

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования

«Санкт-Петербургский

государственный университет

промышленных технологий и дизайна»

доктор технических наук, профессор



П.В. Луканин

2025 г.

ОТЗЫВ ОППОНИРУЮЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» на диссертацию Сосновской Александры Андреевны «Масло сосновое многофункционального назначения с повышенным содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений из α -пинена живичного скипидара», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины

1. Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки

Диссертация Сосновской А.А. посвящена разработке технологического режима получения масла соснового жидкофазным окислением α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора на основе металла переменной валентности и технологии масла соснового многофункционального назначения с повышенным содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений гидратацией α -пинена в присутствии кислотного катализатора.

Объектом исследования являлись живичный скипидар 1-го сорта, α -пинен, терпеновые кислородсодержащие соединения, полученные кислотнокаталитической гидратацией живичного скипидара и жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализаторов, образцы соснового масла-сырца и масла соснового многофункционального назначения, отличающихся качественным и количественным составом.

Предметом исследования являлись процессы образования терпеновых

кислородсодержащих соединений, основанные на реакциях окисления, ингибирования, гидратации, нейтрализации, омыления и этерификации, обеспечивающие получение масла соснового многофункционального назначения.

Цель, задачи, предмет, объект, результаты исследований, опубликованные материалы и положения, выносимые на защиту, по содержанию соответствуют отрасли «технические науки» и утвержденному Высшей аттестационной комиссией паспорту специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины по следующим пунктам области исследований:

– п. 10. Химия и технология получения и применения экстрактивных веществ биомассы дерева и других видов растительного сырья;

– п. 11. Химия и технология продуктов лесохимической переработки древесной биомассы (канифоль, скипидар, эфирные масла и их компоненты и др.), а также вторичных продуктов на их основе.

2. Научный вклад соискателя в решение научной задачи с оценкой его значимости

Целью диссертационной работы являлась разработка технологического режима получения масла соснового жидкофазным окислением α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора стеарата кобальта (II) и технологии масла соснового кислотного-каталитической гидратацией в присутствии 70%-го водного раствора муравьиной кислоты. В соответствии с поставленной целью соискателем сформулированы и решены задачи исследования, основными и значимыми из которых являлись:

– выявлены зависимости влияния параметров процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора или каталитической системы на основе металлов переменной валентности на качественный и количественный состав масла соснового;

– установлено влияние содержания α -пинена и других монотерпеновых углеводородов живичного скипидара в исходном сырье, а также их массового соотношения к кислотному катализатору на изменение компонентного состава соснового масла-сырца в процессе кислотного-каталитической гидратации;

– разработана технология масла соснового многофункционального назначения с повышенным содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений.

Соискателем проведен глубокий анализ научной и технической литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрены современные направления использования вторичных продуктов на основе монотерпенов живичного скипидара, обладающих различными функциональными свойствами, а также особенности протекания реакций их жидкофазного окисления

и кислотно-каталитической гидратации. Отмечены основные факторы, влияющие на химическое равновесие данных типов реакций и необходимые приемы для его смещения в сторону образования целевых продуктов, тем самым обеспечивая высокую их селективность. На основании анализа литературы определены актуальные направления исследования, которых придерживался соискатель, связанные с побочными изомеризационными превращениями α -пинена живичного скипидара и снижающих выход кислородсодержащих продуктов, а также высокой длительностью индукционного периода реакции жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха, приводящей к увеличению продолжительности самого процесса и низкой селективности реакции.

Сосновской А.А. научно обосновано влияние количества кислотного катализатора и его концентрации на содержание терпеновых кислородсодержащих соединений, побочных терпеновых углеводов и терпенилформиата в сосновом масле-сырце. Установленные зависимости состава исходного сырья от количества 70%-го раствора муравьиной кислоты позволили выявить конкурирующий характер реакций гидратации и изомеризации α -пинена, приводящий к снижению скорости образования основных продуктов реакции и повышению содержания побочных. В результате выявлено оптимальное массовое соотношение α -пинена к 70%-му раствору муравьиной кислоты (1,0 : 1,1), обеспечивающее максимальное содержание терпеновых кислородсодержащих соединений (45,80 мас. %) за счет уменьшения влияния побочной реакции изомеризации, выражающееся в снижении побочных терпеновых углеводов до 26,26 мас. %.

