

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Зубенка Степана Олександровича "*Лужний синтез, фізико-хімічні та експлуатаційні властивості бутилових естерів жирних кислот на основі тригліциридів олій*", подану до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія

**Актуальність теми дисертації.** Промислове виробництво естерів жирних кислот набуло значного поширення в зв'язку з широким їх використанням (переважно метилових, рідше – етилових) у ролі біодизельного палива. Класичний процес їх одержання засновано на переестерифікації тригліциридів на розчинних лужних каталізаторах – гідроксидах чи метилатах лужних металів. Незважаючи на суттєві успіхи в розробці твердих каталізаторів процесу та наявність цілої низки пілотних технологічних процесів з їх використанням, гетерогенно-каталітичним технологіям притаманно багато недоліків, які наразі стоять на заваді їх поширення. Зокрема, це необхідність забезпечення тривалого контакту реагентів за значних температур та великого надлишку спирту, що в свою чергу, виключає можливість реалізації неперервного гетерогенно-каталітичного процесу. Такі ж міркування справедливі і для менш поширених бутилових естерів жирних кислот, які в промислових масштабах одержують естерифікацією жирних кислот, одержаних переважно шляхом гідролізу тригліциридів олій н-бутанолом на кислотних каталізаторах при високих температурах. Більш привабливим був би одностадійний синтез шляхом прямої переестерифікації тригліциридів, однак особливості н-бутанолу порівняно з метиловим спиртом (зокрема, нижча полярність та кислотність) зумовлюють суттєві труднощі в проведенні такого процесу, зокрема пов'язані з його дуже високою чутливістю до наявності води в реакційному середовищі.

Бутилові естери, вважаючись поруч з метиловими перспективними в ролі біодизельного палива, наразі також знаходять застосування в різноманітних технічних цілях – в ролі розчинників, емульгаторів, пластифікаторів, технічних рідин, напівпродуктів у виробництві мастильних матеріалів та ПАР тощо. Нормальний бутиловий спирт, що використовується у виробництві бутилових естерів, може бути одержаний як синтетичним шляхом із сировини нафтового походження (оксосинтез та альдольна конденсація альдегідів), так і біосинтетичним на основі цукровмісної сировини біологічного походження. Процес біосинтезу біобутанолу останнім часом набуває все більшого поширення та постійно вдосконалюється. Це в свою чергу підвищує зацікавленість у виробництві бутилових естерів, які в даному випадку можуть вважатися продуктом, одержаним з повністю біовідновлюальної сировини.

Подовження вуглеводневого ланцюга спиртового фрагменту молекул естерів має наслідком відмінність деяких фізико-хімічних властивостей бутилових естерів від метилових. Це в свою чергу може відображатися в особливостях їх застосування в тому чи іншому технічному призначенні.

Таким чином, розробка одностадійного способу низькотемпературного лужного синтезу бутилових естерів жирних кислот, а також оцінка фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей останніх в порівнянні з етерами інших нижчих спиртів є важливим та актуальним завданням.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації.** Сформульовані у роботі наукові положення, висновки і рекомендації є узагальненням великого обсягу експериментального матеріалу, одержаного в результаті гомогенно-кatalітичного лужного синтезу бутилових естерів жирних кислот на основі вітчизняних рослинних олій та дослідження властивостей синтезованих об'єктів методами газової хроматографії, ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням, калориметрії, кислотно-основного титрування, моторного визначення цетанового числа, стендових досліджень роботи автомобільного дизельного двигуна. Наукові та практично значимі факти аргументовано та інтерпретовано на основі сучасних уявлень у відповідних областях. А тому ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій є високим.

Роботу виконано у відповідності до тематики науково-дослідних робіт відділу каталітичного синтезу ІБОНХ ім. В.П.Кухаря НАН України.

**Наукова новизна дисертаційної роботи** полягає перш за все в оригінальності запропонованого підходу до одержання осушеної бутилату калію як каталізатора процесу із гідроксиду калію та бутанолу з використанням гетерогенної азеотропної перегонки з бутанолом, а також в оригінальній інтерпретації спостережених особливостей перебігу лужного бутанолізу за участі такого каталізатора.

До нових фактів, одержаних дисертантом уперше, слід віднести також наступне:

- вперше проведено лужну переестерифікацію рослинних олій н-бутанолом на осушенному бутилаті калію за кімнатної температури з виходами вище 90 %, за якої досягалося самовільне розділення шару бутилових естерів та гліцеринового шару;

- показано високу ефективність запропонованого каталізатора в бутанолізі олій у порівнянні з гідроксидом калію та промисловим метилатом калію;

- запропоновано нові уявлення про початкову стадію активації н-бутанолу та утворення алкоксид-іону, а також про шляхи формування гліцерату калію та його роль під час процесу;

- ефективність пропонованого лабораторного способу лужного синтезу естерів підтверджено на переестерифікації штучною сумішшю етилового та бутилового спиртів широкого діапазону концентрацій.

