

ОТЗЫВ

официального оппонента Сульман Эсфирь Михайловны

на диссертацию Рогожина Антона Евгеньевича

"Разработка нового катализатора и основ технологии переэтерификации растительных масел метанолом", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Диссертационная работа Рогожина А.Е. посвящена разработке новой технологии производства метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), основанной на использовании в качестве катализатора реакции переэтерификации глицероксида кальция, что позволяет исключить недостатки присущие традиционным технологиям. Применяемый сегодня в основном в качестве топлива, биодизель является перспективным сырьевым источником для производства широкого ряда востребованных на рынке продуктов: ингибиторов коррозии, ПАВ, высших жирных спиртов, стабилизаторов разложения ПВХ, гидравлических жидкостей. Одним из наиболее перспективных направлений применения МЭЖК является их использование в качестве пластификаторов ПВХ. Однако несмотря на то, что в последние десятилетия технологии переэтерификации являются объектом активных исследований, основные промышленные способы производства биодизельного топлива основаны на использовании гидроксидов щелочных металлов в качестве катализаторов, применение которых обуславливает образование больших количеств сточных вод и высокие затраты на выделение и очистку МЭЖК и глицерина. С учетом вышесказанного совершенствование технологии получения метиловых эфиров жирных кислот является задачей **актуальной** и практически значимой.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложения.

Во введении автор аргументированно обосновывает важность и актуальность темы диссертации, приводит обоснование цели работы, определяет основные задачи, указывает научную новизну и практическую значимость работы.

В первой главе приведен анализ литературных данных по методам производства МЭЖК и катализаторам, применяемым в процессе переэтерификации растительных масел. Показаны существенные недостатки промышленных способов производства метиловых эфиров жирных кислот. На основании проведенного анализа автором сделаны выводы и поставлены задачи научного исследования.

Вторая глава диссертации посвящена описанию исходных веществ, методик проведения экспериментов и анализов.

В главах с третьей по шестую приведены результаты исследования и их обсуждение. В третьей главе исследованы методы повышения каталитической активности оксида кальция и выдвинуто предположение о том, что в ходе индукционного периода глицерин взаимодействует с основными центрами оксида кальция, в результате чего образуется комплекс – глицероксид кальция, характеризующийся бóльшей каталитической активностью в процессе переэтерификации.

В четвертой главе автором определены рекомендуемые условия проведения процесса модифицирования оксида кальция глицерином с образованием глицероксида кальция. Изучены основные физико-химические характеристики глицероксида кальция с использованием ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, химических методов. На основании полученных данных предложена его структура.

В пятой главе исследованы закономерности процесса переэтерификации рапсового масла метанолом с использованием глицероксида кальция в качестве катализатора. Основываясь на результатах

проведенных исследований, с использованием кинетической модели были определены оптимальные условия проведения процесса получения МЭЖК.

В шестой главе автором для выделения и очистки МЭЖК и глицерина-сырца предложена и апробирована схема, основанная на нейтрализации реакционной смеси фосфорной кислотой с последующей сепарацией, отгонкой метанола от фазы глицерина и дистилляцией МЭЖК под вакуумом. Показано, что использование глицероксида кальция позволяет получать глицерин-сырец более высокого качества и снизить затраты на дистилляцию МЭЖК.

Таким образом, представленные в данных разделах научные результаты полностью отражают поставленную цель и задачи диссертационной работы.

Использование в работе методик исследований процесса переэтерификации растительных масел метанолом, современных физико-химических методов анализа продуктов реакции и катализаторов (газовая и гель-проникающая хроматография, ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия), а также грамотное использование современных прикладных компьютерных программ (ChemCad 6.2, MATLAB R2009a) для обработки полученных результатов позволяют сделать заключение, что научные результаты, полученные в диссертационной работе, являются достоверными, а выводы и рекомендации, сделанные на их основе обоснованными.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

- было показано, что катализаторы на основе оксидов магния и кальция, а также солей щелочных металлов, нанесенных на оксид кальция, позиционируемые в научных работах как гетерогенные, проявляют высокую каталитическую активность в основном за счет растворения в реакционной массе;

- сделано предположение о строении глицероксида кальция, основываясь на данных полученных с использованием современных методов исследования;

- впервые исследованы кинетические закономерности переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии глицероксида кальция и построена математическая модель, адекватно описывающая процесс;

- впервые изучено фазовое равновесие жидкость-жидкость в системе триглицериды жирных кислот-метанол-МЭЖК и определены параметры бинарного взаимодействия для неслучайного двухжидкостного уравнения (модель NRTL), необходимые для расчета технологического оборудования.

Практическая значимость диссертации заключается в том, что разработана технология производства МЭЖК, основанная на использовании катализатора – глицероксида кальция. В отличие от традиционных технологий, основанных на использовании гидроксидов и алкоксидов щелочных металлов, разработанная технология позволяет достигать высокого выхода МЭЖК, при этом существенно упрощается стадия удаления катализатора, снижается количество отходов и затраты на производство.

