

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

ИБАТОВА ЯРОСЛАВА АЛЕКСЕЕВИЧА

**«РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ АЛКОГОЛИЗОМ
МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ»,**

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

2.6.10. Технология органических веществ

Диссертационная работа Ибатова Ярослава Алексеевича посвящена разработке научных основ технологии синтеза сложных эфиров этиленгликоля и жирных кислот, получаемых из масложирового сырья.

Актуальность разработки технологий получения сложных эфиров жирных кислот и полиолов определяется, в частности, их отнесением к критической промышленной продукции химической отрасли Российской Федерации. Расширение области применения таких соединений в различных направлениях промышленной химии обуславливает необходимость совершенствования существующих и разработки новых способов их получения, ориентированных на использование доступного сырья и повышение эффективности технологических процессов. В промышленной практике синтез сложных эфиров жирных кислот преимущественно осуществляется посредством прямой этерификации жирных кислот алифатическими спиртами. Использование для этого многоатомных спиртов, в частности этиленгликоля, сопровождается существенными технологическими ограничениями. К ним относятся невысокая производительность реакционной стадии, необходимость проведения процесса при повышенных температурах, а также протекание побочных превращений этиленгликоля. Высокая коррозионная активность реакционной среды, в свою очередь, предъявляет повышенные требования к конструкционным материалам оборудования.

Автор диссертационной работы справедливо заключает, что одним из перспективных вариантов решения указанных проблем является получение сложных эфиров жирных кислот путем алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) этиленгликолем. Данный подход создает предпосылки для повышения селективности процесса в отношении целевых продуктов и позволяет проводить реакцию при существенно более мягких температурных условиях. Дополнительным преимуществом является относительно низкая коррозионная активность реакционной среды. При этом переход к алкоголизу не требует принципиального усложнения технологической схемы.

Несмотря на перечисленные преимущества, процесс алкоголиза МЭЖК диолами остается недостаточно изученным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. В научной литературе отсутствует систематизированное описание его кинетических закономерностей и недостаточно установлено влияние основных параметров процесса на скорость превращения исходных веществ, направление реакций и распределение целевых продуктов. Требуется дополнительного изучения закономерности образования моно- и диэфиров этиленгликоля, влияние температуры, соотношения реагентов и природы каталитической системы, а также физико-химические особенности взаимодействия компонентов реакционной среды. Это определяет необходимость комплексного исследования механизма и кинетики процесса, а также разработки научных основ его технологической организации, что, в свою очередь, ещё раз подчёркивает **актуальность** диссертационной работы.

Дополнительным фактором, определяющим перспективность данного направления, является доступность исходных компонентов. Сочетание МЭЖК и этиленгликоля в качестве исходных веществ создает предпосылки для организации производства сложных эфиров жирных кислот с использованием преимущественно доступной отечественной сырьевой базы.

Научная новизна диссертационного исследования подтверждается следующим. Впервые показана и подтверждена экспериментально связь структуры образующихся циклических форм алкоголятов щелочных металлов с их реакционной способностью в процессе алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем. Впервые предложена кинетическая модель алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем в присутствии основных катализаторов, учитывающая баланс форм катализатора и его дезактивацию по реакции омыления. Показано наличие каталитической активности калийных солей жирных кислот в условиях алкоголиза МЭЖК этиленгликолем.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о механизме основно-каталитического алкоголиза сложных эфиров карбоновых кислот этиленгликолем. Обосновано протекание сопряжённых эндергонических и экзергонических реакций, связанное со структурообразованием этиленгликолятов щелочных металлов, которое необходимо учитывать при построении математической модели процесса.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что предложен высокоселективный способ получения смеси моно- и диэфиров этиленгликоля и жирных кислот в массовом отношении 20/80, позволяющийкратно сократить расходные

нормы потребления катализатора КОН посредством рецикла не вступившего в реакцию этиленгликоля при сохранении основных показателей процесса.

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

Во введении автором обоснована актуальность темы, приводятся цель и задачи исследования, раскрывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Описаны выносимые на защиту положения, охарактеризовано личное участие автора в подготовке диссертационной работы.

В первой главе приведён обзор зарубежной и отечественной литературы по теме диссертационной работы, включающий краткий анализ рынка сложных эфиров полиолов и жирных кислот, обзор основных способов получения продуктов, показаны основные физико-химические и кинетические закономерности протекающих реакций и дана сводка по технологическим аспектам производства указанных веществ. В выводах из обзора автор обоснованно заключает об отсутствии систематизированных данных по алкоголизу алкиловых эфиров карбоновых кислот полиолами, в частности, этиленгликолем, подтверждая актуальность своего исследования.

