

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Черепановой Анны Дмитриевны «Разработка научных основ технологии переработки метиловых эфиров жирных кислот в пластификаторы и органические полупродукты», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Интенсивное развитие промышленности, особенно, связанной с производством органических веществ и продуктов на их основе, связано с образованием значительного количества отходов, приводящих к катастрофическому загрязнению окружающей среды и к дополнительным затратам на внедрением природоохранных мероприятий.

Поэтому во всех отраслях промышленности все большую объективную реальность приобретает необходимость внедрения технологий производства материалов получаемых на основе растительного сырья, способных к биоразложению, без применения узлов переработки на специальных энергозатратных технологических устройствах. К таким работам относятся различные превращения жиров и их производных, в частности, эпоксицированные производные масел, жирных кислот и их эфиров, которые уже зарекомендовали себя в качестве экологически безопасных пластификаторов и стабилизаторов поливинилхлорида. Показано, что эпоксицированные химикаты на основе жирового сырья могут быть использованы в качестве мономеров для эпоксидных смол или промежуточных продуктов для получения полиолов и производства полиуретанов.

Именно поэтому диссертационная работа Черепановой А.Д. на тему «Разработка научных основ технологии переработки метиловых эфиров жирных кислот в пластификаторы и органические полупродукты», является актуальной и имеет научное и практическое значение.

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка литературы, включающего 161 наименование. Текст изложен на 204 страницах, включает 80 рисунков и 14 таблиц и 2 приложения.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи, обоснованы научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приведен обзор научной литературы, посвященной окислению жиров и их производных молекулярным кислородом, рассмотрены процессы радикального и ферментативного аэробного окисления жирных кислот и их эфиров, выполнен анализ публикаций по эпексидированию масел и их производных с помощью таких реагентов, как надкислоты, органические гидропероксиды, пероксид водорода и молекулярный кислород.

Во второй главе приведены характеристики исходных веществ и вспомогательных материалов, а также методики проведения экспериментальных исследований, приготовления гомогенного катализатора (комплекса пропандиолата молибденила) и анализа реакционной массы, приведен перечень титриметрических и инструментальных физико-химических методов выполнения определения состава сырья и реакционных масс его превращения таких, как хроматография, хромато-масс-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия и протонный магнитный резонанс.

Продукты окисления метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) кислородом воздуха были испытаны в качестве пластификаторов поливинилхлорида.

В третьей главе представлены результаты подробного изучения кинетических закономерностей процесса окисления МЭЖК кислородом воздуха, приведены и обоснованы основные направления протекания реакций с указанием классов образующихся продуктов. Показано влияние различных параметров на характер протекания аэробного окисления МЭЖК, приведена разработанная математическая модель процесса.

На примере совместного аэробного окисления эфиров моно- и диненасыщенных жирных кислот (олеиновой C18/1 и линолевой C18/2)

представлены пути их превращения. Показано, что соотношение скоростей образования продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха может быть различным в зависимости от вида используемого сырья. Так, наличие индукционного периода в образовании побочных продуктов при окислении эфира оливкового масла позволило автору установить, что они образуются из первичных продуктов окисления. Результаты изучения окисления эфиров подсолнечного позволило автору сделать вывод, что в этом случае побочные продукты образуются по параллельному маршруту с эпоксидами и перекисными соединениями.

В этой же главе приведены результаты изучения влияния катализатора гидропероксидного эпоксидирования – комплекса молибденила – на селективность эпоксидирования двойных связей исходных эфиров, перекисными соединениями образующимися в ходе окисления. Выявлено, что наибольшую активность в реакции эпоксидирования катализатор проявляет в системах с максимальной исходной концентрацией эфиров мононенасыщенных жирных кислот. На основании этого автором сделан вывод о том, что перекисные соединения (или радикалы), образующиеся из эфиров моно- и диненасыщенных (полиненасыщенных) жирных кислот, обладают различной реакционной способностью в реакции эпоксидирования двойных углерод-углеродных связей, поэтому и селективность образования эпоксидированных производных МЭЖК изменяется при варьировании соотношения эфиров моно- и диненасыщенных жирных кислот в исходной смеси.

С использованием различных физико-химических методов анализа осуществлена идентификация продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха.

Установлено отсутствие в реакционной массе соединений, содержащих гидроксильные группы, что оказалось характерным для случаев аэробного окисления смесей МЭЖК различного состава, как в присутствии комплекса молибденила, так и без него. Сделан вывод о радикальном механизме эпоксидирования двойных углерод-углеродных связей, причем сопутствующий

эпоксидам продукт не является гидроксипроизводным, в отличие от продукта получаемого гидропероксидным эпоксидированием.

Показано, что карбонилсодержащие продукты деструкции углеводородных цепей жирных кислот присутствуют в реакционной массе лишь в малых количествах (как правило, до 3% масс.), а концентрация карбоновых кислот оказалась значительно ниже доли образующихся «побочных продуктов».