Разработанная технология производства МЭЖК переэтерификацией растительных масел метанолом с использованием глицероксида кальция в качестве катализатора может быть использована на предприятиях, специализирующихся на их производстве для химической промышленности.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Вызвали недоумение ссылки на интернет-источники без указания полного адреса доступа (www.meteo.ru, www.e-plastic.ru).

2. Известно, что органические жидкости в своем объеме типично содержат от десятых процента до нескольких массовых процентов воды, не исключение и растительное масло. Из текста диссертации непонятно: учитывалось ли в ходе определения влияния содержания воды на скорость переэтерификации естественное содержание воды в исходном масле? Как

именно оно учитывалось?

3. Размерность «млмоль» требует пояснения? Следует ли понимать ее как миллимоль?

4. На страницах 60 и 61 делается утверждение: «Таким образом, даже без совместного прокаливания в среде метанола, по-видимому, происходит взаимодействие оксида кальция с солями калия с образованием высокоактивных K_2O и $KCaX_3$ » и приводятся уравнения 3.2. Однако, возникает вопрос: подтверждено ли образование этих веществ объективными аналитическими методами?

5. Рассуждая о дезактивации катализаторов в присутствии неорганических солей щелочных металлов, автор предполагает образование на поверхности оксида кальция различных неорганических солей кальция, что не лишено смысла, однако, это утверждение требует подтверждения методами анализа поверхности. Автор несколько раз в тексте работы указывает, что дезактивировать катализатор могут свободные жирные кислоты, содержащиеся в масле, однако, жирные кислоты могут образоваться и в результате гидролиза МЭЖК в присутствии небольших количеств воды, естественным образом содержащейся в масле или внесенной с кристаллогидратами солей. Таким образом, в дезактивацию катализатора могут вносить вклад как образование нерастворимой неорганической соли кальция, так и соли жирных кислот и кальция.

6. Обсуждая ИК-спектры, автор упорно относит узкую полосу поглощения 3645 см^{-1} к ОН-группам, связанным с кальцием оксида кальция, в то время как известно, что для ОН-групп узкая полоса 3645 см^{-1} относится к валентным колебаниям ОН-групп не образовавших водородную связь, в то время как широкая полоса с максимумом между $3400\text{-}3200\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям ОН-групп, образовавших водородную связь.

7. В ходе исследования влияния обработки оксида кальция глицерином сделан вывод: «Среди испытанных образцов, катализатор, приготовленный при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, показал наибольшую активность в процессе переэтерификации»,

однако, температурный диапазон обработки варьировался от 50 до 80 °С, и активность катализатора непрерывно росла с ростом температуры. В связи с чем, возникает вопрос: «Не будет ли более эффективна обработка катализатора глицерином при 85 или 90 °С?». Приведенное автором утверждение о нецелесообразности проведения исследований при температуре более 80 °С из-за необходимости вести активацию катализатора глицерином под давлением не кажется убедительным: не подкреплено ни литературными данными, ни собственными исследованиями. Увеличение температуры на 5 или 10 градусов не приведет к катастрофическому росту давления насыщенных паров метанола или резкому ускорению процессов конденсации глицерина, а повышение давления на две-три атмосферы не столь опасное явление в реакторе автоклаве. В связи с этим, утверждение автора о нецелесообразности требует более глубокого объяснения мотивации не переходить порог в 80 °С.

8. Сравнивая ИК-спектр (рис. 4.7), и отнесение полос в спектре ^{13}C -ЯМР (рис.4.8) можно прийти к однозначному выводу, что соединение содержит ОН-группы. Однако, рассматривая отнесение, сделанное для ^1H -ЯМР спектра (рис. 4.9) возникает некоторое недоумение, поскольку в перечисленных полосах отсутствует сигнал ОН-группы, который должен присутствовать в силу природы ^1H -ЯМР спектра и предполагаемой структуры.

Указанные замечания не снижают высокое качество проведенных исследований и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Материалы диссертационной работы отражены в 2 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах и 7 тезисах докладов конференций.

В целом нужно отметить, что диссертационная работа Рогожин А.Е. является законченным исследованием, выполненным на высоком

теоритическом и экспериментальном уровне. По своей новизне, актуальности, научной и практической значимости диссертация соответствует требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а её автор, Рогожин Антон Евгеньевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ.

Зав. кафедрой «Биотехнологии и химии»,
профессор, доктор химических наук

 Э.М. Сульман

Сульман Эсфирь Михайловна

Доктор химических наук (02.00.03), профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и химии ФГБОУВО «Тверской государственный технический университет».

170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22

+74822449317

e-mail: sulman@online.tver.ru

Подпись Сульман Эсфирь Михайловны заверяю

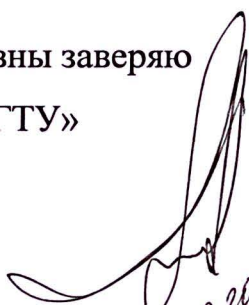
Ученый секретарь ФГБОУВПО «ТвГТУ»

д.т.н., профессор

А.Н. Болотов

Дата




18.12.2017