

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу О. С. Федоришина
**„Вуглецьвмісні кислотні каталізатори для переестерифікації рослинних олій
етанолом”,**

подану до захисту на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук
зі спеціальності 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія

Актуальність теми дисертації

Завдання модифікування рослинних і тваринних жирів та їх сумішей для одержання продуктів із заданими властивостями є важливим, з урахуванням постійно зростаючих потреб хімічної, харчової та фармацевтичної промисловості. Найбільш вживаними каталізаторами для проведення процесу переестерифікації є алкоголяти лужних металів. Однак, для успішного проведення процесу переестерифікації необхідним є майже повне видалення вологи з сировини, а також існують перепони для використання сировини з високим значенням кислотного числа. Завдання по реалізації процесу за участю азеотропної суміші етилового спирту з водою із застосуванням гомогенних лужних каталізаторів є майже неможливим. В той же час, застосування каталізаторів кислотного типу, через відмінний механізм переестерифікації, дозволяє проводити процес із застосуванням сировини зі значним вмістом вологи та вільних жирних кислот. Незважаючи на значні переваги використання гомогенних каталізаторів, є ряд недоліків. Передусім, у випадку кислотних каталізаторів вимагає вирішення проблема корозії обладнання.

З огляду на це, останні декілька десятиріч проводиться активний пошук ефективних твердофазних каталізаторів та залученням до процесів переестерифікації біовідновлюваного етанолу у вигляді спирто-водного азеотропу. На даний момент в цьому напрямі було досліджено значну кількість твердих кислот і основ. Головним недоліком існуючих гетерогенних процесів переестерифікації олій є висока температура (200 - 250 °C) реакції, що робить неможливим використання в якості твердофазних кислотних каталізаторів, наприклад, іонообмінних смол.

Важливе місце серед можливих твердофазних каталізаторів переестерифікації рослинних олій займають вуглецьвмісні матеріали, що відрізняються розвинутою поруватою структурою, термічною стійкістю та відносною легкістю модифікування. Такі матеріали, одержані з сировини різної природи, модифіковані сульфатною кислотою, були раніше успішно випробувані в реакціях гідролізу, етерифікації та переестерифікації, фосфорвмісні зразки досліджувались набагато менше.

Таким чином, розробка нових твердофазних кислотних каталізаторів переестерифікації олій на основі природної та синтетичної сировини, які

будуть ефективними при відносно низьких температурах є актуальним завданням.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій

Сформульовані в роботі наукові положення і висновки є цілком обґрунтованими, оскільки являють собою узагальнення обширного експериментального матеріалу, одержаного з використанням набору таких сучасних експериментальних методів як рідинна хроматографія, рН-потенціометричне титрування, низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту, рентгенофлуоресцентний аналіз, ЯМР спектроскопія на ядрах ^{13}C та віскозиметрія одержаних продуктів. Наукові та практично значущі факти аргументовано та інтерпретовано на основі сучасних уявлень. Отже, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації знаходиться на належному рівні.

Наукова новизна дисертаційної роботи

Дисертантом представлено ряд синтезованих вуглецьвмісних матеріалів на основі природної (абрикосова кісточка, шкаралупа кокосового горіху, березова деревина) та синтетичної (фенолформальдегідної, стиролдивінілбензолної та вінілпіридинової смол) сировини з різними кислотними групами, визначено їх основні структурно-сорбційні характеристики та кислотні властивості, в залежності від природи вихідного матеріалу та умов синтезу.

Визначено каталітичну активність одержаних вуглецьвмісних матеріалів в естерифікації оцтової кислоти бутанолом, гідролізі етилацетату та переестерифікації ріпакової олії етанолом. Встановлено, що сульфоване та фосфатоване вугілля є більш активним в досліджених реакціях, ніж його окиснені модифікації. Каталітична активність матеріалів на основі природної сировини в реакціях гідролізу та естерифікації значно залежить від їх кислотності, на відміну від синтетичних матеріалів, для яких важливу роль відіграє також площа питомої поверхні матеріалів.

