



УТВЕРЖДАЮ
И.о. ректора Ярославского
государственного
технического университета


Е.О. Степанова

09.04. 2019

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» на диссертационную работу и автореферат Черепановой Анны Дмитриевны «Разработка научных основ технологии переработки метиловых эфиров жирных кислот в пластификаторы и органические полупродукты», представленные на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Актуальность темы диссертационной работы

В настоящее время в мировой науке происходит активное развитие направлений, связанных со снижением вреда, наносимого окружающей среде. Это обусловлено масштабными загрязнениями почв и водоемов, в основном, за счет вредных выбросов различных заводов и фабрик, а также отсутствия во многих регионах площадок для переработки использованных материалов нефтехимического происхождения.

В частности, в области химии широкую известность получило такое направление как «зеленая химия», которое включает как разработку способов получения экологичных и биоразлагаемых веществ и материалов, так и разработку эффективных и безопасных технологий производств с сокращением доли используемых растворителей и опасных реагентов.

Различные производные жиров рассматриваются в качестве перспективного исходного сырья для производства экологически безопасных материалов, способных в будущем заменить нефтехимические материалы. К примеру, это могут быть биоразлагаемые нетоксичные добавки к полимерным композициям, мономеры для крупнотоннажных полимеров, растворители.

В диссертационном исследовании Черепанова А.Д. исследует процесс окисления метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК). В качестве окислителя и единственного реагента для получения функциональных

производных МЭЖК использован кислород воздуха. Таким образом, в данной работе получены теоретические основы процесса получения биоразлагаемых химикатов экологически безопасным способом.

Можно заключить, что диссертационная работа Черепановой А.Д. является актуальной и значимой для химической промышленности и может послужить основой для разработки перспективных технологий производств различных веществ и материалов путем окисления жирных кислот или их эфиров кислородом воздуха.

Научная значимость и новизна основных научных результатов

Выводы, сделанные на основе проведенного исследования, важны для развития представлений о радикальном окислении олефинов, в частности соединений с одной и двумя двойными углерод-углеродными связями. Впервые были детально исследованы различия в реакционной способности моно- и ди- ненасыщенных соединений.

Впервые были установлены кинетические закономерности окисления смесей МЭЖК различного состава кислородом воздуха, выявлены основные направления протекания реакций и групповой состав образующихся продуктов.

Впервые была разработана математическая модель процесса окисления МЭЖК кислородом воздуха, учитывающая основные направления расходования эфиров моно- и ди- ненасыщенных жирных кислот, которая адекватно описывает экспериментальные данные.

Впервые показано, что продукты радикального окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха обладают пластифицирующими свойствами в отношении ПВХ.

Практическая значимость результатов работы

Новые экологически безопасные пластификаторы ПВХ и полупродукты для промышленного органического синтеза, разработанные на основе настоящего диссертационного исследования, смогут в будущем заменить вещества и материалы нефтехимического происхождения, которые нередко являются токсичными и опасными для окружающей среды. Положительно повлияет на экологию и внедрение «зеленых» технологий производства химикатов, подобных предложенной в настоящем диссертационном исследовании.

Содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, включающего 161 библиографическую ссылку. Диссертация изложена на 204 страницах, содержит 80 рисунков, 14 таблиц и 2 приложения.

Во введении сформулированы актуальность, основная цель работы, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе приведен обзор литературы на тему окисления жиров и их производных молекулярным кислородом, а также эпоксицирования жирных кислот и масел различными агентами.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов и веществ, методики проведения окисления, приготовления гомогенного катализатора и анализа реакционной смеси.

Анализ реакционной смеси осуществлялся с помощью широкого спектра ручных (титриметрических) и инструментальных (хроматография, ИК-, ЯМР-, масс-спектрокопия) методов, которые позволяют в деталях установить характер происходящих в системе превращений.

В третьей главе, которая состоит из пяти подразделов, подробно описаны кинетические закономерности окисления МЭЖК различного состава кислородом воздуха. Установлены основные направления протекающих в системе превращений, а также классы образующихся продуктов. Подтверждением сделанным выводам служат данные всестороннего физико-химического анализа реакционной массы, а также математическое моделирование процесса окисления МЭЖК кислородом воздуха.

Кроме того, показано влияние различных факторов и параметров на характер протекающих реакций в ходе процесса радикального окисления МЭЖК.