**Практичне значення роботи.** Дисертантом запропоновано новий спосіб одержання каталізатора, що дозволяє синтезувати бутилові естери жирних кислот високої якості на основі природних олій та н-бутанолу, що можуть бути використані в ролі складового компонента дизельних палив з поліпшеними експлуатаційними властивостями, які забезпечують надійну роботу автомобільних дизельних двигунів. Розроблено нормативну документацію у вигляді Технічних умов на бутилові естери жирних кислот – ТУ У 20.1-

03563790-018:2017 «Естери бутилові», а також технологічної карти виробництва бутилових естерів жирних кислот.

**Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях та особистий внесок у них автора.** Результати дослідження узагальнено у вигляді семи статей, із яких 2 опубліковано у виданнях включених до наукометричної бази Scopus, тез 5 доповідей на наукових конференціях різних рівнів, а новизну і корисність одержаних результатів підтверджено 4 патентами України. Здобувачем особисто виконано основну частину експериментальної роботи, обробку й попередній аналіз результатів.

**Загальні дані про структуру роботи.** Повний обсяг дисертаційної роботи С.О. Зубенка становить 227 сторінки друкованого тексту. Робота складається зі вступу, семи розділів основного матеріалу і чотирьох додатків, що включають сумарно 32 таблиці та 64 рисунки. Матеріал узагальнено у висновках. Список літератури нараховує 194 найменування.

**Вступ.** Обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено наукову новизну одержаних результатів та їх практичне значення, наведено дані про апробацію результатів дисертаційної роботи.

**Перший розділ** присвячено аналізу літературних даних щодо відомих способів синтезу бутилових естерів жирних кислот. Розглянуто їх переваги та недоліки. Літературний огляд написано досить повно. У результаті аналізу літератури автором зроблено висновки, які дозволили обрати напрямок проведеного дослідження, сформулювати мету та задачі дисертаційного дослідження.

**Другий розділ** присвячено опису методів синтезу, включаючи схеми лабораторних установок, та методів дослідження, які використовували для вивчення складу і властивостей одержаних естерів.

**У третьому розділі** описано бутаноліз лляної (0,7% вільних жирних кислот) та ріпакової (3% вільних жирних кислот) олій на гідроксиді калію. Встановлено умови проведення процесу з досягненням виходів на рівні 75-85%. Досягнення вищих показників обмежуються присутністю в системі домішок води, до яких реакція є надзвичайно чутливою. В даній серії дослідів, незважаючи на відносно високі виходи, не вдалося досягти розділення продуктів.

**Четвертий розділ** присвячено одержанню нового оригінального катализатора, яким виступає осушений бутилат калію. Розглянуто спосіб його підготовки до бутанолізу, що полягає у відділенні води із суміші гідроксиду калію та н-бутанолу шляхом азеотропної відгонки води.

Застосування нового катализатора сприяло підвищенню виходів та досягненню спонтанного розділення продуктів реакції під дією гравітаційних сил впродовж доби.

Дисертантом здійснено дослідження впливу домішок води та вільних жирних кислот на перебіг процесу бутанолізу.

Детально розглянуто особливості відділення гліцеринового шару в часі. Встановлено оптимальне співвідношення реагентів спирт:олія=4,5, за якого

відділяються найближчі до теоретично розрахованої (10–12 %) кількості гліцерину.

На основі розгляду утворюваних в реакційній системі міцелярних структур трактовано підвищену стійкість продуктів бутанолізу при використання гідроксиду калію. В даному разі, завдяки стабілізації як калієвими милами, так і неповністю конвертованими моно(ди)гліцеридами, формуються високостабільні мікроемульсії, які не руйнуються при тривалому зберіганні та при центрифугуванні, що свідчить про колоїдний ступінь їх дисперсності (розмір дисперсної фази від 1 до 100 нм). Спільною стабілізуючою дією мил та гліцеридів пояснюється також утворення стійких емульсій продуктів переестерифікації олії зі значними вмістами вільних жирних кислот на бутилаті калію.

У п'ятому розділі викладено результати проведених кінетичних досліджень. Дисертантом здійснено порівняння трьох каталізаторів: гідроксиду калію, метилату та бутилату калію. Побудовано відповідні кінетичні криві, одержані при 20 та 40°C. Встановлено порядок реакції та розраховано константи швидкості реакції бутанолізу.

Запропоновано схему хімічних перетворень, що реалізуються при лужній бутанольній переестерифікації природних олій, згідно з якою механізм перебігу бутанолізу принципово відрізняється від механізму метанолізу стадією утворення алcoxид-іону, який в силу низької полярності бутанолу не може утворитися в значних кількостях шляхом безпосередньої дисоціації бутилату калію на іони. Сформульовано нові уявлення про стадії формування алcoxид-іона при бутанолізі.

