

Відгук

офіційного опонента

на дисертацію Палюх Зоряни Юріївни

«Основи технології алкоголізу тригліцеридів
у присутності іонів двовалентних металів»

представлену до захисту на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук за спеціальністю

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Актуальність тематики

Виснаження запасів невідновлюваних вуглеводневих енергоресурсів обумовлює пошук поновлюваних джерел енергії. Альтернативою нафтовому дизельному паливу може служити біодизель – продукт реакції естерифікації рослинних олій і жирів в спиртовому середовищі (типово застосовуються метанол або етанол). До переваг біодизельного палива в порівнянні з нафтовим можна віднести порівняно вищі змащувальні властивості, відсутність сірки, меншу токсичність продуктів згоряння. Промислове виробництво біодизельного палива сьогодні базується на використанні реакції алкоголізу рослинних олій в присутності гомогенних каталізаторів. Підвищення ефективності цього процесу передбачає вирішення цілого ряду проблемних питань, серед яких можна виділити зменшення енергозатратності та тривалості, мінімізація негативного впливу води та підвищення активності каталізаторів, а також пошук варіантів використання нових спиртових систем. Варто зауважити, що застосування гетерогенних каталізаторів естерифікації, або застосування змішаного, гомогенно-гетерогенного варіанту каталізу реакції алкоголізу має цілий ряд переваг, зокрема передбачається зниження чутливості до якості сировини, а також оптимізація стадії розділення каталізатора і продуктів реакції. Водночас основним недоліком гетерогенних каталізаторів є втрата активності при тривалій експлуатації, тому на сьогоднішній день велика увага приділяється розробці стабільних гетерогенних та змішаних каталізаторів реакції естерифікації тригліцеридів. Можна однозначно стверджувати, що підвищення ефективної технології алкоголізу тригліцеридів можливе тільки за умови комплексного підходу до задачі з одночасним науково-обґрунтованим пошуком як нових технологічних режимів реакції так і підбором нових гетерогенних та змішаних каталізаторів

В цьому розрізі **актуальність** тематики аналізованої дисертаційної роботи, акцент в якій зроблено на розробці технології алкоголізу тригліцеридів аліфатичними спиртами C_2-C_5 у присутності іонів двовалентних металів, поряд з пошуком ефективних каталізаторів, які б забезпечували високий ступінь конверсії олій, легко відділялись від продуктів реакції з реакційної суміші та

мали можливість багаторазового використання, не викликає жодних сумнівів. Варто відзначити, що тематика дисертації “Основи технології алкоголізу тригліцеридів у присутності іонів двовалентних металів” в повній мірі відповідає паспорту спеціальності 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу, – стосуючись теоретико-прикладних досліджень хімічних перетворень органічних речовин та розробки і експериментально-теоретичного обґрунтування нових хіміко-технологічних процесів їх переробки та отримання. Додатковим доказом важливості та актуальності тематики дослідження його входження в науково-дослідну госпдоговірну тематику Національного університету «Львівська політехніка», зокрема «Теоретичні основи створення вискоелективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів» та «Теоретичні основи трансестерифікації в присутності гетерогенних каталізаторів».

Дисертація складається з вступу, п’яти оригінальних розділів, загальних висновків та списку літературних джерел (137 найменувань), її обсяг становить 156 сторінок тексту з додатками, який включає: 38 рисунків та 34 таблиць. Обсяг основного тексту при цьому становить 96 сторінок. Таким чином, всі вимоги щодо структурування роботи та її обсягу були дотримані. Об’єм першого розділу становить близько 20 % від тексту дисертаційної роботи, тобто вимоги щодо об’ємів не порушені.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено наукову новизну та практичну значимість результатів.

Акцент оглядового **першого розділу** зроблено на аналізі літературних джерел в рамках проблематики механізму реакцій між естерами і спиртами у присутності різних каталізаторів за умови компаративного аналізу факторів впливу (температура реакції, інтенсивність перемішування реакційної суміші, природа реагентів, мольне співвідношення реагентів, тип і вміст каталізатора, тривалість реакції) на перебіг процесу алкоголізу. Визначено переваги і недоліки перспективних каталізаторів з огляду їх застосування у реакції алкоголізу тригліцеридів та окреслено основні завдання досліджень роботи.

Другий розділ дисертації присвячений детальному та ємкому опису технічних особливостей застосованих в роботі методів досліджень, зокрема методики приготування каталізаторів та розрахунків характеристик конверсії тригліцеридів (кислотного числа реакційної суміші, початкової швидкості перетворення, обмінної ємності катіоніту). Варто зауважити, що сукупність застосованих методик та моделей дозволяє отримати вичерпну інформацію, необхідну для розуміння (і опису) процесів що відбуваються в промислових умовах при одержанні естерів ненасичених жирних кислот реакцією трансестерифікації тригліцеридів.

