

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Небесного Романа Володимировича**
«**НАУКОВІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЯ КАТАЛІТИЧНОГО ОДЕРЖАННЯ**
НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЕСТЕРІВ»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.17.04 –технологія продуктів органічного синтезу

Актуальність теми дисертації.

Розроблення високоефективних каталітичних систем є одним із найважливіших напрямків покращення техніко-економічних показників виробництва. Незважаючи на значну кількість наукових праць, присвячених каталітичним процесам синтезу ненасичених карбонових кислот, проблема створення каталізаторів, що володіють високою активністю та селективністю в процесах синтезу акрилатних мономерів за реакціями конденсації, залишається не вирішеною.

Таким чином, розроблення селективних та високоактивних каталізаторів процесів конденсації карбонільних сполук, окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою (ОК), окиснення ненасичених альдегідів та створення основ технології каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів є актуальним, комплексним науково-технічним завданням.

Тому створення активних та селективних каталізаторів альдольної конденсації естерів насичених карбонових кислот з формальдегідом та розроблення основ технології вказаного процесу є актуальною проблемою. Метою роботи є розроблення наукових основ і технології каталітичних процесів одержання ненасичених карбонових кислот і їх естерів за реакціями конденсації та окиснення, чому і присвячена дисертація Небесного Романа Володимировича.

Робота відповідає науковому напряму кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка”: «Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів» і має відповідний номер державної реєстрації.”

Основні результати дисертаційної роботи.

Автором розроблено технологію одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом або метанолом в присутності В–Р–V–W–Ox/SiO₂ каталізатора з оптимізованою поруватою структурою. Показано, що попередня гідротермальна обробка носія дає змогу покращити ефективність каталізатора в процесах одержання акрилової

кислоти та метилакрилату. Було показано, що часткова заміна оксиду вольфраму на оксид ванадію у В-Р-В-Ох/SiO₂ каталізаторі та попередня гідротермальна обробка носія нового В-Р-В-В-Ох/SiO₂ каталізатора дозволяє збільшити вихід акрилової кислоти на 17,5 % (до 67,6 %) порівняно з вихідним В-Р-В-Ох/SiO₂ каталізатором на основі необробленого носія. Спосіб одержання каталізатора захищено патентом України на винахід (Пат. №117896, а 2018 00045).

В результаті комплексу наукових досліджень, практичних рекомендацій та технічних рішень автором дисертаційної роботи було показано, що гідротермальна обробка як носія В-Р-В-В-Ох/SiO₂ каталізатора, так і TiPO₄ каталізатора, дозволяє сповільнювати процеси коксоутворення на поверхні каталізаторів, що підтверджується даними диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу. Розроблений В-Р-В-В-Ох/SiO₂ каталізатор є ефективним у процесі одержання метакрилової кислоти за реакціями конденсації; при цьому вихід метакрилової кислоти становить 53,4 % при селективності її утворення 85,5 %.

В результаті проведених дисертантом експериментів дослідження кислотності поверхні каталітичних систем, були розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори здатні до агрегації під впливом температури чи ряду органічних розчинників, що дозволяє здійснювати синтез в умовах кодоїдного розчину, а після попереднього осадження каталізатора легко його відділяти і повторно використовувати.

Було показано, що Se-вмісні мікрогелеві каталізатори за температури 50 °С також є ефективними в процесах одержання метакрилової кислоти (вихід 44,9 %), етилакрилової кислоти (вихід 29,0 %), кротонової кислоти (вихід 63,0 %) та сумісного одержання акрилової кислоти і етилакрилату (вихід 59,7 %), акрилової кислоти і бутилакрилату (вихід 50,0 %) з відповідних ненасичених альдегідів.

Автором встановлено кінетичні закономірності реакції альдольної конденсації МП з ФА в присутності В₂О₃ – Р₂О₅ – ZrO₂/SiO₂ каталітичної системи з мольним співвідношенням оксидів відповідно 3:1:0,3, яка є оптимальною за сумарним виходом ММА та МАК. Визначено вплив концентрації реагентів (МП і ФА), а також води на швидкість їх перетворення та швидкість утворення продуктів реакції. Розраховано порядки швидкостей утворення продуктів за реагентами. На основі отриманих даних запропоновано відповідну схему реакції. Наслідком такої взаємодії є утворення адсорбованого метилового ефіру 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти, який далі дегідратується в ММА. У випадку взаємодії активованого МП з водою відбувається утворення ПК та метанолу.