Во второй главе исчерпывающим образом охарактеризованы реагенты и материалы, использовавшиеся в работе; описаны 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 разделах **третьей главы диссертации** автором приведены результаты исследования физико-химических закономерностей исследуемого процесса 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 частности, в ходе экспериментов установлено, что реакционная система алкоголиза гетерофазна, реакция протекает с неполной конверсией и отмечается высокая скорость дезактивации катализатора. Протестированы разные типы катализаторов, таких как гидроксиды, оксиды, карбонаты, соли щелочных и щелочноземельных металлов, минеральные кислоты, органические кислоты и кислоты Льюиса. Показано, что максимальной активностью обладает КОН. Приведены результаты серии однофакторных экспериментов с варьированием концентрации катализатора, концентрации этиленгликоля, температуры и типа карбоновой кислоты. В ходе

исследований автором экспериментально подтверждено протекание реакции взаимного превращения моноэфиров этиленгликоля и жирных кислот (МОЭФ-С18) в диэфиры этиленгликоля и жирных кислот (ДИЭФ-С18) в отсутствие МЭЖК. Предложена схема реакций основно-каталитического алкоголиза МЭЖК этиленгликолем, выполнено построение кинетической модели алкоголиза метилового эфира капроновой кислоты этиленгликолем. В заключительном разделе третьей главы рассмотрена гипотеза о стабилизации циклической формы этиленгликолята калия.

В четвёртой главе диссертационной работы представлены 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. Приведены характеристики получаемого продукта, обосновывающие перспективность его использования в составах смазочных материалов.

В заключении представлены выводы по диссертационной работе.

Хотелось бы отметить некоторые вопросы и замечания по работе, которые не снижают её ценности, высокий научный уровень и безусловную практическую значимость.

1. Автором установлено, катализатор быстро дезактивируется после начала реакции, а дробное введение катализатора (раствора КОН в этиленгликоле) не привело к интенсификации процесса. Возможно ли, что режим непрерывной подачи катализатора может привести к желаемому результату?

2. При описании результатов квантово-химического моделирования (стр. 98 диссертации) автор делает предположение, что по мере увеличения радиуса катиона металла планарная конфигурация этиленгликолята деформируется, что приводит к снижению её устойчивости. В этом случае логичным было бы проиллюстрировать данное предположение результатами расчётов пространственной геометрии молекул.

3. Далее указано (стр. 99 диссертации), что энергия стабилизации циклического алкоголята коррелирует со скоростью растворения гидроксида металла в этиленгликоле. В данном случае также следовало бы подтвердить данный факт конкретными значениями указанных параметров.

4. Утверждение, что этиленгликоль отличается от глицерина и триметилпропана способностью формировать в растворе кластерные структуры (стр. 102 диссертации), в свете последних исследований представляется спорным, по крайней мере, в отношении глицерина.

5. В ходе экспериментов автором был установлен факт зависимости состава продуктов алкоголиза от длины углеводородной цепи в составе исходных метиловых эфиров (стр. 109 диссертации). Чем, по мнению автора, может быть объяснено значительное снижение скорости накопления диэфиров при уменьшении длины углеводородной цепи?

6. На стадии скрининга катализаторов (п. 3.2 диссертации) автором было установлено, что лучшие показатели процесса алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем наблюдаются при использовании мелкодисперсного гидроксида кальция. Несколько лучшие результаты по конверсии МЭЖК, выходам моно- и диэфиров были получены при использовании гидроксида натрия. Каким образом автор может объяснить их лучшую каталитическую активность в контексте результатов проведённого далее квантово-химического моделирования?

7. В тексте диссертации кое-где встречаются ошибки, несогласованность окончаний, пропущенные слова.

Высказанные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование, выполненное на высоком теоретическом и практическом уровнях. Результаты получены с использованием современных физико-химических методов анализа и не вызывают сомнений.

Основные результаты диссертационного исследования представлены в 2 статьях в изданиях, индексируемых в международной базе данных Chemical Abstracts, 5 тезисах докладов на различных конференциях и симпозиумах, в том числе, с международным участием.

На основании вышеизложенного следует заключить, что диссертационная работа Ибатова Ярослава Алексеевича «Разработка процесса получения смазочных масел алкоголизом метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем» полностью соответствует паспорту специальности 2.6.10. Технология органических веществ в части 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. 6 «Математическое моделирование и оптимизация процессов химической технологии органических веществ, протекающих в отдельных аппаратах, технологических подсистемах и технологии в целом» и п. 10 «Разработка методов синтеза оптимальных технологических схем производства (и отдельных его подсистем) органических веществ и фракций».

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

Официальный оппонент

доктор химических наук (докторская диссертация по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ), доцент, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»



Манаенков Олег Викторович

«14» сентября 2026 г.

Адрес: 170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22. ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» («ТвГТУ»), кафедра биотехнологии, химии и стандартизации.

Телефон: +7 4822 526335

Эл. почта: common@tstu.tver.ru

Контактные данные:

Телефон: +7 920 6905913

Эл. почта: ovman@yandex.ru

«Подпись Манаенкова Олега Викторовича заверяю»

Учёный секретарь учёного совета ФГБОУ ВО «ТвГТУ»,

д.т.н., профессор



/Болотов А.Н./