

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

Виробництво акрилатних мономерів – один з основних напрямків промисловості основного органічного синтезу. Дисертаційна робота присвячена розробленню нових каталітичних систем та створення на їх базі основ технології виробництва метилметакрилату та метакрилової кислоти – сировини для цінних полімерних матеріалів з широким спектром застосування: органічне скло, модифікатори до бетонів, лакофарбові вироби, тощо. У світі значна частка метакрилової кислоти та метилметакрилату й досі виробляється ацетонціангідриновим методом, який має п'ять – шість хімічних стадій і є проблемним з точки зору утилізації великої кількості відходів виробництва. Саме тому підвищену зацікавленість викликає розроблення альтернативних методів синтезу метакрилатів, зокрема з етилену. Промислове впровадження вже отримав метод виробництва метилметакрилату з етилену через проміжні стадії синтезу пропіонового альдегіду, метакролеїну та метакрилової кислоти. Проте і цей метод є багатостадійним і характеризується порівняно невисокою загальною селективністю процесу. Проте, після розроблення ефективних технологій синтезу пропіонового альдегіду та метилпропіонату безпосередньо з етилену зацікавленість до використання етилену, як сировини для виробництва метакрилової кислоти та її естерів значно зросла.

У дисертаційній роботі пропонується ряд ефективних рішень, спрямованих на підвищення ефективності каталітичного синтезу метакрилової кислоти та метилметакрилату з пропіонового альдегіду. Розроблення ефективної каталітичної системи та створення наукових основ

технології такого процесу, безумовно має високу актуальність та відкриває перспективи його промислового впровадження.

Тематика дисертаційної роботи 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” та виконана в межах НДР “Створення ефективних каталітичних систем для процесів одержання карбонових кислот, естерів та етерів” в рамках науково-технічної програми Міністерства освіти і науки України (номер держреєстрації 0111U001209).

Робота складається із вступу, основної частини (шість розділів): літературний огляд, методична частина, три розділи експериментальної частини (третій, четвертий, п'ятий), технологічний розділ (шостий), висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації – 136 сторінок. У додатках наведено результати виконання оптимізації технологічного процесу та випробувань зразка каталізатора на хімічному підприємстві України.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Наведено відомості про апробацію отриманих в роботі результатів та публікації.

У першому розділі (літературний огляд) наведено критичний аналіз промислових та нових перспективних методів синтезу акрилатних мономерів. В результаті сформульована мета – розроблення основ технології сумісного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів гетерогенно-каталітичною альдольною конденсацією карбонільних сполук. Слід відмітити, що перелік використаних джерел різноманітний, в повній мірі відображає напрямок досліджень. У роботі здійснено ґрунтовний огляд патентної літератури останніх років, що показує значну зацікавленість даним науковим напрямком багатьма країнами світу.

У другому розділі (методична частина) наведено методики приготування каталізаторів, визначення їх каталітичних властивостей,

визначення фізико-хімічних характеристик поверхні каталізаторів, дослідження кінетики реакції в присутності розроблених каталітичних систем. Наведено основні фізико-хімічні характеристики сировини та продуктів реакції, напрямки їх використання.

У третьому розділі (експериментальна частина) представлено результати обробки великого об'єму експериментальних досліджень. Розроблено та досліджено 16 каталітичних систем на основі оксидів B_2O_3 – P_2O_5 та обґрунтовано введення в каталітичну систему промоторів різної природи (оксиди лужних і лужноземельних елементів та оксиди перехідних металів). Досліджено вплив технологічних параметрів (температури, часу контакту та співвідношення вихідних реагентів) на процес сумісного одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату.

В роботі показано, що в присутності базових каталітичних систем (B_2O_3 – P_2O_5 та B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3) значна частка естерів гідролізує до відповідних кислоти та спирту, в зв'язку з чим, запропоновано ряд промоторів для зміщення селективності перебігу процесу в сторону утворення метакрилатів та збільшення активності каталізаторів в цілому. Встановлено, що введення в систему оксиду калію дозволяє підвищити селективність метакрилатів до 100 %, проте конверсія реагентів при цьому є низькою. Показано, що найбільш позитивний ефект спостерігається при використанні як промотора оксиду цирконію. Так, використання каталітичної системи складу B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 із мольним співвідношенням оксидів 3:1:0,3 відповідно, дозволяє забезпечити найвищу конверсію реагентів при високій селективності утворення метакрилатів (вихід метакрилатів за один прохід становить 63,2 %).

В роботі також встановлено, що розроблена каталітична система на основі оксидів бору, фосфору та цирконію є високоефективною і в процесі сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату. Використання такої системи дає змогу одержати сумарно за один прохід до 72,2 % акрилатів.

