

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Палюх Зоряни Юріївни «Основи технології алкоголізу тригліцеридів у присутності іонів двовалентних металів», яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Актуальність теми дисертації

Дисертаційна робота присвячена розв'язанню актуальної прикладної задачі – розробки наукових основ технології алкоголізу тригліцеридів рослинних олій аліфатичними спиртами C_2-C_5 з використанням як каталізаторів катіонів двовалентних металів у вигляді солей та іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8. Зважаючи на зростаючу тенденцію одержання ряду цінних хімічних продуктів з відновлюваної сировини, напрямок досліджень, виконаних дисертантом, відповідає сучасним питанням сьогодення. Використання досліджених каталізаторів, таких як катіони двовалентних металів (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}), іммобілізовані на катіоніті, які є нерозчинними у реакційному середовищі, дозволяє забезпечити не лише високі показники процесу одержання моноестерів вищих жирних кислот, але й дозволяє легко відділити каталізатор від продуктів реакції фільтруванням, повторно використовувати його у технологічному процесі та забезпечити кращі екологічні показники виробництва. Тому, саме пошук високоактивних гетерогенних каталізаторів процесу алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_5 на сьогодні є пріоритетним завданням для вдосконалення існуючих технологій.

Високий ступінь актуальності дисертаційної роботи підтверджується тим, що вона відповідає науковому напрямку кафедри технології органічних продуктів «Теоретичні основи створення вискоелективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів» і проводилась в рамках науково-дослідної роботи «Теоретичні основи трансестерифікації в присутності гетерогенних каталізаторів» (№ держресстрації 0116U002845).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій

Представлені у дисертаційній роботі ідеї, рішення та висновки підтверджуються застосуванням різноманітних методик дослідження й аналізу

із залученням для цього сучасних методів досліджень та одержаними результатами експериментів та їх належною інтерпретацією, публікацією основних наукових положень та висновків дисертації у журналах, що входять до наукометричних баз даних, та фахових виданнях, затверджених ДАК, а також їх апробацією на 5 наукових конференціях.

Повнота викладення результатів в опублікованих працях, ідентичність автореферату і основних положень дисертації

Результати дисертаційної роботи викладені у 11 наукових публікаціях; з них – 6 статей у фахових виданнях України (у т. ч. – 3 статті у виданнях України, які внесені до міжнародних наукометричних баз даних) та 5 тез доповідей на наукових конференціях.

Публікації за матеріалами дисертаційної роботи і автореферат дисертації повністю відображають основний зміст дисертації.

Новизна наукових положень і висновків

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає у встановленні впливу катіону металу і аніону солі на процес алкоголізу тригліцеридів етанолом і н-бутанолом, зокрема у підтвердженні висунутої гіпотези про здатність катіону металу утворювати розчинні комплекси із спиртами, гліцерином і частково заміщеними гліцератами, що дозволяє зробити припущення про змішаний тип (гомогенний і гетерогенний) каталізу реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом та н-бутанолом. Дисертантом встановлено, що в процесі каталізу алкоголізу тригліцеридів солями металів утворюються каталітичні комплекси між катіонами металів та моно- і дигліцеридами, які є проміжними продуктами реакції, що сприяє частковому розчиненню солі та суттєвому пришвидшенню реакції алкоголізу тригліцеридів н-бутанолом. Також встановлено, що у присутності іонів металів, іммобілізованих на катіоніті, з видовженням С-ланцюга активність спирту у реакції алкоголізу тригліцеридів зменшується.

Значення результатів роботи для практики

Запропоновано новий ефективний гетерогенний каталізатор алкоголізу – катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів. Встановлено можливість багаторазового застосування вказаного каталізатора у технологічному процесі без втрати його активності. Запропоновано оптимальні технологічні параметри

процесу алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_4 у присутності каталізаторів - катіонів двовалентних металів. Показано, що негативний вплив води на швидкість реакції етанолізу і конверсію тригліцеридів етанолом можна усунути додаванням незначної кількості етилацетату за рахунок покращення розчинності спирту в олії і часткової гомогенізації реакційної суміші.

Структура дисертації та основні одержані результати

Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (п'ять розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (137 найменувань), 2 додатків; містить 38 рисунків і 34 таблиці. Повний обсяг дисертації – 156 сторінок з додатками. Дисертаційна робота оформлена згідно сучасних вимог до кандидатських дисертацій.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету і завдання досліджень, обґрунтовано наукову новизну і практичне значення результатів дослідження.

У **першому** розділі висвітлено сучасний стан науки і технології процесів алкоголізу, охарактеризовано вплив найважливіших чинників на їх технологічні показники, охарактеризовано відомі каталізаторів, визначено основні завдання досліджень.

У **другому** розділі наведено характеристику сировини та допоміжних матеріалів, використаних під час досліджень. Описано методику приготування каталізаторів на основі іонообмінної смоли КУ-2-8. Наведено методики експериментів, аналізів та принципи розрахунків.