Третій розділ дисертаційного дослідження присвячений викладу та аналізу результатів дослідження впливу технологічних параметрів на процес алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_4 у присутності солей двовалентних металів. Показано, що утворення каталітичних комплексів між катіонами металів та моно- і дигліцеридами сприяє частковому розчиненню солі та суттєвому прискоренню реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом.

Четвертий розділ стосується пошуку закономірностей реакції алкоголізу тригліцеридів аліфатичними спиртами C_2-C_5 у присутності гетерогенних каталізаторів та встановленню оптимального мольного співвідношення реагентів спирт: тригліцерид за умов варіації температурного режиму такого процесу. Автором зроблено акцент на встановленні та описі хімізму процесів алкоголізу та інтерпретації особливостей застосування різних каталізаторів з різним типом двовалентних йонів за умови варіації реакційної здатності і активності аліфатичних спиртів різного типу.

У п'ятому розділі увага автора сконцентрована на аналізі технологічних аспектів процесу алкоголізу тригліцеридів та встановленню комплексних закономірностей впливу параметрів алкоголізу на ступінь конверсії тригліцеридів за умов застосування олій різного типу, варіацій іонів металу, іммобілізованих на катіоніті, температури та наявності і відносного вмісту води. Додатково проведено аналіз можливості багаторазового застосування каталізатора катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} або Ni^{2+} за умови каталізу реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом і *n*-пропанолом

Достовірність та ступінь обґрунтування наукових положень

Аналіз отриманих експериментальних результатів дисертаційної роботи Палюх Зоряни Юріївни свідчить про високий рівень планування та реалізації досліджень. Основне враження від роботи – цілісність та послідовність. Робота завершена як з точки зору постановки завдань, так і з позицій підбору використаних теоретичних моделей. Достовірність отриманих результатів забезпечується застосуванням цілого ряду взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів. Зокрема, можна відзначити адекватність застосування методик визначення кислотного числа та статичної обмінної ємності катіоніту, кондуктометричного титрування, хроматографічного аналізу вмісту спирту в продуктах алкоголізу тригліцеридів та фотоколориметричного визначення оптичної густини реакційної суміші. З огляду на це, можна зробити висновок, що представлені у дисертаційній роботі Палюх Зоряни Юріївни результати є **достовірними**. Інтерпретація експериментальних результатів відбувалася комплексно, з залученням загальноновизнаних підходів. Основні результати, отримані в роботі, викладені автором в 6 статтях у спеціалізованих виданнях, рекомендованих МОН України (з них 3 – у статтях, включених до міжнародних наукометричних баз), презентувалися на ряді конференцій і пройшли необхідну

апробацію. Таким чином основні результати та висновки дисертаційної роботи Палюх Зоряни Юріївни є **науково-обґрунтованими**.

Наукова новизна

Автором дисертаційної роботи вперше реалізовано комплексне теоретико-експериментальне дослідження перебігу процесу одержання естерів ненасичених жирних кислот реакцією алкоголізу тригліцеридів. При цьому було встановлено закономірності реакції алкоголізу тригліцеридів у присутності органічних і неорганічних солей двовалентних металів та гетерогенного каталізатора – іонообмінної смоли КУ-2-8, що містить іммобілізовані катіони Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} або Cu^{2+} та побудовано широку хімічну модель впливу будови спирту та тригліцериду, температури реакції алкоголізу, виду та вмісту каталізатора, мольного співвідношення реагентів, вмісту води та олеїнової кислоти у реакційній суміші на конверсію тригліцеридів. Автором запропоновано механізм впливу катіону металу і аніону солі на перебіг процесу алкоголізу тригліцеридів етанолом і *n*-бутанолом та показано, що ефективність каталізу солями двовалентних металів залежить від їх розчинності у реакційній суміші та здатності катіону металу утворювати розчинні комплекси із спиртами, гліцерином і частково заміщеними гліцератами. Цікавим та експериментально підтвердженим результатом можна вважати утворення каталітичних комплексів між катіонами металів та моно- і дигліцеридами. Важливим з науково-технологічної та практичної точок зору принципово новим висновком можна вважати встановлення впливу будови і фізико-хімічних властивостей алифатичних спиртів на їх реакційну здатність під час їх взаємодії з тригліцеридами у присутності іонів металів, іммобілізованих на катіоніті та зафіксований автором факт зменшення активності спирту у реакції алкоголізу при видовженні С-ланцюга.

