

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Воронова Михаила Сергеевича "Модификация метиловых эфиров жирных кислот» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Использование возобновляемых источников сырья является современной тенденцией в развитии современной промышленности. Одним из таких направлений является получение эпоксицированных метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) – «зеленого» аналога для замены традиционно применяемых фталатных пластификаторов. Таким образом, диссертационная работа Воронова М.С., посвященная модификации метиловых эфиров жирных кислот, без сомнения весьма актуальна и полезна.

Цель работы – установление физико-химических и кинетических закономерностей эпоксицирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью надкислот.

Для достижения поставленной цели Вороновым Михаилом Сергеевичем были сформулированы и решены следующие задачи:

- установлены пути превращения пероксидного кислорода в процессах получения надмуравьиной и надуксусной кислот в водных растворах соответствующих кислот и пероксида водорода;
- построена математическая модель процесса получения надмуравьиной кислоты в водных растворах соответствующих кислот и пероксида водорода;
- построена математическая модель процесса получения надуксусной кислоты в водных растворах соответствующих кислот и пероксида водорода;
- установлены закономерности двухфазного эпоксицирования с участием надкислот ненасыщенных МЭЖК растительных масел;
- построена математическая модель двухфазного эпоксицирования с участием надкислот, получаемых *in situ* и *ex situ*.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, включающего 144 библиографических ссылки. Диссертация изложена на 179 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков, 18 таблиц и два приложения.

Во введении соискатель раскрывает объект исследования, приводит информацию об эпоксицированных МЭЖК, обосновывает актуальность поставленной цели и решаемых в работе задач. Приведены сведения о научной новизне, теоретической и практической значимости полученных



результатов. Выделен личный вклад автора в диссертационную работу, приведены сведения о публикациях и апробации результатов.

В литературном обзоре проведен анализ научно-технической информации о процессах эпексидирования растительных масел и их метиловых эфиров надкислотами (надмуравьиной и надуксусной), гидропероксидами (гидропероксид кумола, гидропероксид *трет*-бутанола, гидропероксид этилбензола), пероксидом водорода, а также эпексидирование с участием ферментов. Показано, что наиболее эффективными эпексидирующими агентами являются надкислоты. Рассмотрены закономерности образования надкислот в водных растворах низших карбоновых кислот и пероксида водорода. Синтез надмуравьиной кислоты (НМК) не требует введения катализатора, а представленные в литературе данные по кинетике образования НМК противоречивы и, вследствие этого, не могут быть использованы для расчета изучаемого соискателем процесса. Синтез надуксусной кислоты требует применения катализаторов кислотного типа, например, катионообменных смол. В данном разделе показано, что нет единого мнения не только о кинетике образования надкислот, но о путях превращения пероксидного кислорода. Водный раствор надкислоты ограниченно растворяется в МЭЖК, кроме того в ходе процесса наблюдается заметное изменение объемов фаз, что существенно усложняет математическое описание процесса эпексидирования МЭЖК. При сравнении результатов кинетических исследований эпексидирования растительных масел и их метиловых эфиров, представленных в литературе, Воронов М.С. выявил существенные расхождения полученных данных при отсутствии единого подхода к описанию процесса.

На основе анализа литературных данных сделаны выводы, обоснована актуальность и поставлена цель научного исследования, а также задачи, решаемых в работе.

В главе 2, посвященной экспериментальной части работы, соискатель приводит характеристики исходных веществ и катализатора, методики проведения экспериментов в реакторах периодического и непрерывного действия. Кроме того в этой главе изложены методики анализа продуктов реакций.

В главе 3 диссертационной работы изложены результаты исследований процессов синтеза надкислот (надмуравьиной и надуксусной) из водных растворов соответствующих кислот и пероксида водорода, а также эпексидирования полученными растворами надкислот МЭЖК подсолнечного, рапсового и льняного масел. Результаты исследований синтеза надкислот позволили определить, что в условиях проведения



экспериментов разложение пероксида водорода практически не происходит, а основной вклад в расходование «активного кислорода» вносит разложение надкислот с выделением кислорода. В отличие от уксусной кислоты разложение муравьиной кислоты происходит с выделением углекислого газа. Разложение надмуравьиной кислоты происходит достаточно активно при температурах выше 40°C. Надуксусная кислота более стабильна и позволяет проводить эпоксицирование с высоким выходом при температурах более 50°C. Использование катионообменных смол в качестве катализатора позволяет на порядок увеличить скорость образования надуксусной кислоты, а одновременно и стабилизировать раствор синтезированной надкислоты (в присутствии катионообменной смолы разложение надкислоты заметно подавляется). Получены кинетические закономерности реакций образования надмуравьиной и надуксусной (без катализатора и в присутствии катионообменной смолы) кислот и побочных реакций их разложения.

Эксперименты по эпоксицированию МЭЖК водными растворами надкислот показали, что по мере образования эпоксицированных метиловых эфиров жирных кислот происходит уменьшение объема водной фазы и увеличение объема органической фазы. Проведенные Вороновым М.С. исследования показали, что еще до начала реакции происходит частичное растворение исходной кислоты и пероксида водорода в органической фазе. С ростом концентрации эпоксицированных МЭЖК растворимость компонентов водной фазы в органической увеличивается вплоть до образования гомогенного раствора, то есть наблюдается так называемая реактивная экстракция. Получено математическое описание наблюдаемого явления изменения объемов фаз в зависимости от концентрации эпоксицированных МЭЖК, что в дальнейшем было использовано для разработки математической модели двухфазного эпоксицирования. Наблюдаемые закономерности изменения коэффициентов распределения муравьиной (уксусной) кислоты, пероксида водорода и воды объясняются Вороновым М.С. образованием двойных и тройных аддуктов эпоксицидной группы МЭЖК с этими соединениями.

