

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Небесної Юлії Віталіївни «Сумісне одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів гетерогенно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 - технологія продуктів органічного синтезу

Актуальність теми дисертації.

В промисловому виробництві продуктів органічного синтезу велике значення мають процеси альдольної конденсації карбонільних сполук, оскільки дозволяють отримувати цінні речовини, зокрема, ненасичені карбонові кислоти та їх естери, серед яких особливо важливими є акрилова та метакрилова кислоти та їх естери.

Практична цінність реакції альдольної конденсації зробила можливим промислове одержання метилметакрилату (ММА) та метакрилової кислоти (МАК) з легкодоступної сировини – етилену. Основною перешкодою на шляху до промислової реалізації виробництва ММА та МАК з етилену в дві стадії є недостатня ефективність відомих на сьогодні каталізаторів процесу конденсації МП з ФА. Тому створення активних та селективних каталізаторів альдольної конденсації естерів насичених карбонових кислот з формальдегідом та розроблення основ технології вказаного процесу є актуальним науково-технічним завданням розроблення основ технології сумісного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів, чому і присвячена дисертація Небесної Юлії Віталіївни.

Робота відповідає науковому напрямку 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» з відповідним номером державної реєстрації.

Основні результати дисертаційної роботи.

Автором розроблено високоефективну каталітичну систему складу $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ для процесу газофазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом, застосування якої дозволяє одержувати одразу два цінні мономери – метилметакрилат та метакрилову кислоту. На основі розробленої кінетичної моделі здійснено оптимізацію процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом. Створено основи технології сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти з сумарним виходом 64,7 % за один прохід, і 87,6 % з врахуванням рециркуляції метилпропіонату і пропіонової кислоти. Запропоновано принципову технологічну схему процесу. Застосування розробленої каталітичної системи в процесі альдольної конденсації формальдегіду з метилацетатом в газовій фазі дозволяє одержувати акрилову кислоту та метилакрилат із сумарним виходом 72,2 % при рециркуляції непрореагованих метилацетату та формальдегіду.

В результаті комплексу наукових досліджень, практичних рекомендацій та технічних рішень автором дисертаційної роботи було показано, що ZrO_2 є набагато ефективнішим промотором каталізатора на основі суміші оксидів бору та фосфору, ніж оксиди церію та вольфраму. Окрім цього, каталізатор $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ дозволяє досягти максимуму селективності і виходу при температурі на 30 К нижчій, ніж при застосуванні інших каталізаторів. Тому цей каталізатор використано для подальших досліджень, а саме для визначення впливу вмісту ZrO_2 на активність каталізатора в процесі сумісного одержання MMA та МАК конденсацією МП з ФА.

В результаті проведених дисертантом експериментів дослідження кислотності поверхні каталітичних систем, промотованих оксидами вольфраму ($K_1 - K_4$) та цирконію ($K_{13} - K_{16}$), показано, що поверхнева кислотність цих каталізаторів корелює з їх каталітичною активністю. Каталізатори, промотовані WO_3 , характеризуються збільшенням кислотності

поверхні при збільшенні вмісту промотора та загалом мають вищу поверхневу кислотність порівняно з цирконій вмісними каталізаторами. Цим пояснюється дещо вища конверсія МП в присутності каталітичної системи $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{SiO}_2$ порівняно з $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$.

Автором встановлено кінетичні закономірності реакції альдольної конденсації МП з ФА в присутності каталітичної системи $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 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 Небесної Юлії коефіцієнт кореляції між експериментальними даними та теоретично розрахованими з кінетичних рівнянь даними, становить 0,95-0,99. Таким чином, розроблена кінетична модель достатньо добре описує процес конденсації МП з ФА в ММА та МАК в газовій фазі в присутності каталізатора $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, і може бути використана для технологічного розрахунку.

Додатково в роботі автора було розглянуто технологічні аспекти процесу конденсації МП з ФА в газовій фазі. На основі розробленої кінетичної моделі виконано оптимізацію процесу. Встановлено оптимальні умови процесу гетерогенно-каталітичної конденсації МП з ФА: температура і час контакту та концентрації МП і ФА у вихідній реакційній суміші. В цих умовах сумарний вихід ММА та МАК становить 64,7 % за один прохід, і 87,6 % з врахуванням рециркуляції МП і ПК. Запропоновано принципову технологічну схему сумісного одержання ММА та МАК конденсацією МП з ФА в газовій фазі.

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.

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 обґрунтовані дані щодо встановлено закономірності процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти альдольною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом в присутності розроблених каталізаторах на основі сумішей оксидів бору та фосфору, промотованих основними оксидами та оксидами перехідних металів. Визначено, що оптимальним промотором є оксид цирконію ZrO_2 . Встановлено, що $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ каталізатор також є ефективним у процесі газофазної конденсації формальдегіду з метилацетатом та дозволяє одержувати одночасно метилакрилат та акрилову кислоту. Встановлено, що активність каталізаторів корелюється з їх поверхневою кислотністю, а селективність за

метакрилатами має зворотну кореляцію з силою кислотних активних центрів. Показано, що процес конденсації МП з ФА найбільш сприятливо відбувається в порах з радіусом 3,6 – 6 нм на слабких кислотних активних центрах з енергією активації десорбції аміаку не вище 30 кДж/моль. Визначено кінетичні закономірності реакції альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом в присутності гетерогенного каталізатора, запропоновано кінетичні рівняння перетворення метилпропіонату і формальдегіду та утворення метилметакрилату, метакрилової кислоти, пропіонової кислоти та діетилкетону, на основі яких розроблено кінетичну модель реакції.

Здійснена практична реалізація отриманих результатів, які використані при випробовувань зразків каталізаторів, проведених на ТОВ "Карпатнафтохім" (м. Калуш Івано-Франківської обл.), підтверджують їх високу ефективність у процесі сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі; розроблені каталітичні системи рекомендовані до промислового використання.

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 роботи доцільно було б додати те що, у формалін з концентрацією 36 – 40 % додають метанол для стабілізації формаліну, тобто метанол присутній у реакційній суміші постійно і, очевидно, має свій вплив на результат (вихід і т.д.), про що в дисертації не згадується. Формальдегід може взаємодіяти з метанолом. Можливо, саме в цьому причина зниження виходу метакрилатів зі збільшенням вмісту метанолу в реакційній суміші, а не блокування метанолом активних центрів каталізатора, як вказано в дисертації.

2. На графіках залежностей конверсії, селективності та виходу продуктів від типу промотора та його вмісту в розділі №3 дисертації не наведено дані для непромотованого каталізатора, як порівняння.
3. В розділі 4, що до дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів на ст. 75 не пояснено чому каталізатори, що містять СаО мають дещо вищу поверхню, хоча при використанні всіх інших промоторів ця поверхня закономірно зменшується.
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 .

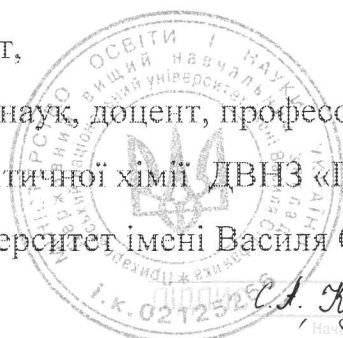
Незважаючи на зроблені зауваження, в цілому дисертація являє собою завершену роботу, в якій отримані науково обгрунтовані результати, які вирішують важливу наукову і практичну проблему сумісного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів гетерогенно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук.

Беручи до уваги все вище викладене, вважаю, що рецензована робота Небесної Юлії 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 статтях, тезах доповідей на конференціях і в патентах, наведених у списку публікацій в авторефераті.

Офіційний опонент,

доктор технічних наук, доцент, професор кафедри органічної та аналітичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»



С.А. Курта
Начальник відділу кадрів
Державного вищого навчального закладу
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
код 02125266

ЗАВІРЯЮ

01 06 20 16 р.

Курта С.А.