Виявлено, що вуглецьвмісні матеріали, одержані модифікуванням фосфатною кислотою, мають більшу хімічну стійкість протягом декількох циклів використання, у порівнянні з сульфованими зразками, незалежно від природи вихідної сировини.

Практичне значення одержаних результатів.

Встановлено можливість практичного застосування одержаних вуглецьвмісних фосфатованих каталізаторів на основі синтетичного хлорметильованого співполімера стиролу та дивінілбензолу в реакціях гідролізу, естерифікації та етанолізу ріпакової олії, як найбільш активних при відносно низькій температурі (140 - 160 °C). По результатам проведених досліджень, була запропонована установка для переестерифікації олій і жирів біологічного походження спиртами при температурі до 130 °C з використанням ефективного та хімічно стійкого твердофазного каталізатора на основі кілець Рашига, поверхня якого модифікована фосфатними групами.

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

За матеріалами дисертації опубліковано 14 публікацій, серед яких 7 статей у фахових наукових виданнях (з них 2 статті входять до міжнародних наукометричних баз) та тези 5-и доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях, 2 патенти на винахід. Робота пройшла апробацію на низці спеціалізованих наукових форумів. Дисертантом особисто виконано основну частину експериментальної роботи, обробку, аналіз та узагальнення одержаних 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, п'яти розділів, висновків і списку використаних літературних джерел з 149 посилань. Робота викладена на 129 сторінок машинописного тексту, містить 15 таблиць та 33 рисунки.

У вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету та визначено задачі дослідження, вказано об'єкт і предмет дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості щодо публікацій, в яких висвітлено основні результати дисертаційної роботи та особистий внесок здобувача, показано зв'язок дисертаційної роботи з плановою тематикою Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України.

Перший розділ – це критичний огляд літератури, в якому стисло розглянуто гомогенну і гетерогенну переестерифікацію тригліцеридів жирних кислот рослинного і тваринного походження спиртами. Проаналізовано та узагальнено літературні дані щодо механізмів гетерогенного та гомогенного кислотного каталізу цих реакцій. Показано перспективність застосування модифікованих вуглецьвмісних матеріалів в якості ефективних каталізаторів реакцій естерифікації та переестерифікації.

У другому розділі подано відомості про матеріали та хімічні речовини, які застосовувались при виконанні роботи. Наведено методики одержання каталізаторів і вивчення їх властивостей. Описано методи аналізу продуктів реакцій.

Третій розділ присвячено синтезу твердофазних вуглецьвмісних каталізаторів, вивченню їх поруватої структури, вмісту гетероатомів та кислотності одержаних зразків.

Методика синтезу каталізаторів полягала у обробці вихідної сировини сульфатною кислотою, карбонізації та активуванню. Подальше окиснення одержаного активованого вугілля дозволило одержати окиснені форми вуглецьвмісних матеріалів.

Модифікування одержаних активованих зразків проводили за кількома напрямками. З метою синтезу сульфованих зразків вуглецьвмісний матеріал обробляли концентрованою сульфатною кислотою за температури 180 °С

протягом 2 год. Для одержання фосфорвмісних зразків вихідний карбоніат обробляли фосфатною кислотою до коефіцієнта просочення 0,9-1,2, висушували на повітрі і потім нагрівали в атмосфері аргону або вологого повітря протягом 0,5 год за температури 400-700 °С. Після термообробки зразки охолоджували у відповідній атмосфері до кімнатної температури, потім ретельно відмивали гарячою дистильованою водою до нейтрального рН промивних вод і висушували при температурі 100-110 °С. Загалом було синтезовано та досліджено близько 250 зразків.

Практично всі піролізовані матеріали добре сульфувались концентрованою сульфатною кислотою. Обмінна ємність по іонах натрію одержаних зразків (СОЄ, ммоль/г), що характеризує вміст поверхневих кислотних груп після досягнення рівноважного значення рН = 10, змінювалася від 1,2 до 5,8, в залежності від природи вихідного матеріалу, температури його попередньої карбонізації та режиму сульфування.

