

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Савельева Евгения Алексеевича

на тему: «**Получение присадки к топливу путём окислительной модификации метиловых эфиров жирных кислот**»

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.10 Технология органических веществ

Актуальность работы. Дизельный двигатель используется повсеместно и часто отмечается как связавший мир. Для его работы требуется соответствующее топливо, традиционно нефтяного происхождения – невозобновляемый ресурс, его использование – один из главных путей загрязнения окружающей среды. В современном мире предъявляются все более жесткие требования не только к качеству и эксплуатационным характеристикам дизельного топлива, но и к его экологичности. Улучшить оба этих параметра можно за счет использования в составе топлив присадок на основе возобновляемого растительного сырья, например метиловых эфиров жирных кислот.

В связи с этим, цель диссертационного исследования Савельева Е.А., получение такой присадки, является актуальной. Доля промотирующих добавок в топливах как правило невелика, но их влияние весьма существенно, а учитывая колоссальные масштабы топливной индустрии, значительным было бы и снижение углеродного следа от замены актуальных решений нефтехимического происхождения на экологически безопасные, какой и является синтезированная диссертантом присадка.

Научная новизна. В результате стендовых испытаний биотопливных композиций автором впервые установлено, что гидропероксиды метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) могут быть эффективными промоторами воспламенения дизельного топлива. Получены новые данные по параметрам окисления МЭЖК подсолнечного масла с целью получения максимального содержания указанных гидропероксидов, в том числе с использованием *N*-гидроксифталимида как катализатора и инициатора этого процесса.

В диссертационной работе предложен метод разделения продуктов окисления МЭЖК высокоолеинового подсолнечного масла, позволивший автору впервые выделить, сконцентрировать и проанализировать структуру ряда образующихся в ходе этого процесса соединений, в особенности сложных эфиров.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке, синтезе и испытании ряда промотирующих добавок к дизельному биотопливу

на основе продуктов окисления МЭЖК растительных масел, что открывает путь к их практическому применению. Важно отметить, что полученные автором данные свидетельствуют о сопоставимой с коммерческим аналогом (2-этилгексилнитратом) эффективности предлагаемой им присадки при существенном превосходстве в экологичности.

Во введении обусловлена актуальность, сформулирована цель работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены выносимые на защиту положения, личный вклад автора, методы исследований и данные по апробации работы.

Первая глава посвящена обзору научной и патентной литературы и разделена на две основные части. В первой обсуждается использование растительных масел как альтернативного сырья для химической и топливной промышленности, в частности при получении поверхностно-активных веществ, пластификаторов, смазочных масел и горюче-смазочных материалов. В второй части подробно рассмотрен механизм и известные закономерности изучаемого в работе процесса окисления МЭЖК, в том числе вторичных превращений, протекающих в реакционной смеси. Литературный обзор выполнен качественно и представляет собой единое повествование, включающее ссылки на многочисленные современные российские и зарубежные источники. Данные обработаны, сгруппированы и, при необходимости, сопровождаются обобщающими схемами и другим иллюстративным материалом, что упрощает восприятие. В завершение главы автор делает вывод о перспективности растительных масел как альтернативного сырья, а также отмечает, что состав продуктов окисления МЭЖК сложен и не до конца ясен. На основании обзора литературы диссертант формулирует цели диссертационного исследования.

Вторая глава включает описание характеристик исходного сырья, методик проведения синтезов, разделения и анализа реакционных смесей. По ним в работе синтезированы и окислены МЭЖК; проводилась тонкослойная, колоночная, газовая и газожидкостная хроматография, различные виды титрования, спектральные методы анализа.

В этой же главе представлена методика испытаний работы дизельного двигателя на различных топливных композициях.

Третья глава посвящена результатам диссертационного исследования и их обсуждению.

