

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Воронова Михаила Сергеевича «Модификация метиловых эфиров жирных кислот», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ

Диссертационная работа Воронова Михаила Сергеевича относится к области зелёной химии: к процессам переработки растительных масел и животных жиров и их производных в ценные продукты органического синтеза. Она посвящена изучению физико-химических закономерностей надкислотноэпоксилирования метиловых эфиров жирных кислот. Эпоксилированные метиловые эфиры жирных кислот в последние несколько лет стали вызывать повышенный научный интерес и в перспективе могут иметь применение в качестве полупродуктов для дальнейшей модификации эпоксидных групп с получением широкой гаммы экологически чистой продукции промышленной органической химии: полиуретанов, плёнообразующих веществ, смазочных материалов, полиэфиров, пластификаторов и стабилизаторов поливинилхлорида (ПВХ).

**Актуальность темы.** Несмотря на то, что реакция Прилежаева достаточно хорошо известна и была реализована в промышленном масштабе для получения эпоксидных соединений (например, соевого масла) более пятидесяти лет назад, возрождение технологии получения эпоксидных соединений через стадию эпоксилирования олефинов такими надкислотами, как надмуравьиная или надуксусная кислота, образующиеся непосредственно в реакционном объеме (*insitu*), остается в настоящее время весьма востребованным. Ужесточение экологических требований при введении в действие подобных производств заставляет исследователей искать возможности создавать экологически чистые производства с минимальным количеством сточных вод. Одной из таких технологий является эпоксилирование олефинов надуксусной кислотой, полученной отдельно от основной реакции (*exsitu*). Другой, немаловажной задачей в технологии надкислотноэпоксилирования является математическое моделирование двухфазного процесса, протекающего при постоянном изменении объемов водной и органической фазы. Этот факт, обусловленный переходом перекисного кислорода из одной фазы в другую, обычно не учитывается, хотя соотношение фаз может меняться от 20% до полного их смешения. В этой связи актуальность диссертационной работы Воронова М.С., направленной в том числе и на решение этих задач, не вызывает никаких сомнений.

Представленная диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной и методической части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Материалы работы изложены на 179 страницах машинописного текста, включая 18 таблиц и 59 рисунков, список литературы включает 144 библиографические

ссылки, а также 2 приложения.

Перед описанием экспериментальных исследований был проведён литературный обзор, достаточно полно отражающий информацию о методах получения надкислот, а также способах эпоксидирования ненасыщенных соединений и физико-химических закономерностях надкислотного эпоксидирования. Первая глава диссертационной работы свидетельствует о глубокой теоретической подготовке автора, его умении систематизировать значительный объём литературных данных. В результате проведённого обзора были выявлены существенные недостатки описания процессов надкислотного эпоксидирования ненасыщенных соединений, сделан вывод о целесообразности проведения дополнительных исследований в области физико-химических особенностей протекания процесса эпоксидирования производных растительных масел, в частности метиловых эфиров жирных кислот.

Во второй главе описаны методики проведения экспериментов по получению надмуравьиной и надуксусной кислот, а также эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел. Особое внимание в работе уделено аналитическим методам количественного определения основных реагентов и продуктов процесса эпоксидирования.

Третья глава состоит из трёх разделов. Первый раздел посвящён описанию закономерностей процесса *insitu* эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью водного раствора надмуравьиной кислоты, второй – описанию закономерностей процесса эпоксидирования МЭЖК с помощью раствора надуксусной кислоты, полученной *exsitu*. В данных разделах на основе рассмотрения балансов по активному кислороду и общей кислотности делаются соответствующие выводы о путях расходования активного кислорода в процессе эпоксидирования, а также приводится фактическое подтверждение перераспределения объёмов реагирующих фаз, оказывающее влияние на дальнейшее математическое описание процесса надкислотного эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот. Третий раздел посвящён описанию эффекта реактивной экстракции компонентов водной фазы образующимися эпоксидными соединениями, который является причиной существенного перераспределения объёмов реагирующих фаз.

Четвёртая глава посвящена описанию кинетических закономерностей процессов надкислотного эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел с помощью растворов надмуравьиной и надуксусной кислот. В результате были представлены математические модели указанных процессов с учётом изменения объёмов реагирующих фаз и экстракции компонентов водной фазы эпоксидными группами, которые адекватно описывают экспериментальные данные.

Диссертационная работа оформлена с учетом требований нормативной документации. Диссертация написана четко и ясно, иллюстративный материал информативен и соответствует текстовым пояснениям. Текст диссертации явно

демонстрирует, что работа является хорошо спланированным исследованием, проведенном на высоком научном уровне с применением современных методов аналитической химии.

**Научная новизна.** Представленная диссертация Воронова М.С. содержит совокупность результатов, характеризующихся несомненной научной новизной и оригинальностью. В частности, впервые подробно и аргументировано исследовано явление реактивной экстракции компонентов водной фазы образующимися эпоксидными группами. Предложенное адекватное математическое описание процесса эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот с учётом перераспределения объёмов реагирующих фаз, действительно позволяет отказаться от эмпирического подхода в моделировании процессов надкислотного эпоксидирования.

