

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертаційну роботу
**Федоришина Олександра Сергійовича «Вуглецьвмісні кислотні
кatalізатори для переестерифікації рослинних олій етанолом»,
подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглемістичні наукові дисципліни**

Загострення проблеми охорони довкілля на фоні зростаючого попиту на паливо та енергію спонукає світову спільноту до ефективного пошуку нових енергетичних технологій, які б забезпечували мінімальний рівень забруднення і одночасно не уповільнювали економічного зростання. Тому почався пошук альтернативних відновлюваних видів отримання енергії. Одним із напрямків у розв'язанні цієї проблеми є використання замість дизельного палива, яке отримується з нафти, біодизель – продукт реакції естерифікації рослинних олій і жирів у спиртовому середовищі, у промисловому виробництві якого найчастіше використовують метанол та гомогенні лужні каталізатори. Ряд недоліків, які мають ці реагенти при практичному використанні, наштовхнув дослідників на пошук альтернативних каталізаторів та можливостей заміни токсичного метанолу на етанол. Тому **актуальність** представленої роботи полягає у розробці нових твердофазних кислотних каталізаторів переестерифікації олій на основі природної та синтетичної сировини, які будуть ефективними при низьких температурах

Метою роботи було дослідження відомих та синтез нових кислотних матеріалів на основі вуглецю та випробуванню їх у реакціях естерифікації бутанолу оцтовою кислотою і гідролізу етилацетату, як тестових реакцій, та переестерифікації ріпакової олії азеотропним етанолом з метою одержання етилових естерів та чистого гліцерину, як цільової реакції. Саме тому, окрім фізико-хімічних властивостей одержаних каталізаторів, були визначені також основні характеристики одержаних продуктів переестерифікації ріпакової олії, як потенційного біопалива.

Дисертаційну роботу виконано згідно з тематичними планами науково-дослідних робіт Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України за темами: “Розробка та тестування оксидних і вуглецьвмісних матеріалів в реакції етанолізу і гліцеролізу ріпакової олії; випробування перспективних каталізаторів на пілотній установці; пошук ефективних каталізаторів трансформації етанолу у диетоксітан; синтез та тестування цеолітних каталізаторів у ETG процесі” (2010р. № держреєстрації 0110U004543), “Оптимізація умов одержання біодизеля і високооктанових вуглеводнів з етанолу на розроблених каталізаторах; модернізація пілотної установки” (2011р. № держреєстрації 0111U003975) та “Розробка та випуск дослідних партій каталізаторів одержання біодизелю; напрацювання та випробування дослідних партій біодизелю” (2012р. № держреєстрації 0112U004089), які

були етапами науково-дослідної роботи проекту “Гетерогенні каталізатори для одержання біодизелю та конверсії біоетанолу у високооктанові компоненти бензинів” цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина” (“Біопалива”); “Фундаментальні засади створення спеціалізованих сорбентів для потреб приладобудування, медицини та захисту довкілля” (2017 р., № держреєстрації 0112U002159)

Загальні дані про структуру роботи. Дисертаційна робота *Федоришина О. С.* складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури (149 посилань). Зміст роботи викладений на 129 сторінках друкованого тексту, що містить 33 рисунка та 15 таблиць. Зміст автореферату відповідає основним положенням дисертації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність, сформульовано мету, задачі та відображені наукову новизну роботи, а також показано практичне значення результатів, зазначено методи дослідження, наведено інформацію про особистий внесок здобувача та апробацію результатів досліджень.

У **першому розділі** подано огляд наукової літератури за темою дисертації. Проаналізовано та узагальнено літературні дані щодо механізмів гомогенної і гетерогенної переестерифікації тригліцеридів жирних кислот рослинного і тваринного походження спиртами.

У **другому розділі** описано матеріали та хімічні речовини, які застосовувались при виконанні роботи; наведено методики одержання каталізаторів і вивчення їх властивостей; описано методи аналізу продуктів реакцій.

У **третьому** наведено схему синтезу твердофазних вуглецьвмісних каталізаторів, дослідження їх поруватої структури, визначено вміст гетероатомів та кислотність одержаних зразків різної природи після модифікування сульфатною та фосфатними кислотами.

Важливою характеристикою синтезованих матеріалів є обмінна ємність по іонах натрію, яка змінювалась в інтервалі від 1.2 до 5.8 ммоль/г, в залежності від природи вихідного матеріалу, температури його попередньої карбонізації та режиму сульфування. Виявлено, що питома поверхня зразків змінювалась в широкому інтервалі від 5 до 850 м²/г, всі одержані зразки були мікро- та мезопоруватими, для зразків, одержаних із синтетичної сировини, характерним є бімодальний розподіл пор.

Дані рентгено-флюоресцентного аналізу зразків, одержаних на основі синтетичної сировини свідчать, що вміст гетероатомів сірки та фосфору у їх складі залежить від природи використаної сировини та режиму термообробки зразків. Важливими є дані щодо кислотних угруповань на поверхні зразків, одержані на основі потенціометричних досліджень. Проаналізовано їх кількість та значення рК_a в залежності від природи сировини та кислоти, використаної для модифікування. Наприклад, для зразку Р-СКС вміст фосфатних груп в модифікованому вугіллі становило 0.27 ммоль/г

(розраховано за даними рентгено-флуоресцентного аналізу), що складає 9.6 % від загального вмісту кислотних груп (СОЕ).

