

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Старчевського Романа Олеговича**
«ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТРИГЛІЦЕРИДІВ У ПРИСУТНОСТІ
ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю: 161 – Хімічні технології та інженерія
16 – Хімічна та біоінженерія

Актуальність теми дисертації.

Розроблення високоефективних каталітичних систем є одним із найважливіших напрямків покращення техніко-економічних показників виробництва. Незважаючи на значну кількість наукових праць, присвячених каталітичним процесам основ технології трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій етанолом та бутан-1-олом у присутності оксидів металів як ефективних каталізаторів, що забезпечують високі технологічні показники процесу, характеризуються простотою відділення з реакційної суміші та можливістю багаторазового використання каталізаторів у реакції трансестерифікації без їх регенерації. Проаналізовано існуючі дослідження в області гомогенного та гетерогенного каталізу реакції трансестерифікації. Встановлено основні недоліки гомогенного каталізу, такі як низька екологічність процесу, проблематичність відділення каталізаторів з продуктів реакції, висока частка витрат на очищення готового продукту і гліцерину в загальній собівартості продукту, а також утворення великої кількості стічних вод. Таким чином проблема створення каталізаторів, що володіють високою активністю та селективністю в указаних процесах залишається не вирішеною.

Виходячи з цього, розроблення нових, селективних та високоактивних гетерогенних каталізаторів процесу трансестерифікації дозволяє досягнути високих показників конверсії тригліцеридів при проведенні процесу в доволі «м'яких» умовах, що є актуальним, комплексним науково-технічним завданням.

При цьому запропоновано ряд активності оксидів різних металів як каталізаторів трансестерифікації рослинних олій етанолом і бутан-1-олом. Автором виявлено, вищу активність в даному процесі оксидів металів порівняно з гідроксидами відповідних металів як каталізаторів. Встановлено оптимальні умови реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом, зокрема визначено, що оптимальний вміст оксидів цинку та феруму (II) в реакційній суміші становить 0,25 мас. % при мольному співвідношенні етанол : тригліцериди – (4,1–5,7) : 1 та бутан-1-ол :

тригліцериди – (15–20) : 1, що забезпечує конверсію 97,8 – 99,1 %, та 94,0 – 100 %, відповідно, у перерахунку на тригліцерид.

Метою роботи є розроблення наукових основ і технології каталітичних процесів і створення основ технології одержання етилових і бутилових естерів ненасичених жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів рослинних та відпрацьованих олив у присутності гетерогенних каталізаторів – оксидів металів.

Робота відповідає науковому напряму кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка”: «Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів» і має відповідний номер державної реєстрації.

Основні результати дисертаційної роботи.

Автором показано, що в присутності найактивніших оксидів металів – ZnO та NiO – за 150 хв реакції досягається конверсія тригліцеридів соняшникової олії майже 99 % у випадку їх етанолізу та повне їх перетворення за 120–150 хв у реакції з бутан-1-олом. Визначено, що оптимальний вміст оксиду металу в реакційній суміші в обох випадках повинен становити 0,25 мас. %, а оптимальний мольний надлишок етанолу до тригліцеридів – (4,1–5,7) : 1 та бутан-1-олу – (15–20) : 1.

В результаті комплексу наукових досліджень, практичних рекомендацій та технічних рішень автором дисертаційної роботи було показано, що вміст води в етанолі до 5 мас. % не призводить до суттєвого зменшення конверсії тригліцеридів, а при трансестерифікації соняшникової олії етанолом з вмістом води 10 мас. % за 150 хв реакції досягається 94,8 % перетворення тригліцеридів, що всього на 4,3 % менше, ніж у випадку використання безводного спирту. Це дозволяє стверджувати про можливість використання в процесі трансестерифікації соняшникової олії етилового спирту, що містить у своєму складі до 5 мас. % води, уникаючи при цьому енергозатратної стадії його осушення.

В результаті проведених дисертантом експериментів дослідження каталітичних систем на прикладі оксидів цинку та стануму (IV) виявлено, що дані оксиди металів є більш ефективними каталізаторами процесу алкоголізу соняшникової олії, ніж гідроксиди відповідних металів. Застосування оксидів цих металів дозволяє досягти на 1,5–4,2 % більшої конверсії тригліцеридів порівняно з гідроксидами цинку та стануму (II) при співвідношенні реагентів – 5,7 : 1 та на 6,6–11,2 % більшої конверсії тригліцеридів при надлишку спирту 3,8 : 1.

