

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Мельника Юрія Романовича

«Наукові основи технологій естерів вищих жирних кислот»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Актуальність теми.

Естери вищих жирних кислот та спиртів C_1-C_4 знаходять застосування як біопаливо, сировина для одержання вищих жирних спиртів і поверхнево-активних речовин, пластифікатори, інгібітори корозії, тощо, що свідчить про їх важливе значення в різноманітності продуктів промислового органічного синтезу. Відомі промислові методи одержання естерів вищих жирних кислот, які ґрунтуються на застосуванні процесів естерифікації вищих жирних кислот або трансестерифікації тригліцеридів олій відповідними спиртами чи аміноспиртами, мають ряд недоліків, які, в першу чергу, пов'язані з використанням гомогенних каталізаторів, що висуває ряд жорстких вимог до вмісту в сировині води і вільних жирних кислот. В зв'язку з цим, дисертаційна робота Мельника Ю.Р, яка присвячена розробленню наукових основ технологічних процесів одержання естерів жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів і естерифікацією вільних жирних кислот у присутності гетерогенних каталізаторів – сполук d- і p-металів, є надзвичайно актуальною.

Актуальність роботи Ю.Р.Мельника, також, підтверджує її зв'язок з науковим напрямом робіт, які проводить кафедра технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» – «Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів». Практичну важливість отриманих автором результатів підтверджують акти випробування запропонованих каталізаторів на ТЗОВ «Інтер-Синтез» (м. Борислав) та виготовлення дослідних партій естерів ПАТ

«Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Тисменицький р-н, Івано-Франківська обл).

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

Сформульовані в дисертації Ю.Р.Мельника наукові положення та висновки роботи науково обґрунтовані. Вони базуються на значному обсязі результатів власних експериментальних досліджень, які було проведено із застосуванням комплексу сучасних фізико-хімічних методів, кінетики процесів та при врахуванні стану світових досягнень в цій галузі, що наведені в науковій літературі. Достовірність отриманих автором результатів забезпечена як коректною постановкою мети та задач досліджень, так і дослідно-промисловими випробуваннями, під час яких було відтворено результати лабораторних досліджень, отримані автором. Публікація матеріалів роботи у відомих фахових виданнях підтверджує обґрунтованість наукових положень та висновків дисертації.

Достовірність і новизна наукових результатів.

Достовірність результатів, одержаних Ю.Р.Мельником, забезпечена використанням в роботі сучасних експериментальних методів дослідження, застосуванням методів статистичної обробки результатів та їх публікацією в провідних фахових виданнях.

Значну частину з представлених в дисертаційній роботі результатів одержано вперше, а найбільш суттєвими з них є наступні:

Встановлені закономірності впливу каталізаторів – оксидів, гідроксидів та солей d- і p-металів та іонів цих металів, іммобілізованих на катіоніті, на кінетичні та технологічні показники процесів трансестерифікації тригліцеридів спиртами C₂–C₄.

Показана подібність рядів активності оксидів металів та іонів цих металів іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8, яка вказує на визначальну роль катіону металу як каталізатора реакції.

Встановлено взаємозв'язок між кислотністю поверхні оксидного каталізатора та початковою швидкістю реакції трансестерифікації

тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами та показано, що на поверхні катализаторів – оксидів металів, переважають слабкі кислотні центри, а активність катализаторів пропорційна кількості цих центрів.

Показано, що реакційна здатність аліфатичних спиртів у реакції трансестерифікації соняшникової олії при каталізі оксидами металів та іонами цих металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8, зменшується зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга.

Визначено активаційні параметри реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності ZnO і NiO, за допомогою яких можна прогнозувати ступінь перетворення присутніх в олії вільних жирних кислот в реакції їх естерифікації, що відбувається одночасно з трансестерифікацією тригліцеридів.

Дисертантом вперше розглянуто можливість активації процесу трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом в присутності деяких гетерогенних катализаторів ультразвуком та показано, що позитивний вплив ультразвуку на показники реакції обумовлено активуванням кислотних центрів оксидів заліза (II), кобальту (II, III) і нікелю (II), які володіють антиферомагнітними властивостями.