Изучено влияние параметров процесса жидкофазного окисления α -пинена живичного скипидара кислородом воздуха в присутствии катализатора стеарата кобальта (II) на содержание терпеновых кислородсодержащих соединений (2,3-эпоксипинана, вербенола, вербенона). Установлены технологические параметры процесса: продолжительность – 5 ч, температура – 73–75°C, удельный расход кислорода воздуха – 0,31–0,39 см³/с · 1 г α -пинена, количество катализатора – St. Co₂+ 0,4 мас. %), которые в совокупности обеспечивают увеличение содержания ТКС в оксидате от 27,0 до 45,0 мас. % с повышением его до 32,0–55,0 мас. % за счет термического разрушения полимеров (стадия паровой дистилляции) и снижение содержания полимерных соединений от 54,0 до 32,0 мас. % в сосновом масле-сырце.

Таким образом, полученные соискателем научные результаты позволили внести существенный вклад в развитие направления химической переработки живичного скипидара на вторичные продукты и представляют значительный научный и практический интерес для лесохимической отрасли промышленности как в Республики Беларусь, так и Российской Федерации.

3. Конкретные научные результаты (с указанием их новизны и практической значимости), за которые соискателю может быть присуждена искомая ученая степень

Научная значимость заключается в следующих результатах диссертационного исследования:

– установлены параметры процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора стеарата кобальта (II) (температура 70–73°C; удельный расход воздуха 0,39 см³/с·1 г α -пинена, продолжительность 5 ч, количество катализатора 0,4 мас. %), основанные на выявленных зависимостях их влияния на состав оксидата, позволяющих проводить реакцию окисления в направлении образования основных продуктов окисления, и обеспечивающих повышение содержания терпеновых кислородсодержащих соединений до 45,0 мас. % и снижение полимеров от 54,0 до 32,0 мас. % в сосновом масле-сырце;

– научно обосновано влияние компонентного состава исходного сырья на изменение содержания терпеновых кислородсодержащих и полимерных соединений в реакции жидкофазного окисления α -пинена и живичного скипидара кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II), позволившее обосновать применение α -пинена в качестве исходного сырья для получения масла соснового за счет низкой длительности индукционного периода реакции, равной 3 ч, высокого содержания терпеновых кислородсодержащих соединений 60,31 мас. % и отсутствия других монотерпеновых углеводородов в исходном смеси, исключая конкурирующие реакции окисления и полимеризации;

– установлены зависимости влияния исходного состава реагентов на изменение содержания основных и побочных продуктов гидратации α -пинена, живичного скипидара и скипидаро-пиненовых смесей, на основании которых установлено оптимальное массовое соотношение « α -пинен : 70%-й раствор муравьиной кислоты», равное 1,0 : 1,1, позволившее достичь максимального содержания терпеновых кислородсодержащих соединений в сосновом масле-сырце 45,80 мас. % при минимальном – побочных монотерпеновых углеводородов 26,26 мас. %, а также сократить продолжительность процесса от 5 до 3 ч и количество 70%-го раствора муравьиной кислоты на 26,7%;

– разработан технологический режим получения масла соснового жидкофазным окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора стеарата кобальта (II), основанный на 5 стадиях (ректификация живичного скипидара, жидкофазное окисление, ингибирование, паровая дистилляция, фракционирование), обеспечивающий повышение содержания терпеновых кислородсодержащих соединений от 30,0–55,0 мас. % в масле сосновом на стадиях окисления, ингибирования и паровой дистилляции до 60,0–85,0 мас. % на стадии

фракционирования;

– технология масла соснового многофункционального назначения кислотно-каталитической гидратацией α -пинена, выделенного из живичного скипидара, обеспечивающая получение соснового масла-сырца с содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений от 35,0–45,0 мас. % на стадии гидратации, повышение их содержания на 9,0–11,8 мас. % на стадии омыления побочного терпенилформиата и от 60,0 до 85,0 мас. % на стадии фракционирования, характеризующаяся низкой общей продолжительностью процесса (4–7 ч) без учета стадии ректификации, использованием побочных продуктов (терпеновых углеводородов, кубового остатка) в качестве целевых, а также высокой степенью извлечения хлористого калия в концентрат (95,1%) по сравнению с импортным аналогом МС-60 (94,2%) при использовании масла соснового в качестве вспенивателя для флотации сильвинита.

Практическая значимость заключается в апробации и внедрении разработанной технологии масла соснового многофункционального назначения кислотно-каталитической гидратацией α -пинена и получением опытно-промышленной партии в количестве 210 кг на ООО «Строительная Техника и Материалы» (г. Брест, Республика Беларусь). Соискателем разработана нормативно-техническая документация, включающая лабораторные и опытно-промышленный регламенты на получение масла соснового, технические условия на получение опытно-промышленной партии. Флотационные свойства масла соснового, полученного по разработанной технологии, подтверждены актом испытаний на ОАО «Беларуськалий» (г. Солигорск, Республика Беларусь), в котором отмечено, что оно не уступает по эффективности извлечения хлористого калия в концентрат импортному маслу марки МС-60 (Российская Федерация).

