

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу С.О. Зубенка
„Лужний синтез, фізико-хімічні та експлуатаційні властивості бутилових
естерів жирних кислот на основі тригліцеридів олій”,
подану до захисту на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук
зі спеціальності 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія

Актуальність теми дисертації

На фоні останніх світових тенденцій значного прискорення росту енергоспоживання та зростання видобутку всіх основних викопних видів палива: нафти, газу, вугілля (British Petroleum review of world energy, 2018), не втрачає актуальності питання виробництва та застосування альтернативних моторних біопалив - біоетанолу та біодизелю. Об'єми їх світового виробництва за минулий рік продемонстрували найбільший починаючи з 2010 р. приріст (блізько 10 %). Зокрема, виробництва біодизельного палива досягло свого історичного максимуму у 34,9 млн. тонн нафтового еквіваленту. При цьому, незважаючи на задекларовану поступову відмову від автомобільних дизельних двигунів та від використання харчової сировини в паливних цілях, приріст виробництва біодизельного палива зберігається в тому числі і в країнах, що є традиційними європейських «біодизельними» лідерами (Франція, Німеччина, Нідерланди).

Бутилові естери жирних кислот, поруч з традиційними метиловими, є перспективними в ролі біодизельного палива. При цьому бутанол-1, який застосовується для їх виробництва, на відміну від метилового спирту, є безпечнішим реагентом та може бути одержаний шляхом ферментативного збордування різноманітної цукровмісної сировини рослинного походження.

Бутилові естери вже зараз мають широке використання у багатьох галузях промисловості. Так низькотоксичний бутилолеат замінив метилові естери (добавка Е911) в харчовій галузі та в косметології. Він знаходить практичне використання і у легкій промисловості (зволожувач для тканин та шкір). Бутилові естери входять до складу технічних рідин для автотранспорту, основи моторних олив та мастик, пластифікаторів, можуть бути додатками або сировиною для одержання низки цінних продуктів – емульгаторів, поверхнево-активних речовин, присадок до паливо-мастильних матеріалів, лаків, ґрунтовок, фарб тощо.

Тому розробка одностадійного способу низькотемпературного лужного синтезу бутилових естерів жирних кислот є важливим та актуальним завданням.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій

Сформульовані в роботі наукові положення, висновки і рекомендації є цілком обґрунтованими, оскільки являють собою узагальнення вельми обширного експериментального матеріалу, одержаного з використанням набору таких сучасних експериментальних методів як кінетичний метод з хроматографічним контролем продуктів реакції, метод ІЧ-спектроскопії, калориметрія, кислотно-основне титрування, моторний метод визначення цетанового числа, стендові дослідження роботи дизельного двигуна. Наукові та практично значущі факти аргументовано та інтерпретовано на основі сучасних уявлень. Отже, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації є високим.

Наукова новизна дисертаційної роботи

Дисертантом запропоновано оригінальний спосіб одержання осушеного бутилату калію без використання взаємодії металічного калію зі спиртом. Лужний безводний каталізатор одержано на основі дешевих реагентів - гідроксиду калію та бутанолу із застосуванням азеотропної перегонки із бутанолом.

Запропонований каталізатор дозволив провести лужну переестерифікацію тригліциридів бутиловим спиртом за кімнатної температури з одержанням високих виходів естерів, що супроводжувалася одночасним розділенням продуктів на два шари - естеровий та гліцериновий.

Порівняльні кінетичні дослідження процесу бутанолізу олій на гідроксиді, метилаті та бутилаті калію за 20 та 40 °C показали високі початкові швидкості реалізації процесу на перших хвилинах реакції, які далі суттєво падали. Рівноважний вихід естерів на гідроксиді калію в ролі каталізатора є нижчим внаслідок відсутності відділення гліцерину в окрему фазу. На бутилаті ж калію гліцериновий шар, складаючись із суміші гліцерину з гліцератом калію, відділяється в окрему фазу вже з самого початку реакції, сприяючи зміщенню рівноваги в бік утворення продуктів.

Розглянуто міцелярні структури, що формуються у реакційній системі при лужній переестерифікації бутанолом та сформульовано підходи до трактування їх підвищеної стабільності. Так присутністю стабілізаторів двох типів (калієвих мил жирних кислот та моно(ди)гліциридів) пояснено високу стабільність зворотних мікроемульсій з колоїдним ступенем дисперсності, що утворюються за присутності у системі води. У зневодненій системі виключається утворення калієвих мил, тому формуються схильні до агрегації макроемульсії, що сприяє самочинному розділенню продуктів.