**Достоверность результатов и выводов.** Достоверность результатов и выводов диссертационной работы Воронова М.С., обоснованная и логичная интерпретация экспериментальных данных не вызывает сомнений. Выводы автора подтверждаются как глубокой теоретической проработкой поставленных им вопросов и использованием современных физико-химических методов анализа, так и доказательством их решения экспериментальным путем. К основным научно значимым результатам, следует отнести:

кинетические закономерности образования надкислот в водных растворах соответствующих кислот и пероксида водорода. Автором, на основе данных мольного баланса по ключевым компонентам реакционной массы, приводится доказательство того, что при синтезе надуксусной кислоты в снижение концентрации активного кислороданосит вклад только бимолекулярное разложение надуксусной кислоты до молекулярного кислорода, а при синтезе надмуравьиной кислоты – происходит дополнительное разложение надмуравьиной кислоты с выделением углекислого газа и воды;

изменение объёмов реагирующих фаз в процессе надкислотного эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот различных растительных масел. Автором доказано, что в увеличение объёма органической фазы в процессе надкислотного эпоксидирования существенный вклад вносит не только «пероксидный» кислород, связанный с образованием эпоксидной группы, но и дополнительные количества муравьиной (уксусной) кислот и непосредственно пероксида водорода;

явление реактивной экстракции компонентов водной фазы образующимися эпоксидными соединениями. Экспериментальным путём, на основе данных межфазного распределения компонентов водной фазы в процессе эпоксидирования автор доказывает, что процесс экстракции обусловлен образованием устойчивых кластеров эпоксидных групп с компонентами водной фазы состава 1:1 и 1:2;

математические модели процесса двухфазного эпоксидирования с помощью растворов надкислот, полученных *insitu* и *exsitu*. Автором показано, что предложенные математические модели адекватно описывают поведение ключевых компонентов

реакционной массы в каждой фазе;

предложенный процесс эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью водного раствора надуксусной кислоты, полученной *ex situ*, позволяет проводить процесс с селективностью по двойным связям, близкой к 100%.

#### **Практическая значимость.**

В диссертационной работе Воронова М.С. сформулированы особенности, накладываемые реактивной экстракцией, которые, безусловно, необходимо учитывать при технологическом оформлении процесса эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот, особенно на стадии удаления кислых примесей из органической фазы при выделении продукта.

Важным моментом, который прямо вытекает из содержания диссертационной работы, является предложение двухстадийного *ex situ* эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел, который позволяет увеличить срок службы гетерогенного катализатора за счёт отдельного получения надуксусной кислоты, а также повысить селективность образования эпексидов по двойным связям, приближаясь к значениям 100%.

Оценивая работу в целом, можно считать, что в ней достигнута поставленная диссертантом цель, состоящая в разработке теоретических основ технологии двухфазного эпексидирования технологических основ МЭЖК надуксусной кислотой.

Однако, несмотря на положительную оценку диссертации в целом, считаю необходимым сделать следующие замечания:

1) При разработке математических моделей процессов многофазного эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот эффективнее было бы использовать модель типа NRTL для предсказания равновесия жидкость-жидкость в системах.

2) В работе стоило больше внимания уделить адаптации, полученной математической модели применительно к реальным системам.

3) Для оценки адекватности той или иной модели, приведенной в диссертационном исследовании применяется коэффициент множественной корреляции Пирсона -  $R^2$ . Для некоторых систем он достигает значений 0.7 - что не может с высокой долей вероятности свидетельствовать о надежности и адекватности модели.

Приведенные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, выполненной в классическом виде как фундаментальное исследование, решающее важные задачи химии эпексидных соединений.

Работа прошла требуемую апробацию – 5 докладов на международных научных конференциях и конгрессах. По результатам работы опубликовано 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, из них 2 переводные версии статей опубликованы в изданиях, рецензируемых в базе данных Web of Science.

Автореферат диссертации и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание представленной диссертации. Содержание работы соответствует заявленной

специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

**Заключение.** Анализ представленных материалов диссертационной работы Воронова Михаила Сергеевича «Модификация метиловых эфиров жирных кислот», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне. По актуальности, степени обоснованности положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, научной новизне и практической значимости, достоверности результатов и уровню решения поставленных задач удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и полностью соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. № 842), а ее автор, Воронов Михаил Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 -Технология органических веществ.

Официальный оппонент -  
доктор технических наук,  
президент ООО "Синтез-ПКЖ"

А.Е.Федосов

25.12.2017

ООО "Синтез-ПКЖ"  
606000, Нижегородская область, г. Дзержинск,  
тер.Восточный промрайон Синтез, д.1.  
Телефон (8313) 25 90 90, факс (8313) 25 08 13  
E-mail: info@sintez-pm.com

Личную подпись доктора технических наук, президента ООО "Синтез-ПКЖ" Федосова Алексея Евгеньевича заверяю.

Инспектор по кадрам  
ООО "Синтез-ПКЖ"



Л.И.Рябинина