



«УТВЕРЖДАЮ»

Врио ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева
З.Б. Ситдиков

« 07 » октября 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Получение присадки к топливу путём окислительной модификации метиловых эфиров жирных кислот» по научной специальности 2.6.10 – Технология органических веществ (химические науки) выполнена на кафедре химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

В процессе подготовки диссертации Савельев Евгений Алексеевич, «17» июня 1997 года рождения, являлся аспирантом кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Срок обучения в аспирантуре – с 01 сентября 2021 года по 31 августа 2025 года.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2025 году.

Научный руководитель – доктор химических наук по научной специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ, профессор, профессор кафедры

химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Сапунов Валентин Николаевич.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Получение присадки к топливу путём окислительной модификации метиловых эфиров жирных кислот» принято следующее заключение.

Диссертационная работа Савельева Евгения Алексеевича посвящена изучению теоретических основ переработки возобновляемого растительного сырья в присадку для топлива путём окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха.

Растительные масла и их производные являются перспективным возобновляемым сырьем для промышленного органического синтеза. Так, например, жирные кислоты (ЖК) и метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) нашли применение при производстве смазочных материалов, поверхностно-активных веществ, в топливной, агрохимической, косметической и лакокрасочной промышленности. В свою очередь, эпоксидированные производные масел могут использоваться при синтезе эпоксидных смол, а также как стабилизатор и пластификатор поливинилхлорида.

Как известно, МЭЖК нашли широкое применение в топливной промышленности ряда развитых стран: их используют в качестве альтернативного топлива для дизельных двигателей либо в чистом виде (марка В100), либо в качестве добавки к нефтяному дизельному топливу. В России согласно ГОСТ 32511-2013 допускается введение в дизельное топливо до 7 % об. МЭЖК. Однако, новые экологические стандарты подразумевают ужесточение требований к характеристикам сгорания топлив, а именно снижение допустимых пределов выбросов несгоревших частиц и оксидов азота. Разработка новых присадок и добавок к топливам на основе возобновляемого сырья с целью повышения чистоты выхлопных газов и

улучшения процесса сгорания топлива в двигателе является весьма актуальной задачей в топливной промышленности.

Для повышения цетанового числа в топлива добавляют специальные цетаноповышающие присадки. Самыми распространенными присадками для повышения цетанового числа являются присадки нитратного типа, например, 2-этилгексилнитрат (2-ЭГН). Однако, получение данного соединения представляет собой многостадийный процесс: получение н-бутаналя из пропилена, альдольная конденсация н-бутаналя, гидрирование с получением 2-этилгексанола, нитрование 2-этилгексанола. Необходимо обратить внимание, некоторые стадии требуют применения взрывоопасных (водород/гидрирование), либо токсичных и коррозионных реагентов (смесь серной и азотной кислот/ нитрование).

Как известно, органические пероксиды также могут применяться в качестве цетаноповышающей присадки. В настоящее время в России проводятся исследования по разработке присадок этого типа, однако на данный момент они не нашли широкого применения. Помимо преимуществ, связанных с более экологичным синтезом, пероксиды обладают рядом эксплуатационных преимуществ по сравнению с алкилнитратами: меньшая взрывоопасность, стабильность при хранении, не влияют на противоизносные свойства топлива, обладают хорошей совместимостью с противоизносными присадками, низкой коррозионной активностью, малотоксичны и не содержат азота (т.е. не влияют на выбросы NO_x при сгорании). Однако, как правило, они менее эффективны и плохо совместимы с герметизирующими веществами.

Таким образом, актуальность данной работы заключается в исследовании возможных путей получения веществ, составляющих альтернативу существующим. При этом весь жизненный цикл продукта, начиная от синтеза и заканчивая целевым применением, должен исключать использование токсичных реагентов, а также снижать негативное воздействие на окружающую среду.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Впервые идентифицированы вещества, содержащие сложноэфирные группы, образующиеся в ходе окисления МЭЖК кислородом воздуха;

2. Установлена возможность применения гидропероксидов МЭЖК в роли промотора воспламенения дизельного топлива;
3. Установлены физико-химические закономерности процессов каталитического синтеза и разложения гидропероксидов МЭЖК.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Установлено, что при окислении МЭЖК растительных масел кислородом воздуха образуются сложные эфиры муравьиной кислоты.
2. Показано, что при увеличении доли диненасыщенных молекул в исходной смеси МЭЖК возрастает количество α -ненасыщенных альдегидов среди лёгких продуктов окисления. В водной фазе лёгкой фракции происходит накопление муравьиной кислоты в ходе окисления смеси МЭЖК с преимущественным содержанием мононенасыщенного сырья, в свою очередь, в случае диненасыщенного сырья накапливается уксусная кислота.
3. В ходе проведённых экспериментов выделили фракцию, содержащую в своём составе сложные эфиры, образующиеся в ходе окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла. Из-за увеличения концентрации «новых» эфиров на ЯМР-спектрах удалось добиться обособления сигналов характерных для α - и β -атомов, а также карбонильной группы, отличающихся от исходного сырья.
4. Установлено, что спиртовая группа образующихся сложных эфиров обладает длиной в несколько атомов углерода (порядка C_8-C_9), что говорит о том, что образующаяся сложноэфирная группа возникает внутри исходной углеводородной цепи МЭЖК.
5. Установлено, что добавление пероксидных соединений, полученных в ходе окисления МЭЖК, в топливную смесь позволяет улучшить некоторые показатели работы дизельного двигателя. Таким образом, целесообразно рассматривать их возможное комплексное применение совместно с цетаноповышающими присадками для увеличения полноты сгорания топлива и уменьшения дымности выхлопных газов.

