

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук Есиповича Антона Львовича
на диссертационную работу **Ибатова Ярослава Алексеевича** на тему
«Разработка процесса получения смазочных масел алкоголизом метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 – Технология органических веществ

Диссертационная работа Ибатова Ярослава Алексеевича посвящена решению актуальной задачи - разработке новой высокоэффективной технологии производства востребованных продуктов - эфиров жирных кислот и этиленгликоля, включенных в Перечень критической промышленной продукции Минпромторга России.

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки и внедрения отечественных технологий производства эфиров жирных кислот и полиолов. Данные продукты используются в различных отраслях промышленности, в том числе в качестве синтетических эфирных масел и компонентов смазок, в качестве пластификаторов, в качестве стабилизаторов эмульсий в косметической продукции и бытовой химии и др. Данные продукты включены в Перечень критической промышленной продукции Минпромторга России, при этом основная доля потребности удовлетворяется за счет импортной продукции.

Следует также отметить, что на сегодняшний день основным способом получения эфиров жирных кислот и полиолов является прямая этерификация жирных кислот с использованием минеральных кислот в качестве катализаторов. Данный процесс сопряжен с существенными технологическими сложностями: жесткими условиями этерификации (температура реакционной стадии может достигать 250°C); получением в качестве побочных продуктов межмолекулярной дегидратации смеси моно-, ди-, три- и полиэтиленгликоля и сложных эфиров на их основе, а также токсичного взрывоопасного продукта – диоксана; высокая коррозионная активность кислотных катализаторов; образование больших количеств стоков.

Предлагаемый в рамках диссертационной работы альтернативный процесс предполагает алкоголиз метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) полиолами. Применение данного метода, по сравнению с этерификацией, позволяет повысить селективность образования целевых продуктов, снизить рабочую температуру процесса до 100–150°C; использовать оборудование из более доступных материалов за счет низкой коррозионной активности среды. При этом полиолы и МЭЖК в настоящее время производятся в России в большом объеме, что позволяет существенно снизить импортозависимость производства.

Научная новизна:

1. Впервые обоснована связь структуры образующихся циклических алкоголятов щелочных металлов с их реакционной способностью в процессе алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем.

2. Впервые предложена кинетическая модель алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем в присутствии основных катализаторов, учитывающая баланс форм катализатора.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Исследован механизм основно-каталитического алкоголиза сложных эфиров карбоновых кислот этиленгликолем.

2. Обосновано протекание сопряжённых эндергонических и экзергонических реакций, связанных со структурообразованием этиленгликолятов щелочных металлов, которое необходимо учитывать при построении математической модели процесса.

3. Предложен высокоселективный способ получения сложных эфиров жирных кислот и этиленгликоля, позволяющий сократить расходный коэффициент по катализатору.

Диссертация изложена на 186 страницах, содержит 56 рисунков, 32 таблицы, включает введение, 4 главы, заключение, 2 приложения, список литературы из 159 источников.

Во введении обоснована актуальность работы, степень ее проработанности, сформулированы цель и основные задачи, описана научная

новизна, практическая и теоретическая значимость, а также указаны личный вклад автора и апробация результатов.

В первой главе проведен анализ рынка целевых продуктов – сложных эфиров полиолов и жирных кислот, проведен обзор основных способов получения продуктов, показаны основные физико-химические и кинетические закономерности протекающих реакций и дана сводка по технологическим аспектам производства указанных веществ.

Во второй главе изложены характеристики исходных веществ и материалов, методики проведения алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот и капроновой кислоты, методики разделения продуктов алкоголиза, методики анализа реакционной смеси и методика квантово-химического моделирования структур веществ.

В главе 3 приведены результаты исследования физико-химических закономерностей основно-каталитического алкоголиза. Рассмотрены общие сведения об алкоголизе МЭЖК этиленгликолем, выполнен скрининг различных катализаторов, проведено однофакторное исследование, построена кинетическая модель процесса и определены ее параметры.

В главе 4 приведены основные требования к получаемым сложным эфирам жирных кислот и этиленгликоля, рассмотрены способы интенсификации алкоголиза с целью повышения показателей процесса, проведена апробация методов выделения целевых продуктов, составлена принципиальная технологическая схема с описанием и материальным балансом.

По результатам исследований разработана принципиальная технологическая схема алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем, включающая реакционный узел и узел выделения сложных эфиров. Представлены описание и материальный баланс технологической схемы.

Достигаются следующие показатели процесса: конверсия МЭЖК – 98,6%, выход моноэфира – 22,3% и выход диэфира – 61,7%. Получаемый продукт представляет собой маслянистую жидкость, включающую смесь

моно- и диэфиров этиленгликоля и жирных кислот в массовом отношении 20/80 с минимальным содержанием ЭГ и МЭЖК. Индекс вязкости продукта $VI = 492$.

В заключении представлены выводы по диссертационной работе.