В роботі також зроблено спробу розглянути механізми хімічних перетворень, що реалізуються під час бутанольної переестерифікації природних олій із використанням бутилату калію в ролі каталізатора.

Запропоновано нові уявлення про стадії виникнення алкоксид-йона при бутанолізі та шляхи утворення гліцерату калію.

Запропонований спосіб лужної переестерифікації олій реалізовано при одержанні суміші етилових та бутилових естерів ріпакової олії. При цьому проведено двофакторний експеримент за композиційним планом Бокса-Уілсона та синтезовано продукти із високими виходами естерів та самочинним розшаруванням продуктів синтезу. Побудовано адекватні математичні моделі впливу сумарного молярного співвідношення етанолу та бутанолу до олії та співвідношення бутанолу до етанолу у суміші спиртів на вихід алкілестерів, розшарування продуктів та склад продуктів.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено одностадійний метод одержання бутилових естерів лужною переестерифікацією олій бутанолом. Установлено можливість реалізації процесу з високими виходами за низьких температур та на твердих тригліцеридах.

Досліджені властивості синтезованих бутилових естерів засвідчують можливість їх використання в ролі компоненти біодизельного палива.

На основі синтезованих бутилових естерів жирних кислот у рамках дисертаційної роботи Бодачівського Ю.С. одержано мультифункціональні додатки до мастильних матеріалів.

Оригінальність та новизну розробки захищено низкою патентів України. Розроблено технічні умови на бутилові етери жирних кислот – ТУ У 20.1-03563790-018:2017 «Етери бутилові», а також технологічну карту виробництва бутилових естерів жирних кислот для одержання продуктів згідно з ТУ.

Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях і особистий внесок у них автора

За матеріалами дисертації опубліковано 16 робіт: 7 статей у фахових наукових виданнях, з яких 2 у виданнях включених до наукометричної бази Scopus, тези 5 доповідей на конференціях, 4 патенти України. Робота пройшла апробацію на низці спеціалізованих наукових форумів. Дисертантом особисто виконано основну частину експериментальної роботи, обробку та попередній аналіз результатів. Публікації з належною повнотою передають зміст дисертації. Особистий внесок дисертанта у виконану роботу є вирішальним.

Загальні дані про структуру роботи

Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків і списку використаних літературних джерел із 194 найменувань. Робота викладена на 227 с. Вона вміщує 32 таблиці, 64 рисунки та 4 додатки.

У вступі передано суть дисертації: обґрунтовано її актуальність, сформульовано мету і задачі дослідження, показано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, показано зв'язок дисертаційної роботи з плановою тематикою ІБОНХ ім. В.П.Кухаря НАН України.

Перший розділ – це критичний огляд літератури, в якому стисло розглянуто методи одержання бутилових естерів жирних кислот як на основі жирних кислот, так і тригліцеридів олій з використанням як кислотного, так і лужного каталізу. Приведено механізм метанолізу тригліцеридів. Обґрунтовано мету та завдання дослідження, намічено шляхи їх розв'язання.

У другому розділі коротко описано використані в роботі експериментальні синтетичні методи отримання як каталізатора, так і естерів жирних кислот, приведено схеми відповідних лабораторних установок, викладено методики аналізу естерів жирних кислот, методики дослідження одержаних речовин фізико-хімічними та стандартизованими методами.

Третій розділ присвячено попереднім дослідженням процесу переестерифікації тригліцеридів на гідроксиді калію з метою встановлення технологічно прийнятних умов проведення процесу з досягненням максимально високих показників виходів та причин відсутності самовільного розділення продуктів. Як сировину при цьому було використано лляну олію з низьким вмістом вільних жирних кислот (ЖК) 0,7 % та ріпакову олію зі вмістом ЖК 3,1 %.

Було встановлено умови перебігу процесу з виходами бутилових естерів 75-85 %. Знайдено можливість проведення нейтралізації вільних ЖК у кількості до 6 % мас. зі збереженням виходів естерів до 75 %.

З'ясовано, що основною причиною низьких виходів бутилових естерів та відсутності розділення продуктів під час лужної переестерифікації олій бутанолом є надзвичайно висока чутливість процесу до наявності слідів води. Остання привноситься в систему з каталізатором, а також може утворюватися в результаті взаємодії гідроксиду з бутанолом та вільними жирними кислотами. Вплив води не вдається нівелювати варіюванням технологічними параметрами.

В четвертому розділі описано особливості одержання нового безводного каталізатора – осушеноого бутилату калію (КОВи). КОВи синтезовано на основі бутанолу та гідроксиду калію з використанням властивості бутилового спирту утворювати азеотропну суміш із водою. Відгонку такої азеотропної суміші проводили на установці з насадкою Діна-Старка, що дозволяло відділити воду.

