів вищих жирних кислот у присутності оксидів металів, як ефективних каталізаторів, що забезпечують високі технологічні показники процесу, застосування існуючих промислових каталізаторів трансестерифікації (гідроксидів і метилатів натрію чи калію) практика висуває жорсткі вимоги до відсутності в складі сировини води і вільних жирних кислот. Використання вказаних промислових каталізаторів також характеризується складністю розділення продуктів реакції та утворенням значної кількості відходів, забруднених продуктами нейтралізації стічних вод.

Тому перспективним є застосування гетерогенних каталізаторів, насамперед сполук d-металів, які виявляють каталітичну активність як наприклад кислоти Льюїса, та деякі р-метали, насамперед олова, сполуки якого виявляють високу активність у реакції естерифікації.

Відповідно, комплексний підхід до визначення закономірностей процесів трансестерифікації олій та естерифікації вільних жирних кислот у присутності сполук d- і р-металів та розроблення наукових основ технологій естерів вищих жирних кислот з використанням нових каталізаторів є актуальним завданням і становить наукову і практичну цінність цієї дисертаційної роботи.

Метою роботи є розроблення наукових основ технологічних процесів одержання естерів жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів і естерифікацією вільних жирних кислот у присутності сполук d- і р-металів.

Робота відповідає науковому напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету "Львівська політехніка": «Теоретичні основи трансестерифікації в присутності гетерогенних каталізаторів» та держбюджетної науково-дослідної роботи «Теоретичні основи розроблення



нових каталітичних систем для селективних перетворень органічних сполук», з відповідними номерами державної реєстрації.

### **Основні результати дисертаційної роботи.**

Автором показано, що оксиди цинку, нікелю і олова та іони цих металів, іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8, як каталізатори трансестерифікації тригліцеридів спиртами С2–С4 забезпечують питому продуктивність за етиловими, пропіловими і бутиловими естерами вищих жирних кислот – 350–690, 460–580 і 160–190 кг/(м<sup>3</sup>·год), відповідно, при конверсії тригліцеридів – 95,1–97,1 %. Встановлено взаємозв'язок між фізико-хімічними властивостями каталізаторів та швидкістю реакцій трансестерифікації та естерифікації, зокрема визначено, що каталіз реакції трансестерифікації тригліцеридів оксидами d- та p-металів відбувається на слабких кислотних центрах, а активність досліджених оксидних каталізаторів пропорційна до кількості кислотних центрів на їх поверхні.

В результаті комплексу наукових досліджень, практичних рекомендацій та технічних рішень автором дисертаційної роботи було показано, що реакційна здатність спиртів С2–С4 у реакції трансестерифікації соняшникової олії за умови каталізу оксидами d- та p-металів та іонами цих металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8, зменшується зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга.

В результаті проведених дисертантом експериментів дослідження каталітичних систем на прикладі оксидів цинку та стануму (IV) виявлено, що дані оксиди металів є більш ефективними каталізаторами процесу алкоголізу соняшникової олії, ніж гідроксиди відповідних металів. Застосування оксидів цих металів дозволяє досягти на 1,5–4,2 % більшої конверсії тригліцеридів порівняно з гідроксидами цинку та стануму (II) при співвідношенні реагентів – 5,7 : 1 та на 6,6–11,2 % більшої конверсії тригліцеридів при надлишку спирту 3,8 : 1.

Автором встановлено кінетичні закономірності реакції і показано, що розроблені каталізатори дають змогу переробляти реакційну суміш з вмістом води до 5–6,2 мас. % у складі спиртової сировини зі збереженням конверсії тригліцеридів, а гомогенізація реакційної суміші додаванням незначної кількості естеру нижчої карбонової кислоти та спирту (зокрема до 30 г/дм<sup>3</sup> етилацетату в етанолі) за умови вмісту води в етанолі 8–10 мас. % забезпечує конверсію тригліцеридів соняшникової олії вищу, ніж у реакції з безводним етиловим спиртом. Встановлено, що застосування ультразвуку під час трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом у присутності FeO підвищує початкову швидкість реакції в 1,04 та 1,35 рази відповідно, а під час каталізу іншими оксидами d-металів, за винятком Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і NiO, у



присутності яких швидкість реакції зростає незначно чи практично не змінюється, веде до зниження початкової швидкості реакції. Такі результати зумовлені дією ультразвуку на магнітовпорядкований стан каталізаторів – оксидів металів, яка у сполук, що володіють антиферомагнітними властивостями ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  і  $\text{NiO}$ ) виявляється у активації кислотних центрів.

В дисертаційній роботі, Мельником Юрієм, встановлено, що досліджені оксиди металів виявляють активність у реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом. Визначено передекспоненційний множник та енергію активації реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності  $\text{ZnO}$  і  $\text{NiO}$ , за допомогою яких можна прогнозувати ступінь перетворення присутніх в олії вільних жирних кислот в реакції їх естерифікації, що відбувається одночасно з трансестерифікацією тригліцеридів у присутності  $\text{ZnO}$  і  $\text{NiO}$ .

Автором було запропоновано спосіб одержання естерів екстрагуванням вільних жирних кислот з нейтралізованого стоку головною фракцією етилового спирту з подальшою естерифікацією отриманого екстракту в присутності *p*-толуенсульфокислоти. Показано, що такий прийом знижує тривалість реакції естерифікації в 3 рази порівняно з естерифікацією вільних жирних кислот. Встановлено, що в реакції естерифікації соапстоку сивушною олією конверсія жирних кислот досягає 83,2 % за мольного співвідношення жирні кислоти : спирти 1 : 5,6 та вмісту бензену 11,3 мас. %.

Додатково було встановлено, що при взаємодії олеїнової кислоти і суміші етаноламінів співвідношення продуктів реакції не залежить від вмісту каталізатора в реакційній суміші та визначається мольним співвідношенням реагентів, що дає змогу регулювати склад продуктів реакції, зокрема збільшення мольного надлишку олеїнової кислоти веде до підвищення селективності за аміноестерами, яка досягає 61,1 %. Було також встановлено, що досліджені каталізатори можна використовувати повторно не менше п'яти разів у процесі трансестерифікації як рафінованої, так і відпрацьованої соняшникової олії зі збереженням продуктивності одиниці об'єму реактора та конверсії тригліцеридів.

Додатково в роботі автора було розглянуто технологічні аспекти процесу та проведені промислові випробування оксиду цинку та катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами  $\text{Ni}^{2+}$  в реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом та пропан-1-олом здійснені на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Івано-Франківської обл.) показали, що за умови багаторазового використання вказані каталізатори забезпечують конверсію тригліцеридів в межах 99,1–99,5 % при виході естерів вищих жирних кислот понад 96 %. Визначення властивостей вказаних естерів



показало, що вони практично відповідають вимогам ДСТУ 6081:2009 «Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги». Промислові випробування способу одержання бутилолеату в присутності оксиду цинку як каталізатора естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом на ТОВ «Поліком.», показали, що досліджений каталізатор дає змогу досягнути конверсії олеїнової кислоти 93,7 % і виходу бутилолеату 92,1 % з одночасним одержанням олеатів цинку та кальцію, які можуть мати промислове використання.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність.**

Під час проведення наукових досліджень автором використані сучасні експериментальні методи: у тому числі метод визначення каталітичних властивостей каталізаторів з наступним хроматографічним аналізом продуктів реакції трансестерифікації; кислотне число (КЧ) реагентів, реакційної суміші та продуктів реакції визначали кислотно-основним титруванням; електропровідність реакційної суміші визначали за допомогою прямої кондуктометрії; вміст спирту в продуктах реакції визначали за допомогою газорідинної хроматографії. Продукти реакцій визначали хроматографічним методом. Рідкі продукти ідентифікували з використанням полум'яно-іонізаційного або мас-спектроскопічного детектора, а газоподібні продукти – детектора по теплопровідності (катарометра).

Сформульовані в дисертації наукові положення, висновки і рекомендації підтверджуються отриманими експериментальними даними, узгоджуються з існуючими теоретичними положеннями і є достовірними. Висновки по роботі мають конкретний характер і дозволяють виявити всі основні наукові досягнення автора.

**Новизна отриманих результатів, висновків і рекомендацій та їх практичне значення.**

У результаті проведеної роботи автором отримані нові, науково обґрунтовані дані щодо встановленої закономірності процесу та виведені оптимальні умови реакції одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів спиртами С<sub>2</sub>–С<sub>4</sub> у присутності оксидів d- і p-металів та катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами цих металів, за яких конверсія тригліцеридів досягає майже 100 %.

Встановлено, що оксид цинку, забезпечує високі значення конверсії тригліцеридів соняшникової олії в реакції з етанолом, який містить до 5 мас. % води, що суттєво знижує вимоги до спиртової сировини, яку



використовують в процесі трансестерифікації олій із застосуванням розроблених каталізаторів.

Вперше показано, що введення до реакційної суміші незначної кількості естеру нижчої карбонової кислоти та аліфатичного спирту (зокрема до 30 г/дм<sup>3</sup> етилацетату в етанолі) забезпечує конверсію тригліцеридів соняшникової олії вищу, ніж у реакції з безводним етиловим спиртом навіть за умови вмісту води в етанолі 8–10 мас. %. При цьому встановлено, що оксиди цинку та купруму (II) вступають у реакцію з олеїноювю кислотою та утворюють олеати відповідних металів, що обмежує їх використання як каталізаторів трансестерифікації рослинних олій з високим вмістом вільних жирних кислот.