Автором встановлено кінетичні закономірності реакції і показано, що в присутності найактивніших оксидів цинку та нікелю (II) конверсія тригліцеридів ріпакової та лляної олії незначно знижується порівняно з використанням соняшникової олії. Проте навіть у цьому випадку досягнуто достатньо високого перетворення тригліцеридів за 150 хв реакції: 96,7 та 93,0 % – для ріпакової олії, і 93,0 та 88,3 % – для лляної, у присутності ZnO та NiO, відповідно.

В дисертаційній роботі Старчевського Романа встановлено, що в процесі трансестерифікації бутан-1-олом у присутності оксидів цинку і нікелю (II) за мольного надлишку бутан-1-олу – (15–20) : 1 досягається конверсія тригліцеридів відпрацьованої соняшникової олії 94,6–98,6 %, що лише на 2–3 % менше, ніж при використанні рафінованої олії. Це свідчить про можливість переробки відпрацьованої сировини її трансестерифікацією бутан-1-олом, та одержання цінних продуктів – бутилових естерів НЖК. Показано можливість багаторазового застосування оксидів цинку та нікелю (II) в реакції трансестерифікації відпрацьованої соняшникової олії бутан-1-олом. Коефіцієнт кореляції між експериментальними даними та теоретично розрахованими з кінетичних рівнянь даними, становить 0,95. Таким чином, розроблена кінетична модель достатньо добре описує процес конденсації в газовій фазі в присутності каталізатора, і може бути використана для технологічного розрахунку.

Автором було встановлено, що запропоновані оксиди металів окрім реакції трансестерифікації каталізують також побічну реакцію естерифікації вільних жирних кислот, наявних в олії. Виявлено, що оксиди цинку та купруму (II) вступають у реакцію з олеїною кислотою, з утворенням олеатів відповідних металів, що обмежує їх використання в процесі трансестерифікації жирової сировини з високим вмістом ВЖК. Визначено кінетичні характеристики процесу естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом в присутності оксидів цинку та нікелю (II).

Додатково в роботі автора було розглянуто технологічні аспекти процесу та розроблено принципові технологічні схеми трансестерифікації рослинних олій спиртами C2 та C4 в присутності оксидів металів як гетерогенних каталізаторів процесу, які можуть бути альтернативою існуючим методам одержання естерів НЖК. Зроблено аналіз техніко-економічних параметрів запропонованої технології трансестерифікації ТГ бутан-1-олом та технологій, описаних в науково-технічній літературі. Проведено розрахунок виробничої собівартості бутилових естерів НЖК, яка після стадії трансестерифікації становить 17,37 грн/кг.

Автором спільно з ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Тисменицький р-н., Івано-Франківська обл.) проведено апробацію результатів експериментальних досліджень процесу трансестерифікації соняшникової олії етиловим спиртом у присутності оксиду цинку. При цьому досягнуто 99,1 % перетворення тригліцеридів та виходу етилових естерів НЖК – 96,9 %.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність.

Під час проведення наукових досліджень автором використані сучасні експериментальні методи: у тому числі метод визначення каталітичних властивостей каталізаторів з наступним хроматографічним аналізом продуктів реакції трансестерифікації; кислотне число (КЧ) реагентів, реакційної суміші та продуктів реакції визначали кислотно-основним титруванням; електропровідність реакційної суміші визначали за допомогою прямої кондуктометрії; вміст спирту в продуктах реакції визначали за допомогою газорідинної хроматографії. Продукти реакцій визначали хроматографічним методом. Рідкі продукти ідентифікували з використанням полум'яно-іонізаційного або мас-спектроскопічного детектора, а газоподібні продукти – детектора по теплопровідності (катарометра).

Сформульовані в дисертації наукові положення, висновки і рекомендації підтверджуються отриманими експериментальними даними, узгоджуються з існуючими теоретичними положеннями і є достовірними. Висновки по роботі мають конкретний характер і дозволяють виявити всі основні наукові досягнення автора.