Використання КОВи дозволило суттєво збільшити виходи бутилових естерів БЕЖК (до 90 %) та досягти самовільного розділення естерового та гліцеринового шарів.

Було проведено систематичне дослідження впливу слідів води (0,1-0,5 %) та підтверджено негативний вплив останньої. Встановлено, що вже 0,25 % вміст води сприяє суттєвому погіршенню процесу розділення продуктів реакції.

Встановлено, що процес розшарування на КОВи має низку особливостей, які полягають в утворенні в'язкого, густого первинного гліцеринового шару

починаючи вже з перших хвилин реакції. У процесі подальшого відстоювання утворюється додатковий вторинний гліцериновий шар.

Знайдено, що використовуючи додаткову кількість катализатора можна практично без втрат виходів нейтралізувати до 3 % мас. вільних жирних кислот, досягаючи при цьому розділення продуктів. Збільшення вмісту вільних жирних кислот у сировині суттєво погіршує відділення гліцерину.

Проведено спектральні дослідження очищених та неочищених бутилових естерів жирних кислот з використанням методу ІЧ-спектроскопії.

П'ятий розділ присвячено порівняльним дослідженням ефективності різних катализаторів (неосушеної КОН, осушеної бутилату калію, метилату калію) у переестерифікації олій бутанолом та роздумам про механізм реакції бутанолізу. Одержано кінетичні криві перебігу бутанолізу соняшникової олії на всіх трьох катализаторах при 20 та 40 °С. Визначено, що процес лужної переестерифікації бутанолом може відповідати рівнянню третього порядку. Ефективні константи швидкості та початкові швидкості реакції за обох температур втричі вищі для КОН порівняно з КОМе. У випадку ж використання КОН вони більші до КОМе.

Проведено ІЧ-спектральні дослідження використаних розчинів лужних катализаторів та утворюваного гліцеринового шару. Знайдено, що при бутанолізі утворюється гліцериновий шар спрощеного складу, основними компонентами якого є гліцерин та гліцерат калію. Розглянуто шляхи утворення останнього. Запропоновано механізм активації молекули бутанолу та подальших перетворень за використання бутилату калію в ролі катализатора переестерифікації тригліцеридів.

У шостому розділі реалізовано сумісний (одночасний) синтез суміші етилових та бутилових естерів за розробленою методикою на безводному бутилаті калію. Здійснено двофакторний експеримент із переестерифікації ріпакової олії сумішшю двох спиртів за композиційним планом Бокса-Уілсона. За незалежні змінні було обрано сумарне молярне співвідношення спиртів до олії та молярне співвідношення бутанолу до етанолу в суміші спиртів. Решта технологічних параметрів процесу були однаковими у всіх синтезах: температура – 20 °С, кількість лужного катализатора – 1,05 % у перерахунку на КОН, тривалість синтезу – 10 хв. Побудовано адекватні математичні моделі впливу незалежних змінних на вихід алкілестерів, розшарування продуктів, залишковий вміст калію в етеровому шарі, а також на концентрацію естерів і залишкового спирту в етеровому шарі та молярне співвідношення бутилових естерів до етилових у продуктах.

Сьомий розділ зосереджено на порівнянні фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей бутилових, етилових та метилових естерів жирних кислот. Встановлено, що бутилові естери відповідають практично всім

вимогам стандартів на метилові та етилові естери (за винятком в'язкості), але при цьому мають значно кращі низькотемпературні властивості.

Оцінено температури застигання перелічених естерів та вплив на них двох присадок депресорного типу (триолеату та тристеарату триетаноламіну).

Здійснено перевірку протиокисної дії 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу на стабільність бутилових та етилових естерів жирних кислот. Встановлено, що застосування цієї присадки дозволяє ефективно блокувати окиснення молекул із трьома ненасиченими зв'язками, що дає можливість застосовувати її у біопаливних сумішах зі вмістом естерів ліноленової кислоти до 45 %.

Проведено порівняльні стендові випробування автомобільного дизельного двигуна VW 1,9TDI ALH на сумішевих паливах на основі бутилових та етилових естерів жирних кислот нерафінованої соняшникової олії. Встановлено, що обидва види сумішевих палив є близькими за потужнісними характеристиками. Вони несуттєво поступаються мінеральному нафтovому паливу за енергетичними показниками (падіння потужності та крутного моменту на 2-3 % відн.) та переважають його за екологічними характеристиками вихлопних газів (нижчі вмісті оксидів вуглецю та азоту та незгорілих фрагментів).