В четвертой главе показано направление возможного применения продуктов окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха в качестве пластификаторов ПВХ, а также возможность получения предлагаемым способом эпоксицированных производных МЭЖК – перспективных полупродуктов для органического синтеза – путем окисления смесей МЭЖК с высокой долей мононенасыщенных компонентов.

Достоверность основных результатов работы

Научные результаты и выводы, представленные в диссертации, являются обоснованными, поскольку весь полученный в ходе настоящего исследования экспериментальный материал был тщательно и всесторонне

проанализирован. В работе были использованы современные методы анализа: различные виды хроматографии и спектроскопии.

Подтверждение основных результатов диссертации в опубликованных работах

Основное содержание диссертационной работы Черепановой А.Д. отражено в 8 научных статьях, из которых 4 статьи в журналах из перечня, рекомендуемого ВАК, и 1 статья, цитируемая в базе данных Web of Science. По результатам работы получено 2 патента РФ на изобретение. Кроме того, содержание работы обсуждалось на 9 конференциях и конгрессах.

Соответствие содержания автореферата содержанию и выводам диссертации

Автореферат по форме, содержанию и оформлению соответствует требованиям ВАК РФ. Содержание и выводы автореферата соответствуют изложенным материалам в тексте диссертации.

Общие замечания

По материалам работы имеются следующие замечания:

1. Автором получены чрезвычайно интересные данные, касающиеся образования перекисных соединений (в частности – гидроперекисей) эфиров моно- и ди- ненасыщенных кислот, которые по-разному участвуют в каталитической реакции гидропероксидного эпоксицирования, однако причины такого различия не установлены.
2. Для более убедительного доказательства образования продуктов Байера-Виллигера, автору следовало бы провести количественный анализ спектров ПМР исходных веществ и реакционной массы в конце реакции окисления.
3. В четвертой главе представлены доказательства использования эпоксидсодержащих производных МЭЖК, как пластификаторов смол ПВХ, однако неясно, насколько тщательно надо очищать реакционную массу от образующихся «легких» продуктов окисления.
4. В работе отсутствует информация о воспроизводимости экспериментов по окислению МЭЖК.
5. Не ясно, в какие именно органические полупродукты диссертант предлагает перерабатывать продукты окисления МЭЖК.
6. Имеется ряд замечаний по технологическим аспектам диссертации.

- Не решена проблема выделения катализатора окисления МЭЖК.
- Большая длительность реакции окисления может стать препятствием при реализации процесса.
- Следовало бы представить процессуальную схему получения пластифицирующих композиций, которая бы включала все стадии процесса, начиная с выделения МЭЖК из растительного масла и заканчивая получением пластифицирующей композиции.

Однако, высказанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Черепановой А.Д. Полученные результаты имеют важное научное и практическое значение.

Соответствие диссертационной работы заявляемой специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация Черепановой А.Д. соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.04 – Технология органических веществ – в том числе п. 1. Разработка технологий производств всей номенклатуры органических продуктов из разных сырьевых источников; 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

Диссертация Черепановой Анны Дмитриевны является законченной научно-квалификационной работой. Поставленные задачи полностью выполнены, достоверность выводов и положений, сформулированных по результатам работы, сомнений не вызывает.

По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа удовлетворяет требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автором разработаны научные основы технологии производства пластификаторов ПВХ и полупродуктов промышленного органического синтеза путем окисления смесей метиловых эфиров жирных кислот растительных масел кислородом воздуха.

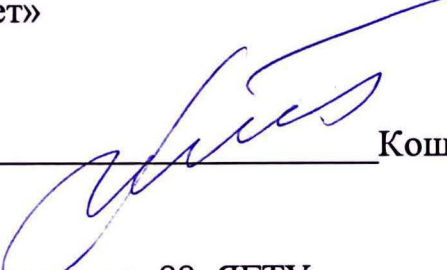
Автор диссертационной работы Черепанова Анна Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Отзыв на диссертацию Черепановой А.Д. обсужден и утвержден на заседании кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» 8 апреля 2019 года (протокол № 7).

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО
«Ярославский государственный технический университет»


_____ Абрамов И.Г.

Доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский
государственный технический университет»


_____ Кошель Г.Н.

Адрес 150023, г. Ярославль, Московский проспект, 88. ЯГТУ