В главе 4 представлены данные кинетической обработки процессов двухфазного эпоксицирования МЭЖК с помощью надмуравьиной и надуксусной кислот с учетом обнаруженного явления реактивной экстракции. Эпоксицирование надмуравьиной кислотой проводилось при смешении исходного водного раствора муравьиной кислоты и пероксида водорода с МЭЖК. В этом случае образование надмуравьиной кислоты, ее экстракция в органическую фазу и эпоксицирование двойной связи происходили одновременно в одной реакционной системе (*in situ*). При эпоксицировании



надуксусной кислотой представлен двухступенчатый процесс: получение водного раствора надуксусной кислоты в проточном реакторе со стационарным слоем катионообменной смолы (*ex situ*) и последующее эпексидирование МЭЖК полученным раствором надкислоты. Для каждого из процессов предложена схема протекающих реакций, соответствующая система дифференциальных уравнений и полученные в результате проведенных экспериментов и расчетов константы скоростей всех реакций.

Таким образом, в диссертации получены следующие научные результаты.

Впервые установлены закономерности изменения объемов реагирующих фаз в процессе эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот надкислотами, получаемыми как *in situ* и *ex situ*.

Впервые было подробно исследовано явление реактивной экстракции в реакциях эпексидирования и показана важная роль в ней образующихся эпексидных соединений.

Было предложено математическое описание наблюдаемых физико-химических закономерностей (система взаимных превращений, кинетика реакций, реактивная экстракция), которое позволило отказаться от традиционно применяемого эмпирического подхода в математическом моделировании процессов надкислотного эпексидирования.

Практическим результатом работы является разработка процесса двухфазного эпексидирования ненасыщенных МЭЖК раствором надуксусной кислоты, обеспечивающего селективность эпексидирования двойных связей, близкую к 100%.

Диссертационное исследование представляет собой законченное научное исследование, результатом которого является вклад в современную химическую науку в области органического синтеза.

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях (3 из которых в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК) и обсуждались на 5 российских и международных конференциях.

*Общие замечания по диссертационной работе.*

1. Отсутствует обоснование выбранного для исследований гетерогенного катализатора синтеза надуксусной кислоты: Amberlist 15Dry.

2. Результаты экспериментов, представленные на рисунках 3.8, 3.9, 3.23, 3.24, 3.25, 3.26 и др., имеют неполное описание условий, в которых они были получены. Так, например, для данных, представленных на рисунках 3.8 и 3.9, неизвестно, какие МЭЖК использовались, при какой температуре и каковы были концентрации исходных соединений.



3. Селективность образования эпоксицированных МЭЖК по двойным связям исходных МЭЖК, вычисленная из данных таблицы 3.4, составляет 87-93% и не совпадает с описанием результатов в тексте: 98-99%.

4. Отсутствует методика оценки констант скоростей исследуемых реакций. И почему константы *оценены*, а не определены?

5. Наблюдается несоответствие представленных в работе данных касательно области протекания гетерогенно-каталитического синтеза надуксусной кислоты в реакторе проточного типа. Константы  $k_{1\Sigma}$  и  $k_{2\Sigma}$  - это «суммарные константы» скоростей прямой и обратной реакций «в кинетической области», но в то же самое время эти же константы являются функциями кинетических, диффузионных констант и объемной скорости подачи реакционной смеси.

6. Отсутствует ссылка на литературный источник на стр. 126 к фразе: «известно, что водный раствор надмуравьиной кислоты на воздухе при стоянии теряет свою концентрацию примерно на 0,1 % масс. в час». Насколько эти данные согласуются с результатами экспериментов?

7. Из материалов диссертации неясно, почему «раздельное получение НУК и последующее эпоксицирование в значительной мере упрощает процесс эпоксицирования»?

8. Из материалов диссертации неясно, почему константы скоростей прямой и обратной реакций образования надмуравьиной кислоты в водном растворе (таблица 3.1) не соответствуют константам этой же самой реакции, но при двухфазном эпоксицировании МЭЖК (таблица 4.1).

Указанные замечания не влияют на главные теоретические и практические результаты работы, не изменяют общей положительной оценки диссертации.

### **Заключение**

Диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе приведены научные результаты и технологические разработки, позволяющие квалифицировать их как имеющие существенное значение для современной химической науки в области органического синтеза. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Работа базируется на достаточном количестве экспериментальных данных и расчетов. Она написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Результаты диссертационной работы могут представлять интерес для предприятий полимерной промышленности, а также могут быть включены в учебные курсы лекций и практических занятий химико-технологических Вузов.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

В целом нужно отметить, что по своей новизне, актуальности, научной и практической ценности диссертационная работа является законченным исследованием высокого качества и соответствует требованиям "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842). Автор работы, Воронов Михаил Сергеевич, заслуживает присуждения ему искомой степени по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Старший научный сотрудник лаборатории №2  
«Химии нефти и нефтехимического синтеза»  
кандидат химических наук

28.12.2017 

Г.С.Дмитриев

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева  
Российской академии наук  
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29  
e-mail: dmitriev.gs@mail.ru  
тел. 8 (495) 647-59-27 (доб. 1-33)

Подпись к.х.н. Г.С. Дмитриева заверяю  
ученый секретарь ИНХС РАН, к.х.н. И.С.Калашникова