Достовірність отриманих результатів та зроблених висновків не викликає сумніву. Однак, як і будь-яка цікава робота, яка присвячена дослідженню нових хімічних процесів та розробці ефективних каталізаторів, дисертаційна робота С.О. Зубенка викликає низку **питань та зауважень:**

1. В тексті дисертації було б доцільним приділити певний підрозділ порівняльному аналізу переетерифікації олії на різних кислотних та основних каталізаторах, висвітлити особливості механізму перебігу процесу на них та обговорити переваги та недоліки їх використання. Такий аналіз дозволив би обґрунтовано висвітлити особливості каталізу саме бутилатом калію.
2. Викладене на с.89 дисертаційної роботи свідчить про утворення додаткового шару, що містить гліцерин. Не зрозуміло, чому автор просто не збільшив час відстоювання з метою відбору лише одного шару, а при подальшій оптимізації методики не оптимізував такий важливий параметр.
3. В розділі 5.2 автор фактично обрав певну кінетичну модель і оцінив ефективні кінетичні параметри в рамках такої моделі. Варто було б провести більш повні кінетичні дослідження, а саме, визначити порядок реакції на підставі концентраційних залежностей швидкості реакції, а енергію активації визначити на підставі досліджень не по двох точкам в інтервалі температур 20 – 40 °C, а в більш широкому інтервалі температур. Також слід зазначити, що наведені в Табл. 5.1

значення енергій активації 30 кДж/моль не узгоджуються з висновком автора на с. 117 про те, що зменшення температури з 20 °C до – 20 °C мало впливає на вихід цільового продукту.

4. Автору слід було б більше уваги приділити аналізу знайденого ним факту про зменшення інтенсивності валентних коливань OH зв'язків зі збільшенням концентрації бутилату калію в системі. Наприклад, варто було б розглянути можливість того, що коливання за 3300 см⁻¹ обумовлені наявністю слідів води в системі.
5. Результати вимірювання CO₂, CO, NO та CH у викидних газах роботи дизельного двигуна, які наведено на Рис.7.9, потребують більш детального обговорення. Наведені данні свідчать про те, що зі збільшенням вмісту біокомпонентів в паливі зменшується сумарний вихід вуглецьвмісних продуктів. У випадку, якщо було фіксовано витрату палива, такий результат є очевидним та не потребує експериментальних досліджень. У випадку, якщо було фіксовано потужність, стає незрозумілим яким чином за однакової потужності витрачається менша кількість вуглецю сполук, які присутні у паливі. Також слід зазначити, що в розділі 2.10 було б доцільним більш детально викласти наведені методики та навести методики визначення CO₂, CO, NO та CH.
6. Робота не позбавлена термінологічних та методологічних недоліків. На мою думку невдалим є використання терміну «стабільність реакційної системи» який фактично використовується для обговорення утворення високостабільних мікроемульсій. Також в роботі використовуються терміни «вихід продукту», «ефективний вихід», «оціночний повний вихід». Варто було б чітко визначити такі терміни та пояснити навіщо їх введено. Автору також слід було б критично поставитись до визначення похиби наведених результатів.
7. Викладене в роботі було б варто скоротити, оскільки робота має великий об'єм, включає 7 розділів та 4 додатки. З іншого боку, підрозділи викладеного інколи дуже дрібні (до 1 сторінки). Також слід зазначити, що певну частину викладеного в Розділі 7 варто було б викласти в Розділі «Огляд Літератури».

Висновок. Зроблені зауваження не впливають на високу оцінку проаналізованої дисертаційної роботи в цілому, яку можна розглядати як непросте, завершене багатопланове оригінальне дослідження, виконане на високому науковому рівні з важливим практичним значенням. Одержані результати відповідають сформульованій меті та поставленим задачам.

Автореферат і опубліковані роботи з належною повнотою передають зміст дисертаційної роботи.

Таким чином, за своєю актуальністю, науковим рівнем, практичною значущістю, достовірністю експериментальних результатів і ступенем обґрунтованості висновків і рекомендацій дисертаційна робота Зубенка Степана Олександровича **"Лужний синтез, фізико-хімічні та експлуатаційні властивості бутилових естерів жирних кислот на основі тригліцидів 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 вуглеміні.

член-кореспондент НАН України
 завідувач відділом каталітичних синтезів
 на основі одновуглецевих молекул
 Інституту фізичної хімії
 імені Л. В. Писаржевського НАН України
 доктор хімічних наук, професор



П. Е. Стрижак

09 жовтня 2019 р.