Показано, що каталіз реакції трансестерифікації тригліцеридів більшістю солей металів зумовлений утворенням комплексів між катіоном металу та проміжними і кінцевими продуктами реакції трансестерифікації (моно-, дигліцеридами та гліцерином).

Практичне значення одержаних результатів

На мій погляд, одними з найважливіших практичних результатів даної роботи є наступні:

Встановлені оптимальні умови одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів спиртами C₂–C₄ у присутності оксидів d- і p-металів та іонів цих металів, іммобілізованих на катіоніті, за яких конверсія тригліцеридів практично досягає 100 %.

Показано, що розроблені дисертантом катализатори забезпечують високу конверсію тригліцеридів при їх трансестерифікації етанолом, який містить 5-6,2

мас. % води, що істотно знижує вимоги до якості спиртової сировини для процесу промислового одержання естерів вищих жирних кислот.

Встановлено, що розроблені каталізатори (оксиди металів та іони металів, іммобілізовані на катіоніті), можна використовувати декілька разів (до 5 разів) у процесі трансестерифікації як рафінованої, так і відпрацьованої соняшникової олії етанолом та бутан-1-олом з досягненням високої конверсії тригліцеридів.

Показано, що при взаємодії олеїнової кислоти і суміші етаноламінів зміна мольного співвідношення реагентів дає змогу регулювати склад продуктів реакції і при збільшенні надлишку кислоти можна підвищити і селективність за аміноестерами.

Одержано два патенти України на спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами та каталізатор трансестерифікації.

Практична значимість отриманих результатів підтверджена актами дослідно-промислового випробування каталізаторів та виготовленням дослідної партії естерів вищих жирних кислот, а також їх використанням у навчальному процесі Національного університету «Львівська політехніка».

Структура дисертації та основні одержані результати

Дисертація представлена на 335 сторінках з додатками, складається з анотації, вступу, семи розділів, висновків, переліку літератури. Текст дисертації містить 49 рисунків та 44 таблиці. Список використаної літератури складається з 257 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі досліджень, визначено предмет і об'єкт досліджень, обґрунтовано наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, відображено особистий внесок автора, наведено дані про апробацію роботи і публікації.

У першому розділі за даними джерел науково-технічної інформації розглянуто кінетичні та технологічні аспекти процесів трансестерифікації тригліцеридів та естерифікації вищих жирних кислот, вказано напрямки застосування естерів вищих жирних кислот. Проаналізовано переваги та

недоліки каталізаторів різного типу в процесах одержання естерів вищих жирних кислот. Обґрунтовано перспективність застосування як каталізаторів сполук d- і p-металів та сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі наведено характеристики речовин, які використано в дослідженнях, описано методики експериментів, аналізів та розрахунків.

У третьому розділі наведено результати отримані при дослідженні реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії спиртами C_1-C_4 у присутності каталізаторів – сполук d- і p-металів. Встановлено, що характер кривих зміни конверсії з часом є подібним для різних типів каталізаторів – оксидів, гідроксидів, солей металів та іонів цих металів, іммобілізованих на катіоніті, що дозволило зробити висновок про визначальну роль саме катіону металу в процесі каталізу реакції трансестерифікації. Показано, що ряди активності для оксидів металів та катіоніту з іммобілізованими іонами металів також є подібними. Встановлено, що каталіз реакції трансестерифікації більшістю досліджених солей металів зумовлений утворенням комплексів між іоном металу та кінцевими і проміжними продуктами реакції (гліцерином, моно- і ди-гліцеридами). Виявлено кореляцію між кислотністю поверхні каталізатора – оксиду металу, і початковою швидкістю реакції трансестерифікації тригліцеридів у його присутності.

У четвертому розділі наведено результати дослідження впливу температури реакції, мольного співвідношення реагентів, вмісту каталізатора на трансестерифікацію тригліцеридів спиртами C_2-C_4 у присутності каталізаторів – іонів d-металів, іммобілізованих катіонітом КУ-2-8. Встановлено оптимальні умови трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 у присутності вказаних каталізаторів. Показано, що нетривала обробка вказаних каталізаторів розчином лугу дозволяє підвищити їх активність в реакції трансестерифікації.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження впливу температури реакції, мольного співвідношення реагентів, вмісту каталізатора та дії ультразвуку на трансестерифікацію тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом у присутності оксидів металів. Встановлено оптимальні умови процесу

трансестерифікації. Висунуто гіпотезу, що ультразвук впливає на магнітовпорядкований стан каталізаторів, що спричиняє підвищення активності кислотних центрів оксидів металів, які мають антиферомагнітні властивості.

