

**«УТВЕРЖДАЮ»**

И.о. ректора федерального  
государственного бюджетного  
образовательного учреждения  
высшего образования «Казанский  
национальный исследовательский  
технологический университет»  
д. т. н. профессор



**С.В.Юшко**

«18»                      2017 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на диссертационную работу Воронова Михаила Сергеевича на тему «Модификация метиловых эфиров жирных кислот», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 «Технология органических веществ».

#### **Актуальность выбранного направления исследования**

В последнее время в мире установлен курс на замещение продукции нефтяного происхождения аналогами из возобновляемых источников сырья. Это обусловлено, прежде всего, ухудшающейся экологической обстановкой. Одним из подобных направлений является переработка растительных масел и их производных в ценные продукты, в частности, в метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК).

Эпоксидированные метиловые эфиры жирных кислот растительных масел применяются в различных областях народного хозяйства. Основным промышленно реализуемым направлением является использование их в качестве «зелёных» пластификаторов полимерных композиций на основе

поливинилхлорида (ПВХ). Кроме того, метиловые эфиры жирных кислот применяют в качестве добавки к нефтяному дизельному топливу («биодизелю»). Структурные особенности жирнокислотных остатков позволяют проводить модификацию МЭЖК путем введения эпоксидных групп.

Среди различных способов эпоксидирования сырья растительного происхождения наиболее предпочтительным выглядит эпоксидирование с помощью водных растворов пероксида водорода в среде органических кислот (муравьиной и уксусной), протекающее в присутствии кислотных катализаторов. Однако, наличие кислотных катализаторов в процессах надкислотного эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот непременно приводит к снижению селективности образования эпоксидов. Кроме того, несмотря на обилие литературных и экспериментальных данных по надкислотному эпоксидированию, в том числе и метиловых эфиров жирных

кислот, на сегодняшний день нет единого математического описания процесса, позволяющего создать единый подход к формированию технологий надкислотного эпоксидирования ненасыщенных соединений в целом.

В этой связи представленное в работе Воронова М.С. исследование физико-химических закономерностей надкислотного эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот, построение адекватной математической модели процесса, с последующей разработкой двухстадийного способа получения эпоксидированных метиловых эфиров жирных кислот в присутствии гетерогенного кислотного катализатора с предварительным получением водного раствора надуксусной кислоты, позволяющего существенно упростить процесс эпоксидирования и повысить селективность образования эпоксидов по двойным связям, является актуальной задачей.

Для достижения поставленной цели диссертантом были поставлены следующие задачи:

- установление путей превращений пероксидного кислорода в процессе получения надкислот в водных растворах соответствующих кислот и пероксида водорода в реакторах различного типа;
- построение математической модели процесса получения надмуравьиной кислоты в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида водорода;
- построение математических моделей процесса синтеза надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода в реакторах различного типа в присутствии гетерогенного кислотного катализатора;
- установление и уточнение закономерностей двухфазного надкислотного эпоксидирования ненасыщенных МЭЖК растительных масел;
- построение математической модели двухфазного эпоксидирования с участием надкислот, получаемых *in situ* и *ex situ*.

Наиболее важные и существенные достижения диссертанта, отражающие научную новизну и практическое значение исследования, заключаются в следующем.

### **Научная новизна**

Разработаны теоретические основы процесса эпоксидирования с использованием раствора синтезируемой *ex situ* надуксусной кислоты, заключающиеся в раздельном проведении процесса синтеза надуксусной кислоты в реакторе колонного типа со стационарным слоем катализатора и процесса эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот вновь полученным раствором надуксусной кислоты.

Впервые было подробно исследовано явление реактивной экстракции компонентов водной фазы образующимися эпоксидными производными метиловых эфиров жирных кислот.

В работе впервые получено математическое описание закономерностей изменения объемов реагирующих фаз в процессе надкислотного

эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот.

Предложено математическое описание установленных физико-химических закономерностей, которое позволило отказаться от традиционно применяемого эмпирического подхода в математическом моделировании процессов надкислотного эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот.

### **Практическая значимость результатов**

Установленные в работе закономерности изменения и перераспределения объемов органической и водной фаз (первичное изменение объемов фаз за счет перехода части компонентов водной фазы в органическую, последующее увеличение перехода этих компонентов за счет реактивной экстракции эпоксидными соединениями, обратный переход в водную фазу кислоты, образующейся из надкислоты после эпоксидирования) позволяет более точно моделировать работу реакционных узлов проектируемых установок эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот.

Разделение стадий процесса – кислотно каталитическое получение надкислоты и последующее использование полученного раствора для эпоксидирования в отсутствие кислотного катализатора - позволяет достичь высокой степени селективности эпоксидирования двойных связей, близкой к 100%.

### **Структура диссертационной работы**

Диссертационная работа Воронова М.С. построена традиционно и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы, включающего 144 библиографические ссылки. Работа изложена на 179 страницах машинописного текста и содержит 18 таблиц, 59 рисунков и 2 приложения.

Во введении сформулированы актуальность, теоретическая и практическая значимость исследования, а также обоснована его научная новизна.

В первой главе подробно описываются и анализируются основные способы эпоксидирования ненасыщенных растительных масел и их производных, а также уже имеющиеся физико-химические закономерности двухфазного надкислотного эпоксидирования. По результатам проведенного литературного обзора были сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе приведены характеристики используемых веществ, а также гетерогенных катализаторов – ионообменных смол. Подробно описаны методики проведенных экспериментов по эпоксидированию метиловых эфиров жирных кислот с помощью водных растворов надкислот, а также методики всестороннего анализа реакционной массы.