4. Замечания по диссертации

1. В диссертационной работе в качестве объекта исследования выбран живичный скипидар, из которого в последующем путем его ректификации получают α -пинен для дальнейшего синтеза масла соснового. Предусматривает ли разработанная технология использование в качестве исходного сырья сульфатный скипидар, который является побочным продуктом при производстве целлюлозы?

2. На стр. 81 и 111 диссертации указаны параметры фракционирования соснового масла-сырца (стадия 5), в частности пределы температуры кипения фракции терпеновых углеводородов. Почему данная стадия не предусматривает отгонку при пониженном давлении для предотвращения глубокого окисления терпеновых кислородсодержащих соединений?

3. На стр. 104 диссертации в таблице 4.5 приведен компонентный состав скипидаро-пиненовых смесей, однако в тексте нет обоснования для чего

необходимо было проводить обогащение живичного скипидара чистой фракцией α -пинена.

4. Технологический режим получения масла соснового гидратацией α -пинена в присутствии 70%-го водного раствора муравьиной кислоты предусматривает промежуточную стадию нейтрализации остатков кислоты щелочью и промывку водой соснового масла-сырца до значения рН 5,8–6,8. Не совсем понятно почему выбран данный диапазон значений рН? Возможно, необходимо было написать «промывка водой до нейтрального значения рН»?

5. Не понятен выбор соразтворителя ацетонитрила для каталитической системы с участием пероксида водорода концентрацией 35% и стеарата кобальта (II) при жидкофазном окислении α -пинена кислородом воздуха, поскольку существуют другие апротонные растворители (ДМФА, ДМСО) схожие по значению диэлектрической постоянной с ацетонитрилом.

5. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Диссертационная работа Сосновской А.А. состоит из введения, общей характеристики работы, 5 глав (2 из которых экспериментальные), заключения (включая основные научные результаты диссертации и рекомендации по практическому использованию результатов), списка использованных источников, включая библиографический список и список публикаций соискателя и 7 приложений.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 17 печатных работах, в том числе 5 статей в журналах, включенных в перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, 8 в материалах конференций и тезисы 3 докладов; подана 1 заявка на выдачу патента Республики Беларусь на изобретение.

Положения, выносимые на защиту, подтверждаются ссылками на собственные публикации соискателя. Автореферат в полной мере соответствует содержанию диссертации. Диссертация соответствует п. 20 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий (Указ Президента Республики Беларусь от 17.11.2004 г. № 560 в редакции Указа Президента Республики Беларусь от 02.06.2022 г. № 190). По оформлению автореферат и диссертация соответствуют Инструкции о порядке оформления диссертации, диссертации в виде научного доклада, автореферата диссертации и публикаций по теме диссертации (Постановление Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 28.02.2014 г. № 3 в редакции постановления Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 22.08.2022 г. № 5).

Таким образом, научная квалификация соискателя соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь, предъявляемым к соискателям ученой степени кандидата технических наук по специальности

05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

6. Конкретные рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы на предприятиях лесохимической отрасли, осуществляющих переработку живицы на канифоль и скипидар с последующей их глубокой химической переработкой на вторичные продукты, обладающие различными функциональными свойствами.

Масло сосновое на основе α -пинена живичного скипидара находит широкое применение в качестве флотореагента-вспенивателя на горнодобывающих предприятиях. Другими возможными направлениями его применения является фармацевтическая промышленность (в качестве дезинфектанта при содержании терпеновых кислородсодержащих соединений от 70,0 мас. %) и парфюмерная промышленность (в качестве компонента парфюмерных композиций при содержании терпеновых кислородсодержащих соединений не менее 85,0 мас. % или как исходное соединение в производстве синтетических душистых веществ).

7. Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа Сосновской Александры Андреевны на тему «Масло сосновое многофункционального назначения с повышенным содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений из α -пинена живичного скипидара» является самостоятельной, завершенной научной квалификационной работой, результаты которой вносят существенный вклад в развитие лесохимической отрасли Республики Беларусь, и соответствует требованиям п. п. 20–21 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий (Указ Президента Республики Беларусь от 17.11.2004 г. № 560 в редакции Указа Президента Республики Беларусь от 02.06.2022 г. № 190), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины за новые научно обоснованные результаты, включающие:

– установленные зависимости содержания терпеновых кислородсодержащих соединений (2,3-эпоксипинана, вербенола, вербенона) в оксидате от параметров процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии 0,4 мас. % катализатора стеарата кобальта (II), позволившие установить температуру 70–73°C, удельный расход воздуха 0,39 см³/с·1 г α -пинена, продолжительность 5–8 ч, при которых обеспечивается увеличение их содержания от 27,0

до 55,0 мас. % в сосновом масле-сырце за счет сокращения длительности индукционного периода реакции от 6 до 3 ч (по сравнению с живичным скипидаром), термического разрушения полимерных соединений при паровой дистилляции оксидата и отсутствием других монотерпеновых углеводородов, способствующих снижению скорости окисления исходного α -пинена;

– выявленные зависимости влияния состава исходного сырья (α -пинен, живичный скипидар, скипидаро-пиненовые смеси) и его массового соотношения к 70%-му водному раствору муравьиной кислоты, выступающей в качестве катализатора при гидратации, на изменение содержания терпеновых кислородсодержащих соединений (α -терпинеол и его изомеры) в сосновом масле-сырце, позволившие определить эффективность применения α -пинена в качестве исходного сырья для получения масла соснового и установить массовое соотношение « α -пинен : 70%-й раствор муравьиной кислоты», равное 1,0 : 1,1, обеспечивающее достижение максимального содержания кислородсодержащих продуктов (57,60 мас. %) за счет омыления побочного продукта терпенилформиата, проведения реакции гидратации в течение 3 ч и сокращения расхода катализатора на 26,7%;

– технологический режим получения масла соснового жидкофазным каталитическим окислением α -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II), основанный 5-стадийном синтезе, включающий ректификацию живичного скипидара, жидкофазное окисление, ингибирование, паровую дистилляцию и фракционирование, обеспечивающие повышение содержания терпеновых кислородсодержащих соединений в масле сосновом от 30,0–55,0 мас. % на этапах окисления, ингибирования и паровой дистилляции до 60,0–85,0 мас. % на стадии фракционирования;

– технологию масла соснового многофункционального назначения, обеспечивающую повышение содержания терпеновых кислородсодержащих соединений до 60,0–85,0 мас. % за счет последовательного проведения ключевых стадий процесса разделения живичного скипидара для выделения α -пинена (стадия ректификации), его взаимодействия с 70%-м водным раствором муравьиной кислоты при массовом соотношении 1,0 : 1,1 соответственно, температуре 60–65°C и продолжительности 3 ч (стадия кислотно-каталитической гидратации) с получением соснового масла-сырца, превращения побочного терпенилформиата в терпеновые кислородсодержащие соединения под воздействием 40%-го раствора гидроксида натрия для повышения их содержания в сосновом масле-сырце (стадия омыления) и отгонки монотерпеновых углеводородов для получения целевого продукта масла соснового (стадия фракционирования).

Доклад соискателя Сосновской А.А., а также отзыв на диссертационную работу обсуждены на расширенном заседании кафедры технологии

целлюлозы и композиционных материалов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (протокол № 8 от 27.05.2025 г.).

На заседании присутствовало 15 человек, участвовало в голосовании 10 человек из них: докторов технических наук – 5 (Махотина Л.Г., Куров В.С., Смирнова Е.Г., Мидуков Н.П., Дубовый В.К.), кандидатов технических наук – 5 (Иванов Ю.С., Селезнев В.Н., Мидукова М.А., Павлова Е.А., Федорова О.В.), сотрудников кафедры – 5 (Таразанов А.А., Бобкова Е.А., Ерохина О.А., Юрьева Ю.Т., Бабкина Л.Ю.).

Результаты открытого голосования: «за» – 10 ; «против» – нет ; «воздержалось» – нет.

Выражаем свое согласие на размещение отзыва оппонировавшей организации на официальном сайте учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Председатель заседания:  д.т.н., профессор В.С. Куров

*Подписано рукой В.С. Курова заверено
Зам. директора по раб. ОР ОТМЦ Николаева А.Г.
28 мая 2025г.*

Эксперт:  д.т.н., профессор Л.Г. Махотина

*Подписано рукой Л.Г. Махотиной заверено
Зам. директора по раб. ОР ОТМЦ Николаева А.Г.
28 мая 2025г.*

Секретарь заседания:  зав. лабораторией Л.Ю. Бабкина

*Подписано рукой Л.Ю. Бабкиной заверено
Зам. директора по раб. ОР ОТМЦ Николаева А.Г.
28 мая 2025г.*