Шостий розділ дисертаційної роботи містить результати дослідження одержання естерів вищих жирних кислот їх естерифікацією спиртами та аміноспиртами. Визначено енергію активації та передекспоненційний множник реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів цинку і нікелю (II). Показано, що розрахована за цими кінетичними показниками конверсія вільних жирних кислот в реакції їх естерифікації при трансестерифікації неочищених чи відпрацьованих олій бутан-1-олом у присутності вказаних оксидів добре корелює з одержаними практичними результатами. Для одержання естерів вищих жирних кислот соапстоку запропоновано здійснювати їх екстрагування головною фракцією етилового спирту з подальшою естерифікацією отриманого екстракту. Показано, що склад продуктів взаємодії олеїнової кислоти і суміші етаноламінів можна регулювати зміною мольного співвідношення реагентів.

У сьомому розділі розглянуто прикладні аспекти застосування досліджених каталізаторів. Показано можливість повторного використання оксидів металів та катіоніту з іммобілізованими іонами металів як каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів рафінованої та відпрацьованої соняшникової олії спиртами C_2-C_4 зі збереженням високої конверсії тригліцеридів. Встановлено, що застосування етанолу з вмістом до 30 г/дм^3 етилацетату, для гомогенізації реакційної суміші, дозволяє здійснювати трансестерифікацію тригліцеридів з високою конверсією при вмісті води у спирті 8–10 мас. %, що істотно знижує вимоги до якості спиртової сировини. Запропоновано технологічні схеми одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів і естерифікацією вищих жирних кислот. Дано економічну та екологічну оцінку застосування запропонованих каталізаторів.

Висновки до дисертаційної роботи коректно узагальнюють наведені у розділах результати.

Додатки містять список праць дисертанта, опублікованих за темою дисертаційної роботи, акти випробовування запропонованих каталізаторів та виготовлення дослідних партій естерів вищих жирних кислот, акт впровадження в навчальний процес та розрахунки екологічної ефективності застосування запропонованих каталізаторів.

Виходячи з аналізу основної частини дисертації, можна зробити висновок, що дисертація є завершеною науковою роботою.

Результати дисертаційної роботи повністю висвітлені у 22 наукових публікаціях, в тому числі у 1 статті в науковому періодичному виданні іншої держави, що входить до наукометричної бази даних Web of Science, 19 статтях у наукових фахових виданнях України, з них 11 – у наукових фахових виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз даних (в т.ч. 4 у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз даних Scopus і Web of Science) і 2 патентах України на корисну модель.

Зміст автореферату ідентичний основним положенням дисертації. Дисертацію і автореферат оформлено згідно вимог ДАК МОН України.

Зауваження та загальна оцінка роботи

1. Назва дисертаційної роботи дещо розлога, на мою думку, треба було додати «...в присутності деяких оксидів та іммобілізованих іонів металів, як каталізаторів».
2. В розділі «Наукова новизна...» та висновку № 6 представлено, що під дією УЗО «...початкова швидкість збільшується в 1,04 ...рази [у випадку заліза (III)]...за винятком Co_3O_4 і NiO у присутності яких швидкість реакції зростає незначно...». Чому автор вважає, що збільшення швидкості в 1,04 рази є значним?
3. Висновок на стор. 8 автореферату «Конверсія тригліцеридів у реакції їх трансестерифікації пропан-1-олом за 30 хв. є нижчою, ніж при етанолізі...(іммобілізовані іони металів)» не зовсім узгоджується з даними наведеним на рис. 1, б та в та тестом дисертації на стор. 138 та 134. Рис. 3.9 та 3.10 (дисертація) також не демонструють переваги етанолу над пропан-1-олом.