Здійснене дослідження показало вплив ультразвуку на магнітнoвпорядкований стан оксидів-каталізаторів, що виявляється в активуванні кислотних центрів оксидів заліза (II), кобальту (II, III) і нікелю (II), які володіють антиферомагнітними властивостями. Встановлено, що під час трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом у присутності оксиду заліза (II) в полі ультразвукових хвиль початкова швидкість витрати тригліцеридів збільшується в 1,04 і 1,35 рази, відповідно, а застосування ультразвуку під час каталізу іншими оксидами d-металів, за винятком  $\text{Co}_3\text{O}_4$  і  $\text{NiO}$ , у присутності яких швидкість реакції зростає незначно чи практично не змінюється, веде до зниження початкової швидкості реакції.

Практичне використання сучасних методів отримання, обробки та інтерпретації наукових даних підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. А саме: випробування каталізатора КУ-2-8 із іммобілізованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$ , обробленого розчином луґу, на ТОВ «Інтер-Синтез» у процесі трансестерифікації тригліцеридів ріпакової олії головною фракцією етилового спирту показало, що вказаний каталізатор забезпечує середню питому продуктивність реактора 216,3 кг/(м<sup>3</sup>·год) при конверсії тригліцеридів 96,3 %, що свідчить про його високу активність. Ще одні випробування, проведені на дослідно-промисловій установці підприємства ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця Івано-Франківської обл.) з одержанням дослідних партій етилових (за умови каталізу оксидом цинку) та n-пропілових (у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами  $\text{Ni}^{2+}$ ) естерів вищих жирних кислот, підтвердили ефективність досліджених каталізаторів реакції трансестерифікації тригліцеридів.



За результатами досліджень отримано 2 патенти України на корисну модель №119586 «Каталізатор трансестерифікації» та №142112 «Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами».

**Наявні в опонента зауваження зводяться до наступного:**


1. В науковій новизні дисертаційної роботи та на ст.3 автореферату сказано, що реакційна здатність спиртів C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> у реакції трансестерифікації за умови каталізу оксидами металів та катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів знижується зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга спирту, але це давно відомо і описано в літературі.
2. В тексті в таблиця 12 та у висновках дисертаційної роботи сказано, що гомогенізація реакційної суміші додаванням незначної кількості естеру нижчої карбонової кислоти та спирту (зокрема до 30 г/дм<sup>3</sup> етилацетату в етанолі) за умови вмісту води в етанолі 8–10 мас. % забезпечує конверсію тригліцеридів соняшникової олії вищу, ніж у реакції з безводним етиловим спиртом, але етилацетат, який може утворюватися в якості побічного продукту при естерифікації, і буде тим компонентом що по принципу Ле-Шательє його введення на початковому етапі сповільнює цю реакцію.
3. На ст. 28 автореферату та в дисертації сказано, що застосування досліджених гетерогенних каталізаторів дає змогу практично ліквідувати водні стоки, але вода виділяється при переестерифікації і естерифікації, як побічний продукт тому потрібно відганяти з реакційної зони.
4. В дисертаційній роботі, в таблиці 11, вказано вплив виду спиртовмісної сировини на технологічні показники реакції трансестерифікації соняшникової олії ( температура реакції – 348 К, каталізатор – КУ-2-8 у Н-формі, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 4) але не вказано яка концентрація основної речовини (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН) в ректифікованому, абсолютизованому етиловому спирту та в головній фракції.
5. На ст. 26 автореферату і в дисертації сказано, що застосування ректифікованого етилового спирту з вмістом води 6,2 мас. % дає змогу збільшити конверсію тригліцеридів на 2,9 % порівняно з використанням абсолютизованого етанолу ( %?) при одночасному збільшенні тривалості реакції з 150 хв до 180 хв, але це противорічить літературним даним приведеним в дисертації, що абсолютизація етилового спирту прискорює швидкість реакції переестерифікації і естерифікації природних олій, так як вони погано змішуються з ректифікованим 96,4% етанолом.

Незважаючи на зроблені зауваження, в цілому докторська дисертація являє собою завершену роботу, в якій отримані зазначені вище науково обгрунтовані результати, які вирішують важливу наукову і практичну проблему розробки науково-теоретичних основ технології отримання естерів жирних кислот шляхом трансестерифікації тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами з використанням оксидів металів та інших сполук, як гетерогенних каталізаторів.

Беручи до уваги все вище викладене, вважаю, що рецензована робота Мельника Юрія відповідає вимогам ВАК України, що пред'являються до дисертаційних робіт, поданим на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу, а її автор заслуговує на присудження відповідного ступеня.

Автореферат ідентично відображає основні положення дисертації, які повністю викладені також у статтях, тезах доповідей на конференціях і в патентах, наведених у списку публікацій в авторефераті.

Офіційний опонент,  
доктор технічних наук, професор кафедри хімії  
«Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника» м. Івано-Франківськ

 Курта С.А.

ПІДПИС *С.А. Курта* 3  
Начальник відділу кадрів  
Державного вищого навчального закладу  
Прикарпатського національного університету імені Василя  
Стефаника м. Івано-Франківськ  
код 02125266  
" " 20