У **третьому** розділі наведено результати дослідження впливу виду і кількості каталізатора, співвідношення реагентів, будови спирту на технологічні показники процесу алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_4 у присутності органічних і неорганічних солей двовалентних металів. Показано комплексоутворення катіону-каталізатора з гідроксилвмісними сполуками та його вплив на реакцію алкоголізу. Визначені оптимальні умови процесу і зроблено висновок, що при застосуванні солей є проблема відділення каталізатора від продуктів реакції.

У **четвертому** розділі наведені результати досліджень закономірностей реакції алкоголізу тригліцеридів соняшникової олії нижчими аліфатичними

спиртами C_2-C_5 у присутності гетерогенного каталізатора – сульфокатіоніту КУ-2-8, що містить іммобілізовані катіони Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+} . Встановлено вплив виду катіону, кількості каталізатора, співвідношення реагентів, будови спирту на конверсію тригліцеридів, час реакції, її початкову швидкість та колірність продуктів за йодною шкалою. Оцінено реакційну здатність спиртів та іммобілізованих катіонів металів у реакції алкоголізу тригліцеридів. Зроблено порівняльну оцінку активності солей та іммобілізованих на катіоніті іонів металів.

У п'ятому розділі наведені технологічні особливості процесу алкоголізу тригліцеридів соняшникової та ріпакової олій, використання естеро-альдегідної фракції виробництва спирту етилового ректифікованого як замітника етанолу, впливу олеїнової кислоти на процес алкоголізу тригліцеридів у присутності досліджених каталізаторів, а також розглянуто особливості багаторазового використання катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів. Запропоновані оптимальні умови процесу алкоголізу тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами C_2-C_4 .

Висновки коректно узагальнюють наведені у розділах результати.

Список літератури складається з 137 найменувань літературних джерел, з яких значну частку становлять сучасні публікації.

Додатки до дисертаційної роботи містять акт про виготовлення дослідної партії н-пропілових естерів ненасичених жирних кислот на основі н-пропанолу та соняшникової олії на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Тисменицький р-н, Івано-Франківська обл.) та список опублікованих праць за темою дисертації.

Зауваження та загальна оцінка роботи

1. У пункті 1.3 огляду літератури доречніше було б не лише подати дані джерел літератури стосовно дії каталізаторів, а й співставити і порівняти їх між собою.

2. Незрозуміло чому для досліджень як каталізатори алкоголізу тригліцеридів обирали саме сульфати та ацетати металів. Можливо доречніше було б навести дослідження з ширшим діапазоном солей, зокрема й таких, які б взагалі не розчинялись у реакційному середовищі.

3. Для усіх досліджень використовують спирти C_2-C_5 , які жодним чином не порівнюють з метанолом, який є найпоширенішим реагентом реакції алкоголізу. Коректним було б провести кілька дослідів із спиртом C_1 на найбільш активних каталізаторах для відображення кращої картини експериментів.

4. Чому не здійснювали реакцію на висушеному катіоніті, щоб знівелювати вплив води?

5. Проведені експерименти на основі соняшникової олії не дають змогу зрозуміти наскільки коректно їх можна відтворити для ріпакової та інших відомих олій.

6. В авторефераті нічого не сказано про використання відходів процесу, а саме гліцерину, а також мало уваги приділено напрямкам застосування одержаних продуктів.

Наведені зауваження не впливають на загальне позитивне враження від роботи.

В дисертаційній роботі Палюх З. Ю. одержані нові науково-обґрунтовані результати дослідження процесу алкоголізу тригліцеридів аліфатичними спиртами C_2-C_5 у присутності катіонів двовалентних металів, що є вагомим кроком в розвитку наукових і практичних основ одержання біопалива, пластифікаторів, компонентів полімерних і лакофарбових матеріалів з відновлюваної сировини. Дисертаційна робота виконана на сучасному науковому рівні і є завершеною науково-дослідною працею.

Із врахуванням актуальності теми дисертаційної роботи, наукової новизни та практичного значення одержаних результатів, обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій вважаю, що дисертаційна робота Палюх Зоряни Юріївни «Основи технології алкоголізу тригліцеридів у присутності іонів двовалентних металів» повністю відповідає вимогам, які ставляться до кандидатських дисертацій згідно Постанови КМУ №567 від 24.07.13 «Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», а її автор

Палюх Зоряна Юріївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Завідувач кафедри екології
Інституту хімічних технологій
Східноукраїнського національного
університету ім. В. Даля (м. Рубіжне),
доктор технічних наук, професор



Попов Є.В.

Підпис зав. кафедри екології, д.т.н.,
професора Попов Є.В. завіряю:
заступник директора з навчальної
та наукової роботи ІХТ СХУ ім. В. Даля,
(м. Рубіжне)



Андреев П.Ю.