В дисертаційній роботі Небесного Романа коефіцієнт кореляції між експериментальними даними та теоретично розрахованими з кінетичних рівнянь даними, становить 0,95. Таким чином, розроблена кінетична модель достатньо добре описує процес конденсації в газовій фазі в присутності каталізатора, і може бути використана для технологічного розрахунку.

Додатково в роботі автора було розглянуто технологічні аспекти процесу та проведені дослідно-промислові випробування розроблених Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів, що проведені на ТОВ "Інтер-Синтез" (м. Борислав, Львівської обл.), підтверджують їх високу ефективність для одержання акрилової кислоти та її естерів за реакціями окиснення ненасичених альдегідів; розроблені каталітичні системи рекомендовані до промислового використання.

Автором спільно з ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Тисменицький р-н., Івано-Франківська обл.) здійснено випуск дослідних партій акрилової кислоти (100 кг) та метилакрилату (80 кг) за реакціями окиснення з використанням Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів та підтверджено високу ефективність розроблених каталізаторів, можливість їх відділення від реакційної суміші та повторного використання зі збереженням високої активності.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність.

Під час проведення наукових досліджень автором використані сучасні експериментальні методи, у тому числі проточний метод визначення каталітичних властивостей каталізаторів з наступним хроматографічним аналізом продуктів реакції; диференціальний метод дослідження кінетичних закономірностей реакції конденсації; імпульсна хроматографічна адсорбція та температурно-програмована десорбція для визначення кислотних властивостей поверхні розроблених каталізаторів; метод теплової десорбції аргону для визначення питомої площі поверхні, пористості та розподілу розміру пор каталізатора. Будову та фізико-хімічні властивості каталізаторів характеризували методами трансмісійної електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, раман-спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, динамічного розсіювання світла, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, термопрограмованої десорбції аміаку, диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу. Продукти реакцій визначали хроматографічним методом. Рідкі продукти ідентифікували з використанням

полум'яно-іонізаційного або мас-спектроскопічного детектора, а газоподібні продукти – детектора по теплопровідності (катарометра).

Сформульовані в дисертації наукові положення, висновки і рекомендації підтверджуються отриманими експериментальними даними, узгоджуються з існуючими теоретичними положеннями і є достовірними. Висновки по роботі мають конкретний характер і дозволяють виявити всі основні наукові досягнення автора.

Новизна отриманих результатів, висновків і рекомендацій та їх практичне значення.

У результаті проведеної роботи автором отримані нові, науково обгрунтовані дані щодо встановленої закономірності процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом або метанолом високою активністю та селективністю характеризуються каталізатори кислотного типу з питомою поверхнею в межах 90 – 200 м²/г, розміром пор 10 – 20 нм, об'ємом пор 0,5 – 1,0 см³/г та які не містять мікропор чи мезопор розміром менше 8 нм. Найвищі значення селективності утворення акрилової кислоти (понад 90 %) спостерігаються за середнього розміру пор В–Р–V–W–Ox/SiO₂ каталізатора 12,6 нм.

Вперше встановлено, що розроблений автором В–Р–V–W–Ox/SiO₂ каталізатор з оптимізованою поруватою структурою проявляє високу активність водночас у реакціях окиснення, конденсації та естерифікації і тому є ефективним в процесі сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою. При цьому встановлено, що природа носія впливає на ефективність В–Р–V–W–Ox каталізаторів, при цьому найвищі селективність та вихід акрилової кислоти в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом одержано при використанні носіїв SiO₂ та TiO₂ (анатаз), вихід акрилової кислоти становить 67,6 та 58,8 % при селективності її утворення 90,5 та 92,1 % відповідно.