4. Все ж таки, з дисертації (стор. 128-132) та автореферату (стор. 9) не зрозуміло, чому в присутності сульфату нікелю також не спостерігається період індукції? Також не зрозуміло, як дані табл. 1 (автореферат) та табл. 3.5 (дисертація) показують відсутність періоду індукції?
5. Не зовсім зрозуміло використання різних за розмірністю одиниць початкової швидкості реакції. В одному випадку це ммоль/(м² с) (наприклад, рис. 3.13, 3.14 чи рис. 5) в іншому випадку - моль/(дм³ с) (наприклад, рис. 3.8 чи рис. 6). Ще можна зрозуміти, що в першому випадку – це питома швидкість на одиницю поверхні каталізатора. А що в другому випадку? Одиниця об'єму каталізатора чи реактора (бо іноді в роботі використовується і останнє поняття)?
6. В роботі існує помилка пов'язана з співвідношенням ТГ:спирт. Автор в деяких місцях (наприклад, стор. 163-165 чи стор. 14 автореферат) наводить «..збільшення мольного співвідношення ТГ:спирт...», хоча на практиці йдеться про збільшення співвідношення спирт:ТГ. Так само на рис. 4.3-4.6 та ін. чи рис. 7, 8 – автореферат, в підпису до рисунків існує співвідношення ТГ:спирт, хоча, насправді на осі «х» рисунків наведено співвідношення спирт:ТГ.
7. Існує неузгодженість між даними по продуктивності (табл.. 4.1 та рис. 4.6 – дисертація, чи табл.. 3 та рис. 9 – автореферат). Так в таблицях представлена продуктивність в етанолізі 860 кг/(м³ год), що відповідає 0,86 кг/(дм³ год). В бутанолізі, продуктивність (рисунки) становить до 120 кг/(дм³ год), що не узгоджується з раніше наведеними фактами та висновком про зниження ефективності процесу зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга спирту. До речі, якщо дивитися результати дослідно-промислових випробувань, то там продуктивність все ж таки на м³ реактора, а не дм³.
8. Автор пояснює вплив кількості каталізатора на показники процесу «агломерацією частинок каталізатору». Виникає питання: а за рахунок чого відбувається ця агломерація? Досліди зі збільшенням розміру частинок каталізатора демонструють лише одне – в рідинно-фазному процесі працює лише геометрична поверхня каталізатора доступна для реагентів, що давно

відомо. До речі УЗО дозволяє запобігти процесу агломерації, чому було це не дослідити?

9. В таблицях 6.4 та 7 (автореферат) наведено, явно помилково, значення співвідношення кислоти:бутан-1-ол = 1:1251.

10. Відносно відділення каталізатора для його багаторазового використання. Питання просте – а чому власне «нутч-фільтр» і який фільтруючий матеріал? До речі відкритий чи вакуумний? І чому не «друк-фільтр» чи інші промислові фільтри? Обґрунтування цього вибору не вдалося прочитати.

11. В роботі існує ряд помилок та невдалих виразів. Наприклад «...за результатами огляду літератури розглянуто ...» (стор. 5, автореферат), «..вміст вологи...в ..оксидах металів – є зникломо низьким...» (стор. 19, автореферат), висновок 10 «використовувати повторно не менше п'яти разів» замість «до п'яти разів» та ін.

Вказані зауваження не зменшують наукової та практичної цінності виконаних дисертантом досліджень, а дисертаційна робота, загалом, є відображенням результатів актуального, цілісного наукового дослідження, достовірність результатів якого та висновків не викликає сумнівів.

Робота відповідає паспорту спеціальності 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу за напрямками досліджень «Дослідження і технологічне розроблення гетерогенних каталітичних процесів перетворення органічних речовин» та «Розроблення технологічних процесів виробництва органічних продуктів із використанням випромінювання різних енергій».

Вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, практичною цінністю, високим рівнем достовірності отриманих результатів, обґрунтованістю наукових положень і висновків дисертаційна робота Ю.Р. Мельника «Наукові основи технологій естерів вищих жирних кислот» відповідає вимогам 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, внесеними 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 - Ю.Р. Мельник заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Офіційний опонент

член-кореспондент НАН України,

доктор хімічних наук, професор

завідувач відділу окислювальних

гетерогенно-каталітичних процесів

Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України  В.О.Зажигалов

Підпис член-кореспондента НАН України, доктора хім. наук, проф., зав. відділом Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України В.О. Зажигалова засвідчую.

Вчений секретар Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України

кандидат хімічних наук

03.12.21

С.І.Мелешевич