Отмечено, что в реакционной массе отсутствуют продукты олигомеризации.

Разработана математическая модель процесса аэробного окисления изучаемых эфиров. Предложенная модель основана на упрощенной схеме, в которой не представлены превращения высокорекреационноспособных промежуточных частиц – радикалов, порядки реакций приняты первыми, за исключением тех, которые необходимо было принять вторыми для получения адекватных расчетных данных.

Путем обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов для нелинейных функций найдены константы $k_1 - k_9$ процесса окисления используемых эфиров.

В четвертой главе показано, что получаемые смеси окисленных эфиров растительных масел проявляют неплохие пластифицирующие свойства для ПВХ. На основе результатов исследования был получен патент на «Способ получения пластификаторов».

Установлена возможность получения эпоксидированных соединений безопасным и экологичным способом – окислением кислородом воздуха.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые детально исследован состав продуктов процесса окисления метиловых эфиров жирных кислот растительных масел кислородом воздуха, установлены основные направления расходования эфиров, кинетические закономерности процесса, а также впервые разработана его математическая модель.

Впервые установлено наличие пластифицирующих свойств продуктов радикального аэробного окисления метиловых эфиров жирных кислот растительных масел для ПВХ.

Следует отметить, что теоретическая значимость работы обусловлена развитием представлений о радикальном окислении моно- и ди-ненасыщенных соединений: предложены не цепные механизмы радикального процесса окисления эфиров ненасыщенных жирных кислот кислородом воздуха.

Практическая значимость работы состоит в получении новых экологически безопасных пластификаторов ПВХ и полупродуктов органического синтеза, которые смогут в будущем послужить альтернативой используемым материалам нефтехимического происхождения, являющимися токсичными, способствующими загрязнению окружающей среды. Подтверждением практической значимости работы является получение по результатам работы патентов на изобретение Российской Федерации RU 2581051 и RU 2631113.

Таким образом, на основе результатов теоретических и экспериментальных исследований сформулированы выводы о научной, теоретической и практической значимости работы, последний из которых подтвержден документами, представленными в приложениях 1 и 2 диссертации.

Несмотря на общую положительную оценку работы, следует сделать ряд замечаний:

1. Несмотря на то, что практически во всех экспериментах проведены сравнительные испытания четырех образцов МЭЖК различных растительных масел не указан наиболее из них подходящий для синтеза пластификатора ПВХ.

2. При обсуждении результатов проведенных исследований нет обсуждений влияния компонентного состава исходных образцов МЭЖК различных растительных масел и реакционной массы их окислительной переработки на потребительские свойства пластификатора и тем более для другого направления использования.

3. В работе не представлена процессуальная или принципиальная технологическая схема окислительной переработки МЭЖК. не представлен материальный баланс и не установлены расходные коэффициенты всех реагентов.

4. В разделах, посвященных исследованиям с использованием молибденсодержащего катализатора, вероятно, следовало учесть о влиянии его на

стоимость пластификатора, так как цена металлического молибденового порошка составляла в последнее время величину на уровне 200\$/кг

5. Соединений молибдена в растворах, используемых в качестве катализатора, не стабильны во времени при хранении, образуют осадки, которые могут влиять на свойства конечного продукта. Поэтому было бы интересно знать, в каком состоянии соединение Mo находится в пластификаторе и как влияет на его физико-механические свойства.

6. Практическую значимость результатов исследования, вероятно, следует оценить по результатам сравнительной технико-экономической оценки, которые, к сожалению, не представлены в данном научном исследовании

Сделанные замечания не снизили в целом общую положительную оценку научной новизны, теоретической и практической значимости диссертационной работы.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертационной работы. Научные результаты, полученные в работе, опубликованы в 8 научных статьях по теме диссертационного исследования, из которых 4 статьи в журналах из перечня, рекомендуемого ВАК, и 1 статья, цитируемая в базе данных Web of Science; 10 тезисов докладов научных конференций и 2 патента на изобретение.

Диссертационная работа Черепановой А.Д. удовлетворяет паспорту специальности 05.17.04 –Технология органических веществ по пунктам 2 и 3 положения. Рецензируемая диссертация является квалификационной работой, в которой содержатся научно-обоснованные технологические решения, направленные на создание новых высокоэффективных энерго-ресурсосберегающих технологий, приносящих наименьший экологический ущерб.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, выводам, рекомендациям и полученным результатам диссертация полностью отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК, утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями по постановлению Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Черепанова Анна Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Официальный оппонент, д.т.н., профессор,
профессор Кафедры технологии синтетиче-
ского каучука Казанского национального
исследовательского технологического
университета (КНИТУ)

А.А.Петухов

420015, Казань, ул. К.Маркса, д.68

E-mail: Petukhov-AA@yandex.ru

Тел.: +7-965-603-07-42 (моб.)

Петухов Александр Александрович – доктор технических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Подпись профессора Петухова Александра Александровича заверяю:

