67-72-110/1
20.11.17р.

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Лапичака Назарія Ігоровича** «ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНЕ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ ЗА СУМІЩЕНИМИ РЕАКЦІЯМИ КОНДЕНСАЦІЇ ТА ЕСТЕРИФІКАЦІЇ », представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 -технологія продуктів органічного синтезу

Актуальність теми дисертації.

У промисловому виробництві продуктів органічного синтезу велике значення мають процеси конденсації та естерифікації карбонільних сполук, оскільки дозволяють отримувати такі цінні речовини, як акрилатні мономери, зокрема, ненасичені карбонові кислоти та їх естери.

Дисертаційна робота присвячена актуальному науковому завданню – питанню розробки методу одночасного одержання декількох цільових продуктів, зокрема метилметакрилату і метакрилової кислоти, що дозволяє спростити схему одержання цих речовин з етилену. Важливими перевагами методу одержання акрилатних мономерів за суміщеними реакціями конденсації і естерифікації є відсутність використання високотоксичних кислот, мала кількість побічних продуктів та невелика кількість стадій процесу, легкодоступна сировина.

Основною перешкодою на шляху до промислової реалізації виробництва метилметакрилату і метакрилової кислоти вказаним способом є недостатня ефективність відомих на сьогодні каталізаторів окремих процесів конденсації МП з ФА і ПК з ФА. Тому створення активних та селективних каталізаторів для одержання кислоти та її естеру за суміщеними реакціями конденсації і естерифікації та створення основ технології є актуальним наково-технічним рішенням, що і є відображено у дисертаційні роботі.

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" та виконана в межах НДР "Теоретичні основи розроблення нових каталітичних систем для селективних перетворень органічних сполук" в рамках науково-технічної програми Міністерства освіти і науки України (номер держреєстрації 0116U004139).

Основні результати дисертаційної роботи.

Робота складається із вступу, основної частини (шести розділів): огляд літератури, розділ використаних методик, три розділи експериментальної частини (третій, четвертий, п'ятий), технологічний розділ (шостий), висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації – 140 сторінок. У додатках наведено результати впливу концентрації реагентів на швидкість утворення продуктів процесу та результати випробувань зразка каталізатора на хімічному підприємстві України.

Автором розроблено високоефективну каталітичну систему для процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом на основі оксидів фосфору та бору, промотованих сумішшю оксидів перехідних металів. Встановлено оптимальний за складом і селективністю утворення метилметакрилату, котрий є більш цінним мономером, каталізатор B_2O_3–P_2O_5–ZrO_2–WO_3/SiO_2 з мольним співвідношенням компонентів 3:1:0,15:0,15. В оптимальних умовах процесу при температурі 623 К та часі контакту 12 с сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 46,7 % за один прохід та 93,3 % з врахуванням рециркуляції, що на 9,5 % є вищим, ніж у схожому процесі конденсації метилпропіонату і формальдегіду.

Встановлено високу ефективність і активність розробленого каталізатора і у процесі суміщеної конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації у присутності метанолу у газовій фазі з одержанням метакрилової кислоти і метилметакрилату. В оптимальних умовах здійснення процесу (температура 653 К та час контакту 12 с)

сумарний вихід акрилатів становить 37,4 % за один прохід та 64,9 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих речовин.

В результаті комплексу наукових досліджень, практичних рекомендацій та технічних рішень автором дисертаційної роботи було показано пряму залежність між активністю каталізаторів і кислотністю їх поверхні, та зворотну залежність між селективністю за акрилатами і силою кислотних активних центрів. Показано, що у запропонованому процесі сумісної конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації у присутності метанолу взаємодія компонентів найефективніше відбувається у порах, радіус яких становить 3,6 – 6 нм, на слабких кислотних активних центрах, енергія активації десорбції аміаку котрих не перевищує 30 кДж/моль.

В результаті проведених дисертантом експериментів встановлено закономірності та виведено кінетичні рівняння для процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом у газовій фазі. Розраховано константи швидкості та енергії активації, та підтверджено експериментально, що розроблена кінетична модель у повній мірі описує досліджуваний процес в присутності B_2O_3–P_2O_5–ZrO_2–WO_3/SiO_2 каталізатора.

Автором також встановлено, що метод одержання акрилової кислоти є перспективний як такий, що не потребує використання сировини нафтового походження. Встановлено закономірності впливу зміни обробки носія на вихід акрилової кислоти та встановлено, що каталізатор, промотований оксидом вольфраму є найбільш активним і ефективним для процесу конденсації оцтової кислоти і формальдегіду з селективністю утворення акрилової кислоти понад 90 %. У дисертаційній роботі Лапичака Назарія коефіцієнт кореляції між експериментальними та теоретично розрахованими з кінетичних рівнянь даними, становить 0,95-0,99. Таким чином, розроблена кінетична модель достатньо добре описує процес одержання метилметакрилової кислоти та метилметакрилату в газовій фазі в присутності

каталізатора B_2O_3 – P_2O_5 – ZrO_2/SiO_2, і може бути використана для технологічного розрахунку.

Додатково в роботі автором було розглянуто технологічні аспекти процесу. Встановлено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату суміщеною конденсацією метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду: температура – 623 К, час контакту – 13,2 с, концентрація метилпропіонату і пропіонової кислоти в реакційній суміші становить 0,009 моль/дм3, при яких сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 51,1 % за один прохід і 94,1 % з урахуванням рециркуляції непрореагованих реагентів. Запропоновано принципову технологічну схему, на основі якої розраховано та експериментально підтверджено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу у присутності метанолу, а саме температура – 613 К, час контакту – 11,3 с, концентрація метилпропіонату, пропіонової кислоти і метанолу в реакційній суміші 0,009 моль/дм3, за яких сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 47,5 % за один прохід і 96,3 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих реагентів. Ефективність і активність створеної каталітичної системи для процесу одержання метакрилової кислоти і метилметакрилату було підтверджено результатами випробувань, що проводились на ТОВ "Карпатнафтохім".

Ступінь обгрунтованості 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.

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, наукові і обгрунтовані дані. Уперше встановлено закономірності процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом і без нього з метою сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти на розроблених активних каталізаторах на основі оксидів бору та фосфору, промотованих сумішшю оксидів перехідних металів та сумішами оксидів перехідного металу з основним оксидом, у газовій фазі. Встановлено, що найбільш ефективним каталізатором здійснення цього процесу є каталізатор B_2O_3–P_2O_5–ZrO_2–WO_3/SiO_2, також встановлено що він є ефективним і у процесі газофазної конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду у присутності метанолу. Визначено основні закономірності одержання акрилової кислоти. Визначено кінетичні параметри процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом і без нього у газовій фазі та запропоновано кінетичні рівняння на основі яких розроблено кінетичну модель даного процесу. Встановлено та підтверджено, що як і у раніше дослідженому процесі конденсації метилпропіонату і формальдегіду так і у запропонованому процесі взаємодія

компонентів найефективніше відбувається у порах в яких радіус становить 3,6 – 6 нм на слабких кислотних активних центрах, в котрих енергія активації десорбції аміаку не перевищує 30 кДж/моль.

Створено основи технології одержання акрилатних мономерів: метакрилової кислоти і метилметакрилату сумарний вихід яких становить 47,5 % за один прохід, і 96,3 % при рециркуляції непрореагованих речовин. Застосовано розроблену каталітичну систему в процесі сумісної конденсації та естерифікації пропіонової кислоти з формальдегідом та метанолом в газовій фазі, що дозволяє одержувати метакрилову кислоту та метилметакрилат із сумарним виходом 64,9 % при рециркуляції непрореагованих метанолу та пропіонової кислоти.

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

Наявні в опонента зауваження зводяться до наступного:

1. В експериментальній частині розділу 2, підпункті 2.2 дисертаційної роботі приведена методика визначення каталітичної активності. Подача рідкої фази реакційної суміші проводиться насосом дозатором, але об'єм подачі газоподібної суміші в реактор не регулюється. Тому доцільно було б додати в роботі, об'ємне співвідношення компонентів реакційної маси, які мають різні температури кипіння. Можливо, саме в цьому причина зниження виходу метакрилатів зі збільшенням вмісту метанолу в реакційній суміші, а також при збільшенні температури вище 400°С, як вказано в результатах обговорених в дисертації на рис. 3.11; 3.12; 3.18 та в авторефераті на рис. 6.

2. В розділі 3, підпункті 3.5 на ст.79 дисертації вказано, що як носій для одержання акрилової кислоти було використано зразки аеросилу з різною попередньою обробкою, але якою і чим саме, і в яких умовах проведено механо-хімічну обробку в дисертації не приведено, що було б варто додати.

, в розділі 4, стосовно дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів на ст. 91 не точно повсяно, що таке найслабші кислотні активні центри, можливо вони визначаються кількістю та концентрацією кислотних гідроксильних груп на поверхні.

4. В дисертаційні роботі не наведено дані про вплив носія на каталітичні властивості каталізатора, 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 кислотності поверхні каталізатора в ролі носія варто було використати оксид алюмінію Al_2O_3.

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 гетеро-каталітичного одержання акрилатних мономерів за суміщеними реакціями конденсації та естерифікації.

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

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

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, доцент, професор кафедри
теоретичної та прикладної хімії ДВНЗ "Прикарпатський
національний університет імені Василя Стефаника" С.А.Курта

Курта С. А.