

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Евгения Алексеевича Савельева «Получение присадки к топливу путём окислительной модификации метиловых эфиров жирных кислот», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.10.»Технология органических веществ».

Актуальность темы выполненной работы

Диссертационная работа Савельева Е.А. посвящена исследованию процесса аэробного окисления метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в целом и изучению научных основ получения промотирующей присадки к топливу.

Экологические стандарты подразумевают ужесточение требований к характеристикам сгорания топлив, а именно снижение допустимых пределов выбросов несгоревших частиц и оксидов азота. Для повышения полноты сгорания в топлива добавляют специальные цетаноповышающие присадки. Самыми распространенными присадками для повышения цетанового числа являются присадки нитратного типа, например, 2-этилгексилнитрат. Однако органические пероксиды также могут применяться в качестве промотирующей присадки. 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).

Таким образом, 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.

сное содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Савельева Е.А. выстроена в традиционном формате и изложена на 157 страницах компьютерного текста, включает 84 рисунка и 17 таблиц. Она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, общих выводов, списка сокращений, списка литературы, включающего 349 источника.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В Главе 1 приведён обзор литературы по тематике исследования, описаны основные современные тенденции применения растительных масел, как альтернативного сырья для химической промышленности. Приведён обширный перечень коммерческих продуктов на базе МЭЖК и жирных кислот. Рассмотрен механизм радикально-цепного окисления МЭЖК кислородом воздуха. Описаны основные пути превращения гидропероксидов с образованием продуктов деструкции жирнокислотной цепи сложных эфиров и продуктов олигомеризации. Особое внимание уделено образованию сложноэфирных групп в ходе окисления МЭЖК. Автор приводит различные механизмы их образования на основе многочисленных литературных источников.

В Главе 2 раскрываются материалы и методы, приводятся объекты исследования: смеси МЭЖК растительных масел, а также перечень вспомогательных веществ. В методах рассматриваются синтез сырья и его окисление, описаны методики препаративного разделения реакционной смеси (микромолекулярная дистилляция, тонкослойная и колоночная хроматографии), нейтрализации реакционной смеси и этерификации кислот

лёгкой фракции окисления. Приводятся методики физико-химического анализа продуктов окисления МЭЖК: газовая, газожидкостная и жидкостная хроматографии, масс-спектрометрия, ИК-, ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии, титриметрическое определение содержания кислот, сложных эфиров, двойных связей, органических пероксидов. Описана методика испытания работы полноразмерного дизельного двигателя.

В Главе 3 приведены результаты изучения особенностей процессов синтеза и разложения гидропероксидов, установлены оптимальные условия процесса окисления для достижения максимальной концентрации пероксидных соединений в реакционной смеси. Представлены результаты исследования состава продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха. Анализ были подвергнуты как продукты расщепления жирнокислотных цепей, собранные в ледяную ловушку на линии отходящего воздуха, так и входящие в состав основного реакционного объёма, заключённого непосредственно в барботажной колонне. Установлено строение и предложен механизм образования «новых» сложноэфирных групп.

Приведены следующие результаты:

- продемонстрированы закономерности образования и расходования гидропероксидов МЭЖК. Установлены температурные зависимости для обоих процессов. Изучено влияние добавки кислот на скорость разложения гидропероксидов.
- изучен состав лёгких продуктов окисления МЭЖК, которые непрерывно удаляются из реакционной смеси при повышенных температурах и непрерывном барботаже воздуха.
- приведены результаты изучения строения сложных эфиров, образующихся в ходе процесса окисления.
- установлена возможность применения смесей продуктов окисления МЭЖК в качестве промотирующей добавки к топливу.
- изучен процесс синтеза гидропероксидов МЭЖК в присутствии N-гидроксифталимида, который выступает в роли катализатора радикальных

реакций, образуя радикал $\text{PINO}\cdot$. Соискатель установил, что добавление катализатора не позволяет увеличить максимальную концентрацию целевых соединений.

- приведён материальный баланс установки синтеза гидропероксидов МЭЖК производительностью 1000 кг/ч в пересчёте на чистые вещества.

Завершают работу общие выводы, список сокращений и список цитируемой литературы.

Научная новизна диссертации

1. Впервые была выделена фракция веществ, содержащих в своём составе сложные эфиры, образующиеся при окислении МЭЖК, с концентрацией, достаточной для их анализа с помощью спектральных методов анализа.
2. Установлены закономерности синтеза и разложения гидропероксидов МЭЖК.
3. Изучена и продемонстрирована возможность применения гидропероксидов МЭЖК в роли промотирующей добавки к дизельному топливу на полноразмерном четырёхцилиндровом двигателе.