Метою досліджень, проведених у шостому розділі, було одержання суміші моноалкілестерів жирних кислот у результаті переестерифікації рослинної олії етанольно-бутанольною сумішшю, що моделює спиртові продукти ферментативного синтезу АБЕ (ацетон-бутанол-етанол).

Проведено переестерифікацію ріпакової та рижієвої олій сумішшю етилового та бутилового спиртів. Показано, що застосування бутилату калію як каталізатора сумісної переестерифікації дозволяє досягти самовільного розшарування продуктів синтезу з утворенням різних за складом гліцеринових шарів та забезпечує високі виходи естерів жирних кислот.

Реалізовано двофакторний експеримент з переестерифікації ріпакової олії за композиційним планом Бокса-Уілсона. За його результатами побудовано ряд математичних моделей, що адекватно описують вплив співвідношення реагентів на перебіг процесу.

У сьомому розділі проведено порівняння властивостей метилових, етилових та бутилових естерів жирних кислот.

Відомими недоліками біодизельного палива є погані низькотемпературні властивості та низька тривалість зберігання із-за нестабільності палива. Дисертантом встановлено, що бутилові естери суттєво переважають метилові та етилові за низькотемпературними властивостями. Для підвищення стабільності естерів запропоновано використання 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу в ролі протиокисної присадки.

Одержано ряд сумішей бутилових та етилових естерів соняшникової олії з нафтовим дизельним паливом, які було досліджено у роботі автомобільного дизельного двигуна VW 1,9TDI ALH в Інституті проблем машинобудування ім. А.М.Підгорного. Було оцінено ефективну потужність двигуна, крутний момент та ККД двигуна на обох видах палива у порівнянні з чистим нафтовим паливом. Знайдено незначне падіння у 2-4% даних показників. Тоді як аналіз складу вихлопних газів продемонстрував переваги обох видів етерових палив перед нафтовим дизпаливом за меншим вмістом  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$ , оксидів азоту та незгорілих фрагментів.

При розгляді роботи виникає ряд зауважень:

1. В Огляді літератури наведено багато прикладів використання кислотних гомогенних каталізаторів переестерифікації тригліцеридів. Але виходячи з назви дисертаційної роботи про лужний синтез БЕЖК, доцільно було б навести приклади використання гетерогенних лужних каталізаторів для цієї реакції.

2. В Розділі 4:

- (стор. 80) іде посилання на рис. 2.1, підрозділ 2.3.2, але такий рисунок знаходиться в іншому підрозділі;
- (стор. 80) іде посилання на табл. 2.4, але таких даних в цій таблиці немає;
- (стор. 81) іде посилання на табл. 3.4, але в дисертаційній роботі таблиці з таким номером не існує;
- (стор. 104) посилання йде на рис. 4.21, коли ж ці дані наведено на рис. 4.22.
- (стор. 115) наведено дані проведення експерименту для зразка СС-9 з посиланням на табл. 4.3. Але в цій таблиці такого зразка не існує.

3. Для видалення води з ріпакової олії Здобувач використовував 2 методи: осушення за допомогою безводного  $\text{K}_2\text{CO}_3$  та перегонку. І надалі обидва зразки порівнювали між собою. Але скільки видалися водної фази при використанні  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , та взагалі видалилась вона чи ні, не показано.

4. Не зрозуміло, для чого в дисертаційній роботі наведено підрозділ 7.3. Результати власних досліджень Здобувача, як це записано в «Вимогах до оформлення дисертацій та авторефератів» цей підрозділ не містить і складається всього з двох речень.

5. Підрозділ 7.4 знову починається з літературного огляду (2 сторінки).

Викладені зауваження не суттєво впливають на високу оцінку дисертаційної роботи, яка є новим завершеним дослідженням, виконаним на належному науковому рівні та з результатами, що мають несумнівну практичну цінність. Одержані результати цілком відповідають сформульованій меті та поставленим задачам.

Автореферат і опубліковані роботи цілком адекватно передають зміст дисертаційної роботи.

Таким чином, за актуальністю, науковим рівнем, практичним значенням, ступенем обґрунтованості висновків і рекомендацій дисертаційна робота Зубенка С.О. "Лужний синтез, фізико-хімічні та експлуатаційні властивості бутилових естерів жирних кислот на основі тригліцеридів олій" повністю

відповідає вимогам до кандидатських дисертацій пп. 11, 12, 13 Положення “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 423 від 24.07.2013 р. № 567, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.13 – нафтохімія та вуглемістична хімія.

Офіційний опонент

Старший науковий співробітник

відділу гетерогенного кислотно-основного каталізу

Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України,

кандидат хімічних наук

08.10.19

С.В. Прудіус

Підпис Прудіус С.В. засвідчує:

т.в.о. вченого секретаря Інституту сорбції

та проблем ендоекології НАН України  
кандидат хімічних наук

С.І. Левицька