6. Продemonстрирована возможность проведения процесса окисления МЭЖК таким образом, чтобы в реакционной смеси накапливалось высокое содержание перекисных соединений. Добавка N-гидроксифталимида позволяет существенно снизить индукционный период окисления, что обеспечивает меньшее время пребывания в реакторе.

7. Определён оптимум концентрации N-гидроксифталимида в реакционной смеси для обеспечения высоких концентраций пероксидов и снижения индукционного периода.

8. Установлены особенности процесса разложения гидропероксидов. Изменение энергии активации процесса связано с изменением лимитирующей стадии реакции из-за образования пероксидными соединениями водородных связей.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 3 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science.

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (г. Улан-Удэ, 2020 г.); Кирпичниковских чтениях – XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (г. Казань, 2021 г.); XVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва, 2021 г.); V Международной научно-технической конференции «Минские научные

чтения-2022» (г. Минск (Республика Беларусь), 2022 г.); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (п. «Сириус», 2024 г.).

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Cherepanova, A. A new green method for the production polyvinylchloride plasticizers from fatty acid methyl esters of vegetable oils / A. Cherepanova, E. Savel'ev, L. Alieva, I. Kuznetsova, V. Sapunov // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2020. – Vol. 97. – No. 11. – P. 1265-1272. – DOI 10.1002/aocs.12415. (**Scopus, WoS**)
2. Cherepanova, A. Performance of a Diesel Engine Run with Kerosene–Rapeseed Oil Blends Doped with Ignition Promoters / A. Cherepanova, D. Ukhanov, E. Savel'ev, V. Sapunov // SAE International Journal of Fuels and Lubricants. – 2023. – Vol. – 17. – No. 2. – P. 04-17-02-0008. – DOI 10.4271/04-17-02-0008. (**Scopus, WoS**)
3. Савельев, Е. А. Образование муравьиной кислоты и ее эфиров при окислении метиловых эфиров жирных кислот / Е.А. Савельев, А.Д. Черепанова, В.Н. Сапунов // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96. – № 1. – С. 104-111. – DOI 10.31857/S0044461823010127. (**Scopus, WoS**)

Публичные доклады на международных и российских научных мероприятиях:

1. Черепанова, А.Д. Окисление метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха / А.Д. Черепанова, Л.А. Алиева, Е.А. Савельев, В.Н. Сапунов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. В 6 томах. – Т. 4. – Санкт-Петербург. – 2019. – 488 с. – С. 123.
2. Черепанова, А.Д. Аэробное окисление метиловых эфиров жирных кислот растительных масел / А.Д. Черепанова, Л.А. Алиева, Е.А. Савельев, В.Н. Сапунов // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. В 2-х частях. Часть 2. / отв. ред. Е.Г. Хайкина. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ со РАН, 2020. – 180 с. – С. 85-86.

3. Савельев, Е.А. Получение биоразлагаемого пластификатора поливинилхлорида из метиловых эфиров жирных кислот растительных масел / **Е.А. Савельев**, А.Д. Черепанова, В.Н. Сапунов // Кирпичниковские чтения: сборник тезисов докладов XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – Том 1. – Казань, 2021. – 288 с. – С. 70-71.
4. Савельев, Е.А. Получения биоразлагаемого пластификатора поливинилхлорида / **Е.А. Савельев**, А.Д. Черепанова, В.Н. Сапунов // Успехи в химии и химической технологии. – Москва. – 2021. – Т. 35. – № 7 (242). – С. 84-86.
5. Савельев, Е.А. Исследование продуктов аэробного окисления метиловых эфиров ненасыщенных жирных кислот / **Е.А. Савельев**, А.Д. Черепанова, В.Н. Сапунов // Импортзамещение, научно-техническая и экономическая безопасность: сборник статей V Международной научно-технической конференции «Минские научные чтения-2022». В 3-х томах. – Т. 3. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2022. – 281 с. – С. 173-177.
6. Воронов, М.С. Кластер производств химических продуктов на базе растительных масел / М.С. Воронов, В.Н. Сапунов, Р.А. Козловский, Ю.П. Сучков, Д.С. Князев, И.С. Козеева, **Е.А. Савельев**, Я.А. Ибатов, В.Э. Петрова, К.Ш. Якубов, А.С. Качаева, Д.А. Пастухова // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник тезисов докладов в 7 томах. – Москва: ООО «Буки Веди», 2024. – 528 с. – ISBN 978-5-00202-666-1 – Т. 2. – С. 270.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.10. Технология органических веществ в части:

п.1. Разработка технологий производств всей номенклатуры органических веществ и продуктовых фракций из различных, в том числе возобновляемых природных сырьевых источников;

п.2. Разработка физико-химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Савельева Евгения Алексеевича является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Савельеву Евгению Алексеевичу; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Получение присадки к топливу путём окислительной модификации метиловых эфиров жирных кислот» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Диссертация рассмотрена на расширенном заседании кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», состоявшемся «21» марта 2025 года, протокол № 08. В обсуждении приняли участие: доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Козловский Р.А.; доктор химических наук,

профессор, профессор кафедры Сапунов В.Н.; кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Староверов Д.В., кандидат химических наук, доцент кафедры Воронов М.С.; доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Бухаркина Т.В.; кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории № 2 сектора 6 Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН Черепанова А.Д.

Принимало участие в голосовании 6 человек. Результаты голосования: «За» - 5 человек, «Против» - 0 человек, воздержались - 1 человек, протокол № 08 от «21» марта 2025 г.

Председатель заседания,
заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

Р. А. Козловский

Секретарь заседания

Д. В. Староверов