Дослідження морфології синтезованих матеріалів виявили, що в залежності від природи вихідної сировини та деяких умов одержання (наприклад, стадії карбонізації) кінцеві вуглецьвмісні каталізатори мали величини питомої поверхні $S_{\text{пит}}$ (метод БЕТ) від 5 до 850 м²/г, загальний об'єм пор складав від 0,05 до 0,30 см³/г. За даними ізотерм адсорбції/десорбції азоту, всі одержані зразки були мікро- та мезопоруватими з радіусами пор $r \sim 1,2-12$ нм. Для зразків, одержаних із синтетичної сировини, характерним є бімодальний розподіл пор. Порувата структура синтетичних фосфорвмісних зразків значно відрізнялась, в залежності від температури, часу і атмосфери прокалювання.

Четвертий розділ присвячено дослідженню каталітичних властивостей одержаних вуглецьвмісних матеріалів: естерифікації бутанолу оцтовою кислотою, гідролізу етилацетату та переестерифікації ріпакової олії азеотропним етиловим спиртом. Перш за все, було виявлено, що існує лінійна залежність виходу продуктів гідролізу та естерифікації від вмісту протонів на поверхні окиснених вуглецьвмісних матеріалах, для окиснення яких використано однаковий окисник.

Встановлено, що модифіковані сульфатною кислотою вуглецьвмісні матеріали, які є високоактивними в модельних реакціях гідролізу та естерифікації, є одночасно і найбільш ефективними у реакції переестерифікації. Встановлено, що залежність виходу продуктів від сорбційної обмінної ємності є лінійною. Також показано, що конверсія ріпакової олії прямопропорційна кислотності зразків каталізаторів.

Виявлено, що сульфовані вуглецьвмісні матеріали, незалежно від природи вихідної сировини, мають меншу гідролітичну стійкість, ніж зразки, що були модифіковані фосфатними групами.

Аналіз ЯМР ¹³С спектрів продуктів переестерифікації ріпакової олії етанолом (рис. 11) демонструє високу селективність каталізатора на основі синтетичної смоли, модифікованої фосфатною кислотою, до етилових естерів жирних кислот.

Сформовані уявлення про механізм взаємодії вуглецьвмісного каталізатора з тригліцерідами олії та обводненим етиловим спиртом. Згідно уявлень, вирішальну роль відіграє гідрофобність поверхні кислотного каталізатора.

Проведена регенерація зразків каталізаторів, яка в свою чергу призводить до одержання каталізаторів з нижчою кислотністю, що призводить до зниження конверсії сировини.

Також, у четвертому розділі наведено результати досліджень фізико-хімічних властивостей продуктів, одержаних при переестерифікації на синтезованих вуглецьвмісних каталізаторах.

У п'ятому розділі описано запропоновану схему установки для безперервного синтезу біопалива в проточно-циркуляційному режимі. Запропоновані зміни для усунення недоліків установки-прототипу.

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 О.С. Федоришина викликає низку **питань та зауважень**:

1. Робота не позбавлена стилістичних, орфографічних та пунктуаційних помилок (зайві пробіли, перенос розмірності на інший рядок, тощо). Шифр УДК обрано не вірно. В роботі зазначається шифр 661.183:661.128, а згідно сучасній класифікації УДК найменше підпорядкування 661.1 (Спеціальні галузі хімічної промисловості). В оглядовій частині дисертаційної роботи на с. 22 в схемі 1 допущена помилка після другої стадії процесу. Схема 5 на с. 37 та схема 6 на с. 38 не є механізмом реакції. Посилання 47 та 55 ідентичні. Застосовуються розмірності л та мл замість стандартних дм^3 та см^3 .
2. В роботі по тексту зазначається термін «вуглілля», без конкретизації яке саме вугілля мається на увазі. Коректно було б вказувати який тип вугілля було взято для одержання зразків каталізаторів.
3. В дисертаційній роботі зазначено, що метою було одержання етилових естерів та чистого гліцерину. Чи був одержаний останній?
4. Зазначена точність зважування на вагах ВЛР-200 0,0005 г, при цьому у методиці визначення пор за водою та бензолом зазначається, що зважували з точністю 0,0002 г, як це можливо?

