

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Старчевського Романа Олеговича

“ ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТРИГЛЦЕРИДІВ У ПРИСУТНОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ”,

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

16 – Хімічна та біоінженерія

У зв'язку з обмеженістю природних ресурсів енергоносіїв, головним чином нафти, актуальним стає використання поновлюваних енергоресурсів. В останні роки значна увага приділяється енергоносіям рослинного походження, зокрема продуктів переестерифікації жирних кислот рослинних олій спиртами C1-C4. Наприклад, метилові і етилові ефіри жирних кислот мають значно меншу в'язкість в порівнянні з вихідними оліями та можуть застосовуватися як біодизель самостійно або як добавки до традиційного дизельного палива. Каталітична переестерифікація тригліцеридів є найбільш перспективним процесом для отримання естерів жирних кислот. Важливим є також заміна гомогенних каталізаторів на гетерогенні, які мають ряд суттєвих переваг. Тому є необхідність в дослідженні нових каталізаторів, умов проведення каталітичних процесів для досягнення високих техніко-економічних показників. Тому з наукової та прикладної точок зору актуальність представленої роботи є очевидною.

Загалом дисертацію можна оцінити позитивно як таку, що виконана та викладена на достатньо високому рівні. В її основу покладено цікаві підходи, продуктивність яких була доведена здобувачем. Дисертант виконав та подав роботі величезний масив теоретично та експериментально отриманих результатів, більшість з яких отримано вперше.

Робота має стандартну побудову, яка відповідає всім формальним вимогам, й подана на 169 сторінках, складається з анотації українською та

англійською мовами, списку публікацій здобувача, вступу, п'ятьох розділів, висновків, списку використаних джерел, який включає 114 найменувань, та чотирьох додатків.

Робота містить 35 рисунки та 43 таблиці. Слід зазначити, що побудова як дисертації в цілому, так і окремих її розділів (за винятком декількох моментів), з одного боку відповідає формальним вимогам, які пред'являються до оформлення дисертаційних робіт, а з іншого боку є логічною і дозволяє адекватно оцінити отримані дисертантом результати.

Вступ присвячений обґрунтуванню актуальності вибраної теми, постановці мети та задач роботи, а також узагальненню новизни та практичної значимості одержаних результатів. У вступі також подано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, а також відображено особистий внесок здобувача та подано інформацію про апробацію результатів, отриманих в дисертації.

В першому розділі подано огляд літератури, що стосується досліджуваної тематики, а саме опису теоретичних основ процесу каталітичної трансестерифікації тригліцеридів, аналізу гомогенних та гетерогенних каталізаторів процесу, впливу ультразвукового опромінення на його перебіг. На мій погляд, недостатньо уваги приділено отриманню гетерогенних каталізаторів. Бракує також узагальнюючої таблиці, яка б містила найбільш ефективні каталізатори та умови процесу, які описано в науковій літературі.

Другий розділ присвячений детальному характеризуванню всіх реагентів та матеріалів, використаних в роботі, а також опису методик досліджень та аналізів. Всі методичні питання висвітлено кваліфіковано та досить повно. На мій погляд необхідно було пояснити, з якою метою в роботі застосовано визначення кислотного числа та електропровідності реакційних сумішей. Суттєвим недоліком розділу є те, що не обґрунтовано вибір каталізаторів для досліджень. Крім того, табл. 2.11 могла бути доповнена деякими фізико-хімічними характеристиками, які є важливими для гетерогенних

каталізаторів: перш за все – це їх питома поверхня та фазовий склад, а також вміст основної речовини та домішок.

В розділах 3 та 4 викладено та проаналізовано експериментально одержані результати. В них детально та системно вивчено вплив параметрів проведення реакцій та встановлено оптимальні умови для досягнення максимального виходу цільового продукту завдяки отриманню цілого ряду цікавих залежностей та кореляцій.

Зокрема, **третій розділ** присвячено етанолізу тригліцеридів рослинних олій (перш за все, соняшnikової олії), який каталізується оксидами металів. Важливим з технологічної точки зору є вивчення впливу вмісту води в сировині на перебіг каталітичної реакції.

Аналогічно в **четвертому розділі** представлено закономірності трансетерифікації тригліцеридів бутан-1-олом в присутності тих же оксидів металів. Додатково в цьому розділі подано дуже цікаві результати по використанню вторинної сировини, а також результати повторного (5-кратного) використання каталізаторів. Вважаю, що це – найцінніші та найважливіші результати з прикладної точки зору.

П'ятий розділ присвячений впливу ультразвукового опромінення на каталітичні показники, а також технологічним аспектам та розрахунку техніко-економічних показників процесу. Тут дуже важливими є результати, представлені в таблиця 5.13 та 5.14, де порівняно показники кращих каталізаторів, отриманих роботою, з деякими каталізаторами, описаними в науковій літературі. Як видно, за більшістю показників каталізатори, запропоновані дисертантом, не програють літературним даним або навіть кращі за них.