Открывают главу два раздела, посвященные изучению влияния технологических параметров на ход процесса окисления МЭЖК подсолнечного масла и разложения образующихся гидропероксидов. Из представленных результатов очевидно наличие длительного (более 4 часов) индукционного периода окисления, объясненного автором

наличием в сырье природных антиоксидантов. Показано, что при повышении температуры этот период существенно снижается, а также повышается скорость процесса, но одновременно снижается максимально достигаемое содержание гидропероксидов и селективность их образования. При изучении теоретических основ разложения синтезированных гидропероксидов диссертант обнаружил атипичную зависимость скорости процесса от температуры с плавным измерением энергии активации с 83,5 до 35,8 кДж/моль в области 110-130 °С, которую объяснил влиянием набора факторов, таких как уменьшение влияние водородных связей и изменение двугранного угла «С-О-О-Н» гидропероксидной группы. Подтверждено, что при наличии в смеси жирных кислот они катализируют процесс разложения гидропероксидов. Найдены условия, позволяющие достичь содержания гидропероксидов порядка 45 %. Определены константы скорости процесса.

В третьем и самом большом разделе речь идет об исследовании продуктов окисления МЭЖК. Среди испарившихся легких продуктов (деструкции) по результатам ИК-, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C спектроскопии и ВЭЖХ-МС автором обнаружены сложные эфиры муравьиной кислоты, α -ненасыщенные альдегиды, муравьиная и уксусная кислота, метилацетат; предложены пути их образования. Из основных продуктов окисления, после их спектрального анализа и ряда экспериментов по подбору подходящего элюента, диссертанту удалось с помощью колоночной хроматографии выделить фракцию, содержащую «новые» сложные эфиры, которая также была проанализирована спектральными методами и масс-спектроскопией. Последняя, в свою очередь, была вновь разделена этим же методом, но уже с использованием градиентного элюирования, на три новые группы веществ. Изучая состав фракций, автор установил, что образующаяся сложноэфирная группа находится внутри углеводородной цепи исходных МЭЖК и на основе литературных данных предложил возможные пути их образования.

Кроме этого, в третьей главе представлен раздел, касающийся применения продуктов окисления МЭЖК растительных масел кислородом воздуха в качестве присадок в составе биотопливной композиции керосина с рапсовым маслом. Установлено, что такие топливные присадки являются эффективными, а основное влияние на их свойства оказывают именно гидропероксиды.

Зная это, автор возвращается к процессу окисления МЭЖК подсолнечного масла с целью оптимизации синтеза их гидропероксидов. Использование катализатора *N*-гидроксифталимида позволило несколько повысить скорость окисления, но в основном привело к снижению индукционного периода. Предложен метод выделения этого катализатора после реакции экстракцией и метод выделения целевого гидропероксида –

молекулярной дистилляцией. Установлено, что контакт с некоторыми сортами стали приводит к катализу процесса разложения гидропероксида. В завершении главы диссертантом составлен материальный баланс синтеза гидропероксидов МЭЖК и оценена стоимость сырья, необходимого для его производства. По этому параметру предлагаемая присадка выглядит перспективно в сравнении с традиционно используемым 2-этилгексилнитратом.

В Заключение приведены достаточно полные и обоснованные выводы по проведенным исследованиям. Имеется **список сокращений**.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на 6 научных конференциях и в 10 печатных работах, в том числе в 4 статьях, опубликованных в научных журналах, входящих в перечень «Белого списка».

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Достоверность результатов работы и основных выводов подтверждается использованием актуальных и апробированных физико-химических методов исследований, согласованностью полученных результатов между собой и с результатами других авторов, опубликованных в научной и патентной литературе.

Диссертация написана хорошим научным языком, оформлена аккуратно, в соответствии с требованиями и единообразно. Список использованных источников включает 349 наименования. В разделе, посвященном установлению состава продуктов окисления приведено и описано большое количество спектров и других первичных результатов физико-химического анализа. Присутствуют лишь незначительные опечатки и неточности.