Здійснене дослідження показало, що порувата структура В–Р–V–W–Ox/SiO₂ каталізатора, сформована попередньою обробкою носія гідротермальним методом, впливає на розподіл компонентів активної фази на поверхні каталізатора, створюючи певний баланс слабких і середньої сили активних центрів, підвищує здатність сорбувати оцтову кислоту, змінює його кислотно-основні та каталітичні властивості в реакціях конденсації. Розроблено при цьому автором нові Se-вмісні мікрогелеві каталізатори з розвиненою поруватою структурою, в які легко проникають реагенти, що дозволяє здійснювати реакцію не тільки на зовнішній поверхні полімерного

каталізатора, але і в його об'ємі; показано, що ефективність гетерогенізованих Se-вмісних мікротелевих каталізаторів не поступається ефективності низькомолекулярних органічних і неорганічних Se-вмісних сполук.

Практичне використання сучасних методів отримання, обробки та інтерпретації наукових даних підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Наявні в опонента зауваження зводяться до наступного:

1. До дисертаційної роботі доцільно було б додати те що, ГТО, мікрохвильова та механохімічна обробка сілікагелів змінюють будову поверхневих кислотних реакційно здатних силанольних та силоксанових груп. Можливо, саме в цьому причина зниження виходу акрилових і метакрилових похідних кислотного характеру.
2. Виходячи з графіків залежностей конверсії, селективності та виходу продуктів від типу носія і промотора та його вмісту та інших даних в розділі №3 дисертації не наведено дані прогнозуванню будови кислотних поверхневих центрів каталізаторів та їх модифікації активною фазою, яка може проходити як фізичним так і хімічним шляхом.
3. В розділі 3.2.3 Гідротермальна обробка, що до дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів на ст. 151 детально не пояснено чому на каталізаторах, залежності концентрації кислотних, активних центрів (каталізатори K22-28), що виражена на одиницю маси (ммоль/г) спадають після ГТО, а залежність концентрації кислотних центрів, що виражена на одиницю поверхні (мкмоль/м²), від температури модифікації носіїв, має мінімум при 150 °С а потім зростає (табл. 3.11).
4. В дисертаційній роботі на ст. 259 приведена схема реакції активації перекисом водню Se-вмісного мікротелевого каталізатора, шляхом утворення селенпероксидату, але добре відомо з літературних джерел, що перекис водню дуже нестабільна і розпадається на кисень і воду в присутності розвиненої поверхні твердих каталізаторів.
5. В дисертаційній роботі не наведено дані про вплив будови поверхні використаних носіїв на каталітичні властивості самих каталізаторів, а також те, яким чином взаємодіє активна фаза з носієм у каталізаторі: чи це хімічна взаємодія, чи відбувається суто фізична адсорбція. Можливо, що для зменшення концентрації кислотних центрів поверхні каталізатора в ролі носія варто було використати модифікацію сілікагеля гідроксидом алюмінію та точно регулювати, таким чином, кислотно-основні властивості каталізаторів.

Незважаючи на зроблені зауваження, в цілому дисертація являє собою завершену роботу, в якій отримані зазначені вище науково обгрунтовані результати, які вирішують важливу наукову і практичну проблему процесів одержання акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту, окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту та метилакрилат, окиснення акролеїну в акрилову кислоту та окиснювального алкоксилування акролеїну з метанолом в метилакрилат та акрилову кислоту. Здійснено також порівняння розроблених технологій з відомим промисловим методом одержання акрилової кислоти двостадійним окисненням акролеїну та підтверджено їх економічну ефективність.

Беручи до уваги все вище викладене, вважаю, що рецензована робота Небесного Романа відповідає вимогам ВАК України, що пред'являються до дисертаційних робіт, поданим на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, а її автор заслуговує на присудження відповідного ступеня.

Автореферат ідентично відображає основні положення дисертації, які повністю викладені також у статтях, тезах доповідей на конференціях і в патентах, наведених у списку публікацій в авторефераті.

Офіційний опонент,

доктор технічних наук, професор кафедри
хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника» м. Івано-Франківськ

 Курта С.А.

ПІДПИС Курта С.А. ЗАВІРЯЮ:
Начальник відділу кадрів
Державного вищого навчального закладу
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
код 02125266
" 14 " 09 2010