Теоретическая и практическая значимость диссертации

Теоретическая значимость проведённых исследований обусловлена необходимостью изучения процессов окисления ненасыщенных соединений. Установлено строение веществ, увеличивающих концентрацию сложноэфирных групп в реакционной смеси. Продemonстрирована возможность целенаправленного как каталитического, так и некаталитического синтеза гидропероксидов МЭЖК с достижением высокой концентрации целевых соединений.

Практическая значимость исследования заключается в синтезе безопасной для окружающей среды промотирующей добавки к дизельному топливу на основе возобновляемого растительного сырья, которая повышает экологичность процесса сгорания топлива.

Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов диссертации

Автором опубликовано 4 научные статьи в журналах, входящих в перечень «Белого списка» по теме диссертационного исследования; основные результаты проведённого исследования обсуждались на 6 конференциях и конгрессах.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Результаты, приведённые в данной диссертационной работе, представляют научную и практическую ценность для предприятий, производящих цетаноповышающие добавки для дизельных сортов топлива. Полученные в процессе работы данные и сформулированные Савельевым Е.А. выводы могут служить основой для дальнейших исследований в данной области сотрудниками химических институтов. Результаты диссертации также могут быть использованы технологами, работающими в сфере разработки инновационных добавок к топливам.

Замечания и рекомендации по диссертации

Работа написана стилистически грамотным научным языком. Научные положения, выводы и заключения вытекают из представленных автором экспериментальных данных и теоретических положений. Диссертантом четко сформулированы и профессионально грамотно решены все поставленные в диссертационной работе задачи, убедительно и достоверно изложены полученные результаты. Выводы соответствуют цели и задачам исследования.

Однако при общей положительной оценке диссертационной работы, при ее рассмотрении возникли следующие вопросы и замечания:

1. Одной из интересных находок автора является излом линии графика Аррениуса. По результатам поставленных экспериментов автор установил, что изменение константы скорости процесса разложения гидропероксидов МЭЖК подсолнечного масла от температуры нетипично и график в координатах Аррениуса $\ln(k) - 1/T$ не имеет линейного характера (Рис 34). При температуре порядка 120°C наблюдается излом линии. Автор дает этому феномену свое объяснение - (Рисунки 35 и 36). Излом связан с тем, что разрыву связи «О-О» в молекуле гидропероксида предшествует образование водородной связи, которая снижает энергию активации дальнейшего распада, аналогично представленным данным в работе. Прямым доказательством явилась бы серия опытов с добавками различных доноров протонов. Если гипотеза правильная, то область излома Аррениусовской зависимости должна меняться, в зависимости от донора протонов, показывая различные области излома (рис 35).

2. Приведённые в п.3.1.2 значения активационных параметров для экспериментов при 130-170°C могут быть ошибочно оценены из-за высоких значений конверсии за 1 час проведения эксперимента. Необходимо провести сравнение расчётных и экспериментальных значений концентраций пероксидных соединений при $\ln A$ и E_A , соответствующих правой ветви графика (рисунок 34).

3. Соискателю следовало подробнее описать механизм действия присадки при сгорании дизельного топлива.

4. Исходя из полученных результатов в серии экспериментов по окислению МЭЖК с добавкой N-гидроксифталимида логично сделать вывод, что N-гидроксифталимид выступает в роли «инициатора», снижая индукционный период окисления. Было бы логичнее использовать общеизвестные инициаторы радикальных процессов, например, дикумилпероксид.

5. В тексте встречается незначительное количество неудачных формулировок и грамматических ошибок.

Указанные замечания не снижают значимости диссертационной работы, полученные результаты и выводы не вызывают сомнений.

Заключение

Диссертация Савельева Евгения Алексеевича на тему: «Получение присадки к топливу путём окислительной модификации метиловых эфиров жирных кислот» на соискание ученой степени кандидата химических наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной задачи по разработке научных основ технологии синтеза промотора воспламенения дизельного топлива с целью повышения полноты сгорания и экологичности выхлопных газов.

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.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.

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, Савельев Евгений Алексеевич, заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 "Технология органических веществ".

Официальный оппонент

Доктор химических наук (докторская диссертация по специальности 05.17.04 – «Технология органических веществ»), профессор, профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»

« 6 » июня 2025 г.

Зотов Юрий Львович

400005, г. Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28, Волгоградский государственный технический университет

Телефон +7 (8442) 24-80-78

e-mail: ylzotov@mail.ru.