У четвертому розділі представлено дослідження каталітичних властивостей одержаних вуглецьвмісних матеріалів в реакціях етерифікації бутанолу оцовою кислотою, гідролізу етилацетату та переестерифікації ріпакової олії азеотропним етиловим спиртом. Встановлено, що модифіковані сульфатною кислотою вуглецьвмісні матеріали, які є високоактивними в модельних реакціях гідролізу та етерифікації, є одночасно і найбільш ефективними у реакції переестерифікації. Виявлено, що залежність виходу продуктів від сорбційної обмінної ємності (у випадку косточкового сульфованого вугілля) є не тільки лінійною, але і проходить через початок координат, а у випадку сульфованої синтетичної смоли СКС такої залежності не спостерігається, що свідчить про меншу стійкість закріплених на поверхні сульфатних груп. Порівняння гідролітичної стійкості зразків, модифікованих сульфатною та фосфатною кислотами, у переестерифікації ріпакової олії виявило, що сульфовані вуглецьвмісні матеріали, незалежно від природи вихідної сировини, мають меншу гідролітичну стійкість у діапазоні температур 150 - 160 °C, ніж зразки, поверхні яких модифікована фосфатними групами. Важливими для практичного застосування запропонованих каталізаторів є дослідження регенерування їх після проведення реакцій та визначення основних характеристик одержаного біопалива.

У п'ятому розділі описано запропоновану схему установки для безперервного синтезу біопалива в проточно-циркуляційному режимі. Особливістю способу є подача пари спирту протитечією до олії, основним недоліком схеми була неможливість розділення біодизелю від спирту в одному апараті і втрата чистоти рециркуляційного спирту. Саме для цієї установки розроблено спосіб одержання ефективного та хімічно стійкого (до семи циклів без значного зменшення конверсії) каталізатора на основі кілець Рашига, модифікованого фосфатною кислотою. Цей матеріал захищено двома патентами України.

Наукова новизна одержаних результатів. Автором вперше:

- було синтезовано вуглецьвмісні каталізатори на основі природної (абрикосова кісточка, шкаралупа кокосового горіху, березова деревина) та синтетичної (фенолформальдегідної, стиролдивінілбензольної 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 етерифікації оцової 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. Кatalітична 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 грає 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.

Достовірність результатів роботи. Великий за обсягом експериментальний матеріал, наведений у дисертаційній роботі, одержано з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження, а саме: рідинна хроматографія, pH-потенціометричне титрування, низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту, рентгенофлуоресцентний аналіз, ЯМР спектроскопія на ядрах ^{13}C та віскозиметрія. Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій підтверджено їх обговоренням на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях.

Практичне значення одержаних результатів роботи. По результатам проведених досліджень автором була запропонована установка для переестерифікації рослинних олій і жирів біологічного походження спиртами при температурі до 130 °C, а також ефективний та хімічно стійкий твердофазний каталізатор на основі кілець Рашига, поверхня якого модифікована фосфатними групами по розробленій дисертаціоном методиці. За матеріалами роботи отримано 2 патенти на винахід.

До дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:

1. В тексті дисертаційної роботи не вказано, що було взято за міру каталітичної активності.
2. Чим обумовлено вибір вихідної сировини для синтезу каталізаторів?
3. Чому для сульфованих зразків S-КАУ на залежності розподілу кислотних груп від pH_a (рис. 3.6) спостерігається велика кількість поверхневих сильнокислотних угруповань?
4. Як у дослідженнях визначали селективність каталізаторів?
5. Наскільки одержаний продукт етанолізу відповідає прийнятим у світі вимогам до біопалива?
6. Чи впливає використання водного розчину етанолу на утворення побічних продуктів, у порівнянні з безводним метанолом?

Дисертаційна робота та автореферат оформлені належним чином та відповідають вимогам державних стандартів і МОН України. Неточності та деякі невдалі вирази зустрічаються рідко, вони переважно типові для комп'ютерного редактування тексту. Наприклад, є невдалі вирази «призводить» стор. 61, а треба «приводить, чи сприяє»; «реакція... протікала», а треба «реакція... перебігала» стор. 74, 85 та інші. В цілому ж, текст дисертації свідчить про високий теоретичний, експериментальний та науковий рівень автора дисертаційної роботи. Зазначені

зауваження не відіграють принципового значення при загальній позитивній оцінці роботи.

Основні результати та положення дисертаційної роботи Федоришина О.С. з належною повнотою викладені в 14 публікаціях, серед яких 7 статей у фахових наукових виданнях (з них 2 статті входять до міжнародних наукометрических баз) та тези 5-х доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях. За матеріалами роботи отримано 2 патенти на винахід.

Заключна оцінка дисертаційної роботи. На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота «**Вуглецьвмісні кислотні каталізатори для переестерифікації рослинних олій етанолом**» являє собою завершене наукове дослідження, в якому отримано нові науково обґрунтовані експериментальні і теоретичні результати, що в сукупності є суттєвими для створення гетерогенних каталізаторів для реакцій переестерифікації ріпакової олії, естерифікації бутанолу і гідролізу етилацетату.

Дисертаційна робота за актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх практичною цінністю, обґрунтованістю висновків, якістю оформлення повністю відповідає вимогам 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами), внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р., щодо кандидатських докторських дисертацій, а дисертант – *Федоришин Олександр Сергійович* – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія

Офіційний опонент - професор кафедри фізичної хімії
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка МОН України,
доктор хімічних наук, професор



O.B. Іщенко

16 вересня 2021 року