5. Зменшення кількості оцтової кислоти у реакційній суміші визначали титруванням за допомогою фенол-фталеїну (с. 52 дисертації). Зазначте яке середовище водне чи органічний розчинник було використано, а також концентрацію лугу для титрування.

6. При визначенні за хроматографічним методом (с. 52 дисертації) зазначається, що порівнювали площі піків на хроматограмі вихідних речовин та продуктів реакції. Яким чином забезпечували введення однакової маси зразку та яка похибка вимірювання за даним методом ступеню перетворення сировини?

7. На с. 54 дисертації зазначається, що вміст гліцерину у продуктах визначали за допомогою рефрактометрії водного екстракту. Як оцінювали повноту вилучення гліцерину? Чи робили повторну екстракцію з визначенням вмісту додатково вилученого гліцерину?

8. Ряд питань та зауважень до висновків, наведених у роботі:

- Висновки до розділу 3 (с. 70 дисертації) не можна назвати висновками, вони лише констатують представлений у розділі матеріал. Не показано виявлених залежностей зміни властивостей від способу обробки та сировини.

- Не зроблено висновку чи припущення чому саме з ростом конверсії зростає кислотне число продуктів.

- 5 висновок с. 100 дисертації не є доцільним, оскільки одержання естерів передусім ставило на меті зниження в'язкості продуктів.

- Висновки до 5 розділу не відображають представленого результату.

- В загальних висновках до роботи зазначається, що каталізатор забезпечує вихід етилових естерів до 85% (висновок 3). Яким чином визначали вихід етилових естерів?

9. На Рис. 4.7. (с. 86 дисертації) вказано, що зазначено запропонований механізм реакції. Вкажіть яка саме частина з наведеного механізму привнесена даною дисертаційною роботою.

10. Матеріал представлений у Розділі 4.3 не висвітлює назву розділу, не приведені результати розрахунків селективності, а зазначено лише те, що селективність висока.

11. При розрахунку селективності (результати представлені на с. 96 дисертації) за етиловими естерами жирних кислот була допущена помилка, оскільки за наведеною формулою для розрахунку селективність об'єднує три продукти: естери, моногліцериди та дигліцериди, що не відображає реальну картину селективності за естерами. Реальна селективність має бути нижчою за наведені результати розрахунку.

12. В роботі зазначено, що конверсія тригліцеридів у реакції переестерифікації тригліцеридів етиловим спиртом не залежить від питомої поверхні каталізатора. В такому випадку, може розмір та площа пор взагалі не впливає на процес та не має необхідності створювати порувату структуру каталізатора для даного процесу?

13. Виявлена кількість гліцерину (0,5%) непрямо характеризує вихід естерів на рівні 20-40%. До того ж, при виявленні гліцерину до водяної витяжки вимивається залишковий етиловий спирт, що може пояснювати зменшення в'язкості. Це, в свою чергу спотворює та робить непридатним метод визначення гліцерину за даним методом.

14. Як окиснене вугілля в натрієвій формі с. 102 дисертації пов'язано з роботою? При чому, зазначено процес переестерифікації тригліцеридів тригліцедами, що не ставилось на меті роботи та в задачі роботи. Не зрозуміло навіщо наведено дані в розділі 5.1.

15. Яким чином при роботі установки зазначеної у розділі 5.2 дисертації за температури 140-170 °C забезпечується робота за атмосферного тиску при застосуванні етилового спирту? Чи робили оцінку тиску в системі за температури 170 °C та чи брали це до уваги при розрахунку обладнання? Яким чином відбувається протидія надходженню тригліцеридів до продуктів реакції?

16. У продуктах реакції знаходиться в значній мірі жирні кислоти та естери. Яким чином пропонується відокремлювати ці речовини для одержання біодизельного палива?

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 Федоришина Олександра Сергійовича **„Вуглецьвмісні кислотні каталізатори для переестерифікації рослинних олій етанолом”** 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 вуглехімія.

Науковий співробітник відділу каталітичного синтезу
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії
імені В. П. Кухаря НАН України
кандидат хімічних наук

С. О. Зубенко

17.09.2021