В третьей главе, состоящей из трёх разделов, рассмотрены закономерности надкислотного эпоксидирования, основанные на подробном анализе «материальных балансов» реагирующих фаз процессов синтеза надмуравьиной кислоты в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида

водорода, и последующего двухфазного *in situ* эпокси́дирования МЭЖК растительных масел раствором надмуравьиной кислоты; синтеза надуксусной кислоты в реакторах различного типа, а также физико-химических закономерностей двухфазного *ex situ* оксидирования МЭЖК растительных масел с помощью водного раствора надуксусной кислоты. Здесь же проведено обсуждение механизма реактивной экстракции компонентов водной фазы образующимися в органической фазе эпоксидными группами.

В четвертой главе представлены результаты кинетической обработки процессов эпокси́дирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел с учётом изменения объёмов реагирующих фаз и процессов реактивной экстракции компонентов водной фазы образующимися эпоксидными соединениями. Показано, что предложенные модели адекватно описывают экспериментальные данные.

### **Обоснованность и достоверность научных положений, выводов**

Научные положения и выводы работы являются обоснованными, так как базируются на обширном и тщательно проработанном в лабораторных условиях экспериментальном материале. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием физико-химических методов исследования: ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопия, газо-жидкостная хроматография, апробированных методик анализов, регистрации и обработки данных.

### **Публикации**

Основное содержание диссертационной работы Воронова М.С. достаточно полно отражено в 6 статьях, 3 из которых опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатских и докторских диссертаций, а также 2 переводные версии статей, рецензируемые в базе данных Web of Science. Новизна разработок защищена 1 патентом РФ на изобретение.

### **Соответствие содержания автореферата и содержания диссертации**

Основные результаты работы отражены в автореферате, который соответствует содержанию диссертации.

### **Достоинства и недостатки по содержанию и оформлению диссертации**

Материал диссертации изложен сжато, но исчерпывающе четким научным языком, рукопись хорошо оформлена. Однако в тексте имеются отдельные опечатки, описки, неудачные выражения (с.10, 11, 13, 65, 114).

По работе имеются следующие замечания.

1. На стр. 61 говорится об использовании метода газо-жидкостной хроматографии, однако в тексте отсутствует сведения о конкретной методике проведения хроматографического анализа.

2. На стр. 72 в таблице 3.2 приводится сравнение данных математической

обработки процесса получения надмуравьиной кислоты с литературными данными, однако далее в тексте отсутствуют выводы по данной таблице. Непонятно, с чем необходимо сравнивать расчётные данные настоящей работы.

3. В работе указано, что исследование закономерностей двухфазного надкислотного эпоксидирования основано на полном материальном балансе реакционной массы, однако в приведенном материале не учитываются многие компоненты реакционной массы, например, вода и побочные продукты раскрытия эпоксидного цикла. Считаю утверждение о полном материальном балансе некорректно сформулированным.

4. Необходимо было более четко обосновать выбор формулы (2.1) стр. 51 диссертации при расчете критерия  $Re$  и привести примеры расчета для экспериментов, проведенных соискателем.

5. В разделе «2.2.3 Синтез надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода в реакторе непрерывного действия со стационарным слоем катализатора» (стр. 51) не указано, как именно в реактор подавалась жидкая (подвижная) фаза.

Указанные замечания ни в коей мере не снижают научной новизны и ценности выполненной работы.

С результатами работы целесообразно ознакомить предприятия и проектные институты, занимающиеся процессами эпоксидирования:

- заводы и проектное бюро компании «Уралхимпласт»;
- «Уралхимпласт - Хюттенес Альбертус»;
- "Завод имени Я.М. Свердлова" (г. Новый Уренгой)
- ООО "Научно-производственная компания "Астат".

#### **Соответствие диссертационной работы заявляемой специальности**

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация Воронова М.С. соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.04 - Технология органических веществ - в том числе п. 2. Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности; п. 5. Математическое моделирование процессов химической технологии, протекающих в реакторах, разделительных и других аппаратах.

#### **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней**

Задачи, поставленные Вороновым Михаилом Сергеевичем, полностью выполнены, сформулированные по результатам работы выводы и положения достоверны и обоснованы.

По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа удовлетворяет требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в работе решена задача создания технологии производства эпоксицианированных МЭЖК с высокой селективностью (близкой к 100%) с одновременным упрощением аппаратного оформления процесса.

Автор диссертационной работы Воронов Михаил Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 –технология органических веществ.

Отзыв на диссертацию Воронова М.С. обсужден и утвержден на заседании кафедры «Технологии синтетического каучука» Казанского национального исследовательского технологического университета «11» декабря 2017 года, протокол №14.

Профессор кафедры  
«Технология синтетического каучука» федерального  
государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет», д.т.н.

Ахмедьянова Р.А.

420015, г.Казань, К.Маркса, 68.  
ФГБОУ ВО «КНИТУ», 8(843)2314159.  
Achra108@rambler.ru

Подпись Ахмедьянова Р.А.

удостоверяется.

Начальник Отд ФГБОУ ВО «КНИТУ»

О.А. Перепелицына

«13» 12