Новизна отриманих результатів, висновків і рекомендацій та їх практичне значення.

У результаті проведеної роботи автором отримані нові, науково обґрунтовані дані щодо встановлено закономірності процесу та встановлено ряди активності оксидів різних металів як каталізаторів трансестерифікації рослинних олій етанолом та бутан-1-олом. Показано, що в даному процесі оксиди металів є активнішими каталізаторами, ніж гідроксиди відповідних металів.

Вперше встановлено, що оксиди металів окрім трансестерифікації каталізують також реакцію естерифікації вільних жирних кислот, присутніх в рослинній олії.

При цьому встановлено, що оксиди цинку та купруму (II) вступають у реакцію з олеїною кислотою та утворюють олеати відповідних металів, що

обмежує їх використання як каталізаторів трансестерифікації рослинних олій з високим вмістом вільних жирних кислот.

Здійснене дослідження показало, що ультразвук по-різному впливає на технологічні параметри процесу трансестерифікації соняшникової олії (СО) спиртами С2 та С4 залежно від виду каталізатора – оксиду металу, що використовується. В присутності більшості оксидів металів спостерігається зменшення конверсії тригліцеридів під дією ультразвуку, лише в присутності оксиду феруму (II) конверсія тригліцеридів, навпаки, дещо збільшується.

Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами захищено автором спільним патентом України на корисну модель (Пат. №142112, від 12.05.2020р.).

Практичне використання сучасних методів отримання, обробки та інтерпретації наукових даних підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Наявні в опонента зауваження зводяться до наступного:

1. До дисертаційної роботи доцільно було б додати опис того, як ультразвук впливав на будову та реакційну здатність груп на поверхні гетерогенних каталізаторів. Можливо, саме в цьому причина збільшення конверсії тригліцеридів рослинних олій та виходу етерів і естерів вищих карбонових кислот для біодизелю.
2. Виходячи з графіків залежностей конверсії, селективності та виходу продуктів (рис. 3.1.) від вмісту ZnO в реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом, при температурі реакції – 348° К, тривалості процесу – 150 хв, і мольному співвідношенню етанол : ТГ – 5,7 : 1 в розділі №3.1 дисертації, недостатньо пояснено чітко виражений екстремум конверсії тригліцеридів, на 30 хв, при вмісті оксиду цинку в реакційній суміші 0,25 мас. %
3. На рис. 3.8 дисертації наведено залежності конверсії тригліцеридів від часу реакції трансестерифікації, згідно яких при невеликому вмісті води в сировині (до 5 % мас.) зроблено висновок, що вміст води в спиртовій сировині до 5 мас. % практично не впливає на початкову швидкість реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом, але при цьому не проаналізовано вихід переестерифікованих етанолом олив та інших побічних продуктів реакції, в тому числі гліцерину, що виділяється в результаті реакції.

4. В дисертаційній роботі в таблиці 2.11 наведені фізичні властивості оксидів металів, які використовувалися в дослідженнях, але при цьому не приведені дані по дисперсності, розміру частинок і їх питомій поверхні, хоча наведені на рис. 3.2а кінетичні залежності конверсії ТГ соняшникової олії в реакції її трансестерифікації етанолом стверджується той факт, що використання порошкоподібного оксиду купруму (II) порівняно з гранульованим дозволяє значно підвищити конверсію ТГ на всіх часових проміжках реакції.

Незважаючи на зроблені зауваження, в цілому дисертація являє собою завершену роботу, в якій отримані зазначені вище науково обгрунтовані результати, які вирішують важливу наукову і практичну проблему розробки науково-теоретичних основ технології отримання естерів жирних кислот шляхом трансестерифікації тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами з використанням оксидів металів як гетерогенних катализаторів.

Беручи до уваги все вище викладене, вважаю, що рецензована робота Старчевського Романа відповідає вимогам ВАК України, що пред'являються до дисертаційних робіт, поданим на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а її автор заслуговує на присудження відповідного ступеня.

Анотеза ідентично відображає основні положення дисертації, які повністю викладені також у статтях, тезах доповідей на конференціях і в патенті, наведених у списку публікацій в анотезі.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор кафедри
хімії «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника» м. Івано-Франківськ



Курта С.А.