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, в том числе: 2 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных, тезисы 5 докладов на российских и международных профильных конференциях.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Раздел 3.1 «Общие сведения об алкоголизе метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем» более логично бы выглядел после раздела 3.2 «Скрининг катализаторов алкаголиза», так как в разделе 3.1 преимущественно представлена информация о процессе катализа КОН, который был выбран в качестве основного катализатора в разделе 3.2.

2. Методом неводного кислотного-основного титрования были проанализированы индивидуальные растворы КОН и RCOOK (раздел 2.4.2). На основании чего была обоснована возможность раздельного их определения в смесях. А индивидуальные растворы гликолята и метилата калия не исследовались? Они также образуются в исследуемой реакционной системе и могут влиять на результат данного анализа.

Какими еще методами определялось содержание калиевых солей жирных кислот в реакционной массе?

3. В разделе 3.1 (стр. 87-88) указано, что наблюдается резкое торможение процесса, за счет дезактивации катализатора, связанное с образованием мыл. В тоже время, в тех же условиях и за тоже время, но с отгонкой метанола достигаются высокие степени превращения МЭЖК.

Кроме того, низкая каталитическая активность калиевых мыл была показана в разделе 3.2 (стр. 93). Однако в разделе 4.1 (стр. 138-139) уже отмечается, что при проведении процесса с отгонкой метанола при возврате в реакционную массу фазы этиленгликоля с содержанием соли калия в

количестве 4,6% масс (а также в условиях эксперимента с добавлением стеарата калия вместо КОН в количестве 5,4% масс.) конверсия МЭЖК (порядка 60% за 120 мин процесса) и выходы эфиров значительны (хоть и параметры процесса ниже, чем при использовании КОН).

Исходя из этого несколько вопросов:

Не связано ли торможение процесса без отгонки метанола с достижением равновесия в системе реакций при накоплении некоторого количества метанола? Почему метанол приводит к ускорению дезактивации катализатора (стр. 124-125)? Может ли метанол оказывать такой же эффект дезактивации на калиевые соли ЖК?

Не вводили добавочную порцию свежего катализатора после торможения процесса без отгонки метанола? Пробовали вводить метанол в исходную реакционную смесь и проводить процесс без отгонки?

4. Почему не рассматривался карбонат калия в качестве эффективного катализатора? В качестве недостатка карбоната калия указана его низкая растворимость (стр. 94). Однако это может свидетельствовать об его большей активности. Не проводились эксперименты с меньшей дозировкой карбоната калия. Кроме того, следует отметить, что конверсия МЭЖК при использовании карбоната не сильно уступает конверсии в присутствии КОН. В тоже время выходы эфиров при использовании карбоната выше (судя по картинке, суммарная селективность по эфирам близка к 100%), что говорит об отсутствии образования мыл.

5. Утверждать, что «кинетическая модель удовлетворительно описывает процесс алкоголиза как в гомогенной среде (в присутствии диоксана), так и в двухфазной системе без растворителя» не совсем корректно. Так как разные коэффициенты (константы), то и модели разные.

Наибольшие расхождения в константах $k-1$ и $k-2$ для реакций взаимодействия метилата калия с моно и диэфиром. Как данный результат можно интерпретировать?

6. Для полученной смеси эфиров исследованы плотность, кинетическая и динамическая вязкость, определен индекс вязкости.

Для масел не принято определяют кинематическую вязкость через кажущуюся вязкость по Брукфильду. На метод определения кинематической вязкости масел действует ГОСТ 33-2016 с использованием капиллярного вискозиметра. Динамическую вязкость уже определяют из кинематической с учетом плотности.

Для оценки возможности использования эфиров в качестве компонента смазочных материалов исследованных параметров недостаточно. Большое значение имеют низкотемпературные свойства (температура застывания, динамическая вязкость при отрицательных температурах), стабильность (стойкость к термомеханической деструкции, окислительная стабильность), эмульгируемость (моторные масла и гидравлические жидкости должны легко сепарироваться с водой) и др. параметры.

Достоверность результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих апробированных методов исследования с применением современных приборов физико-химического анализа. Диссертация выполнена на высоком научном уровне.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.10. Технология органических веществ, в части направления исследований: 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», п.5. «Разработка, исследование и создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе. Исследование механизмов, кинетики и термодинамики химических процессов для разработки новых технологий. Разработка сопряженных химических технологий получения органических веществ».

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертации.

Диссертация Ибатова Ярослава Алексеевича на тему: «Разработка процесса получения смазочных масел алкоголизом метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук является завершенной научно-квалификационной работой.

Диссертация соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора №103 ОД от 14.09.2023 г. (в текущей редакции), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Ибатов Ярослав Алексеевич, заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 «Технология органических веществ».

Официальный оппонент

Кандидат химических наук (кандидатская диссертация по специальности 05.17.04 – «Технология органических веществ»), доцент кафедры «Химические и пищевые технологии» Дзержинский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

«16» 09



Есипович Антон Львович

606026, Нижегородская область, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49, ДПИ НГТУ

Телефон +7 908-167-32-66

e-mail: alesipovich@gmail.com.