Несмотря на общее положительное впечатление от диссертации Савельева Евгения Алексеевича, можно отметить следующие **замечания**:

1. Автором в работе активно используется параметр массовой доли гидропероксидов, но методику определения этой величины найти не удалось, только методику определения пероксидного числа по ISO 3960:2017 (п. 2.8.6.). Каким образом определялось суммарное массовое содержание гидропероксидов в сложных продуктах окисления?

2. В литературном обзоре имеются разделы, касающиеся применения растительных масел при получении поверхностно-активных веществ, полимеров, смазочных масел и пластификаторов, лишь опосредованно относящиеся к теме диссертационного исследования. По мнению оппонента, эти разделы могли быть сокращены без ущерба для основной части работы.

3. Из текста диссертации не ясно, какая «тяжелая» фракция продуктов окисления МЭЖК была взята для разделения с использованием градиентного элюирования – «вторая фракция», полученная при первичном разделении продуктов окисления колоночной хроматографией или ее «часть... порядка 15 масс.%», отобранная по мере выхода из колонки.

4. В п. 3.1.1 и 3.1.2 указано, что автору удалось синтезировать гидропероксиды МЭЖК с концентрацией порядка 45 % масс. Почему для дальнейшего концентрирования методом микромолекулярной дистилляции была взята смесь с его содержанием 23 % масс.?

5. *N*-гидроксифталиимид зарекомендовал себя как активный катализатор, который позволяет существенно (в разы или даже на порядок) повысить скорость широкого ряда процессов, в том числе окисления углеводов до гидропероксидов, конверсию и селективность процессов. С чем, по мнению соискателя, связано его, в лучшем случае, умеренное каталитическое действие при окислении МЭЖК, и полное отсутствие влияния на селективность образования гидропероксида и конверсию сырья?

6. Так как влияние *N*-гидроксифталиимида, по существу, сводится к снижению индукционного периода, неплохо было бы попробовать вместо него более простые и дешевые инициаторы, к примеру сами образующиеся гидропероксиды МЭЖК.

7. В диссертации все же присутствует незначительное количество технических неточностей, не искажающих суть работы. К примеру, на страницах 17, 52, 62 имеются опечатки, на рисунке 33 нарушены цветовые обозначения нескольких кривых, а таблица 1 из автореферата отсутствует в тексте диссертации.

8. Автором выбраны противоречивые фразы в диссертации и, в особенности, автореферате, при обосновании выбора элюента при первичном разделении продуктов окисления МЭЖК: «...при использовании элюентов более полярных, чем толуол, образец движется вместе с линией фронта элюента без какого-либо разделения» и далее «элюент должен обладать полярностью со значением между толуолом (0,3) и метилэтилкетон (0,5)».

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация Савельева Евгения Алексеевича соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.10 Технология органических веществ в части направлений по пп.:

1. Разработка технологий производств всей номенклатуры органических веществ и продуктовых фракций из различных, в том числе возобновляемых природных сырьевых источников; 2. Разработка физико-химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ,

позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности;

9. Разработка однородных, неоднородных и гибридных технологических схем очистки и выделения целевых продуктов требуемой чистоты и различных фракций.

Диссертационная работа Савельева Евгения Алексеевича на тему «Получение присадки к топливу путём окислительной модификации метиловых эфиров жирных кислот», предоставленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой в области получения экологически безопасных топливных аддитивов.

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», утверждённого приказом №103ОД от 14.09.2023 г. (с последующими редакциями), а ее автор, Савельев Евгений Алексеевич, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Официальный оппонент

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

Фролов Александр Сергеевич

«05» июня 2025 г.

Почтовый адрес: 150999, г. Ярославль, Московский проспект, 88.

Телефон: +7 906 525 54 63

e-mail: frolovas@ystu.ru

Подпись доцента Фролова А.С. заверяю
первый проректор ЯГТУ

Наумов Денис Владимирович