Висновки до роботи сформульовано достатньо чітко та адекватно отриманим результатам, у відповідності до поставленої мети та задач дослідження. Вони відображають основні досягнення роботи та узагальнюють висновки до кожного з експериментальних розділів.

Дисертаційна робота виконана згідно наукового напрямку «Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та

процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів» кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка»

Можна констатувати, що як каталітична частини, так і технологічна частини роботи є сильною стороною представленої роботи, хоча окремі аспекти фізико-хімічних досліджень представлені недостатньо.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що системно досліджено вплив умов проведення процесів трансестерифікації тригліцеридів, а також естерифікації олеїнової кислоти на каталітичні показники цілого ряду оксидів перехідних металів. На основі цього встановлено важливі кореляції, які використано для оптимізації процесу отримання естерів жирних кислот.

Практичне значення дослідження підтверджується патентом України на корисну модель №142112 «Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами», а також актом про виготовлення дослідної партії естерів ненасичених жирних кислот з використанням результатів роботи на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва».

Сформульовані в дисертаційній роботі наукові **положення, висновки та узагальнення**, в основному, ґрунтуються на суттєвому обсязі представлених результатів. Вони підтверджуються використанням цікавих підходів та методів досліджень, ретельною обробкою та аналізом отриманих результатів, зіставленням отриманих результатів з літературними даними. Одержані дисертантом експериментальні дані достовірні і не викликають сумнівів. Зроблені автором висновки відповідають поставленій меті роботи та її змісту.

Основні результати, отримані в роботі, представлені в 4 наукових статтях, опублікованих в фахових журналах, причому одна з них – в журналі, який індексується в наукометричній базі даних Scopus та одна в журналі, що індексується в базі WoS. На момент написання відгуку ці публікації цитувались 11 разів в базі даних Google Scholar. Вважаю це достатніми показниками. Результати за матеріалами дисертації доповідались на 4 конференціях.

Крім розглянутих вище при детальному аналізі змісту роботи, необхідно звернути увагу на ряд питань, зауважень та недоліків:

1) Оскільки питома поверхня гетерогенних каталізаторів є важливою їх характеристикою, яка в великій мірі визначає каталітичні показники, та може бути використана при поясненні отриманих рядів активності досліджених оксидів, незрозуміло, чому вона не наведена в роботі.

2) В роботі використано термін «дисперсність каталізаторів», який викликає запитання. По-перше, очевидно, мова йде про гранулометричний склад. По-друге, дисперсність не охарактеризована кількісно. Відповіді на ці питання допомогли б пояснити деякі отримані результати. Зокрема, визначення розміру гранул дозволило б оцінити величину зовнішньої поверхні, яка і «працює» в таких каталітичних процесах.

3) Визначення теплопровідності реакційних сумішей використано для непрямого підтвердження утворення олеатів цинку та міді в каталітичному процесі естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом. Чому для цього не було застосовано прямі фізико-хімічні методи, наприклад, рентгенофазовий аналіз?

4) В роботі висловлено деякі гіпотези для пояснення отриманих результатів, але не зроблено спроби їх перевірити. Наприклад: «Можна припустити, що саме співвідношення кислотно-основних властивостей значною мірою визначає каталітичну активність досліджених оксидів» (с. 98). В той же час, навпаки, не запропоновано можливого пояснення стосовно експериментального факту підвищення каталітичної активності тільки оксиду заліза (II) під дією ультразвукового опромінення.

5) При порівнянні каталітичної активності оксидів та гідроксидів вивчено, зокрема, діоксид олова та гідроксид олова (II), що є некоректним.

6) Стосовно запропонованої технологічної схеми процесу: обладнання, яке пропонується використовувати є типово, яке серійно випускається?

Крім того, в тексті, таблицях та на рисунках трапляються окремі граматичні помилки, термінологічні неточності.

Представлена дисертаційна робота за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. Перелічені недоліки представленої роботи не є критичними, а основні її досягнення значно переважають вказані недоліки. Враховуючи викладене, вважаю, що дисертаційна робота **“ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТРИГЛЦЕРИДІВ У ПРИСУТНОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ”** відповідає вимогам «Порядку експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167, а здобувач Старчевський Роман Олегович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – «Хімічні технології та інженерія».

Офіційний опонент:

провідний науковий співробітник відділу окислювальних
гетерогенно-каталітичних процесів

Інституту сорбції та проблем ендоекології

НАН України

кандидат хімічних наук

В.В.Сидорчук

Підпис Сидорчука В.В. засвідчую:

Вчений секретар Інституту сорбції та

проблем ендоекології НАН України

кандидат хімічних наук



С.І.Мелешевич