Аналізуючи усі розділи дисертації Палюх Зоряни Юріївни, можна відповідально стверджувати, що вона містить як окремі, так і загальні наукові положення і здобутки, які дозволили автору прийти до ряду важливих та вагомих висновків, зокрема щодо каталітичної активності солей металів (Купруму та Ніколу), а також іони металів, іммобілізованих на катіоніті (насамперед Ni^{2+} , Cu^{2+} та Sn^{2+}) при алкоголізі спиртами тригліцеридів C_2-C_4 , за умови конверсії на рівні близько 98%. Окрім того, автором доведено, що ефективність каталізу солями двовалентних металів залежить від умов їх взаємодії з компонентами реакційної суміші та показано змішаний тип (гомогенний і гетерогенний) перебігу каталізу реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом та *n*-бутанолом цими солями. Важливим моментом можна вважати встановлення умов мінімізації негативного впливу присутності води в реакційній суміші при застосуванні в якості сировини естеро-альдегідної фракції за умови включення в її склад нижчих естерів, зокрема етилацетату.

Ключове значення має результат щодо можливості багаторазового використання каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Sn^{2+} та Ni^{2+} у реакціях алкоголізу етанолом і *n*-пропанолом тригліцеридів.

Практична цінність

Отримані в процесі виконання дисертації результати мають незаперечну наукову, технологічну та методичну цінність. Зокрема, автором отримано важливий масив інформації про взаємозв'язок технологічних умов реакції та ступенем конверсії тригліцеридів при їх алкоголізі спиртами $\text{C}_2\text{--C}_5$ з використанням як каталізаторів органічних та неорганічних солей двовалентних металів. При цьому запропоновано новий ефективний гетерогенний каталізатор алкоголізу – катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів та встановлено можливість його багаторазового застосування у технологічному процесі без втрати його активності. Встановлено, що наявність незначної кількості етилацетату в реакційній суміші етанолізу тригліцеридів у присутності катіоніту усуває негативний вплив води на швидкість реакції алкоголізу і конверсію тригліцеридів за рахунок покращення розчинності спирту в олії і часткової гомогенізації реакційної суміші. Результати дисертаційної роботи знайшли відображення в навчальному процесі кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» та стали основою для формування патенту України на корисну модель.

Запитання та зауваження

Поряд з великою кількістю цікавих з наукової та прикладної точок зору результатів, отриманих дисертантом, після вивчення роботи виникає ряд запитань, зокрема:

- 1) деякі дослідження, зокрема впливу катіону металу, катіоніту та аніоніту на алкоголіз тригліцеридів соняшникової олії різними спиртами (зокрема етанолом) виконано за неоптимальних співвідношень реагентів; що було причиною такого вибору експериментальних умов?
- 2) у методичній частині роботи відсутня інформація про методику розрахунку ступеня конверсії олеїнової кислоти при сумісній естерифікації та алкоголізі ТГ спиртами;
- 3) не зроблено обґрунтування вибору катіонів двовалентних металів, використаних як каталізаторів трансестерифікації;
- 4) порівняльну характеристику реакційної здатності спиртів слід було б робити в однакових умовах (автореферат, рис. 6);
- 5) дослідження здійснювали у періодичному апараті з механічним перемішуванням, а у технологічній схемі пропонується циркуляція реакційної маси по контуру. Чи забезпечуватиметься відтворення одержаних у дослідженнях результатів за цих умов ?

Водночас, варто зауважити, що вказані вище запитання не стосуються висновків та наукових положень, які формують наукову новизну отриманих результатів, ніяким чином не зменшують їх наукову і практичну цінність, а також достовірність, не впливаючи на обґрунтованість основних положень дисертаційної роботи.

Висновок

Оцінюючи дисертаційну роботу Палюх Зоряни Юріївни у цілому, слід підкреслити, що вона представляє собою завершену ґрунтовну наукову працю, в якій з достатньою повнотою викладено всі етапи отримання наукових результатів – від критичного аналізу значної кількості літературних джерел та прискіпливого опису методів і процедур виконання чисельного експерименту і до детального аналізу усієї сукупності результатів, отриманих на основі дослідження процесів одержання естерів ненасичених жирних кислот реакцією трансестерифікації тригліцеридів. Отримані висновки про закономірності перебігу процесів алкоголізу за умови присутності іонів двовалентних металів є суттєвим вкладом дисертанта в розвиток ідей оптимізації технологічних схем технології продуктів органічного синтезу.

Дисертація написана послідовно, при викладі матеріалу збережено простоту та ємкість викладу, а також логічний зв'язок між окремими частинами роботи. Текст автореферату не суперечить змісту дисертації і чітко відображає всі без винятку наукові результати та положення, викладені в ній.

Підсумок

Дисертаційна робота Палюх Зоряни Юріївни на тему «Основи технології алкоголізу тригліцеридів у присутності іонів двовалентних металів» повністю відповідає п. 9, 11-15 вимог Постанови Кабінету Міністрів України «Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів» № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами згідно з Постановою КМ України № 656 від 19.08.2015 р.), а її автор, – Палюх Зоряна Юріївна, заслуговує на присвоєння їй наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Офіційний опонент:

доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії
ДНУЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
кандидат технічних наук

С.В. Федорченко