У четвертому розділі досліджено фізико-хімічні властивості поверхні каталізаторів та встановлено їх зв'язок з активністю та селективністю

каталізаторів у процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі. Досліджено пористу структуру каталізаторів та встановлено чітку кореляцію між розподілом пор за розміром та селективністю за метакрилатами. Також встановлено зворотну кореляцію між силою кислотних центрів каталізатора та селективністю за метакрилатами.

П'ятий розділ присвячено встановленню кінетичних закономірностей реакції альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом в присутності $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2$ каталітичної системи з мольним співвідношенням оксидів відповідно 3:1:0,3, яка є кращою за сумарним виходом метилметакрилату та метакрилової кислоти. На основі результатів дослідження кінетичних закономірностей реакції запропоновано механізм її здійснення та виведено рівняння швидкостей витрати реагентів та утворення продуктів реакції, розраховано енергію активації. Показано, що коефіцієнт кореляції між експериментальними даними та розрахованими з кінетичних рівнянь є в межах 0,95-0,99, що дозволяє говорити про адекватність запропонованої кінетичної моделі та її придатності для технологічного розрахунку.

У шостому розділі розглянуто питання промислової реалізації розробленої технології. На основі запропонованої кінетичної моделі виконано оптимізацію процесу. Встановлено оптимальні умови процесу гетерогенно-каталітичної конденсації метилпропіонату з формальдегідом: температура – 623 К, час контакту – 13 с. Експериментально підтверджено, що за цих умов сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 64,7 % за один прохід. Запропоновано принципову технологічну схему сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом в газовій фазі, обґрунтовано вибір реактора та способу розділення продуктів реакції, передбачено рециркуляцію непрореагованих речовин, що дозволить підвищити вихід метакрилатів до 87,6 %. Також розраховано витратні коефіцієнти за сировиною на виробництво одиниці продукції та розраховано економічний ефект від потенційного впровадження технології сумісного

виробництва метилметакрилату та метакрилової кислоти, застосовуючи розроблені каталізатори.

Виконані дослідження впливу складу каталітичних систем та технологічних параметрів здійснення процесу на конверсію реагентів, селективність та вихід продуктів, дослідження кінетичних закономірностей та виконання оптимізації процесу дозволили забезпечити якісний інструментарій для регулювання основних показників процесу та створити основи технології сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти.

Розроблений в роботі каталізатор випробувано у лабораторії ТОВ “Карпатнафтохім” та відзначено його високу ефективність і доцільність промислового використання, що підтверджено актом випробування зразка каталізатора.

Таким чином, значна практична цінність, актуальність та високий науковий рівень представленої роботи не викликає сумніву. В той же час, після детального аналізу дисертаційної роботи виникли певні **зауваження**:

1. У дисертаційній роботі не наведено даних про тривалість роботи каталізатора, та про можливість його регенерації, що є вельми важливими технологічними характеристиками. В свою чергу технологічна схема також не містить регенераційного блоку каталізатора.
2. В огляді літератури розглянуто багато відомих каталітичних систем, однак з метою кращого сприйняття наданої інформації та взаємного порівняння варто було звести їх у таблицю.
3. В роботі відсутні дані про порівняння активності та селективності розроблених каталізаторів на різних носіях, адже відомо, що при використанні нанесених каталізаторів роль носія є значною.
4. В роботі зазначено, що товарними продуктами, котрі отримують в дослідженому процесі є метилметакрилат, метакрилова кислота і діетилкетон, проте, діетилкетон не включено до розрахунку економічної ефективності від впровадження розробленої каталітичної системи.


5. В дисертаційній роботі не наведені інтервали похибки визначення констант швидкості, що ускладнює оцінку їх довірчого інтервалу.
6. У розділі 3 (підрозділ 3.1) автором наведено, що підвищення селективності утворення пропіонової кислоти в присутності кислотного $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора зі зростанням вмісту метанолу в реакційній суміші пояснюється гальмуванням реакції альдольної конденсації, тому було би доречно провести дослідження щодо впливу концентрації спирту на зміну ефективної константи швидкості альдольної конденсації.
7. За текстом дисертації зустрічаються помилки редакційного та лексично-термінологічного характеру.



Зазначені зауваження не носять принципового характеру й не зменшують важливості роботи, деякі з них можна розглядати як побажання автору у його подальшій науковій роботі.

В цілому, представлена дисертаційна робота виконана на сучасному науковому рівні, характеризується логічністю організації експериментальних досліджень, чіткістю вирішення поставлених завдань, викладу результатів досліджень та висновків. Робота є важливою з точки зору розвитку сучасних технологій каталітичного синтезу мономерів. Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані і підтверджені результатами сучасних інструментальних досліджень. Матеріали дисертації узгоджуються з теорією каталізу і відомими літературними даними. Основні положення та результати дисертаційної роботи в повній мірі опубліковані в провідних фахових виданнях, в тому числі у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз даних. Дисертація оформлена акуратно та грамотно, без допущення помилок. Автореферат відображає основні положення дисертаційної роботи та адекватно розкриває її зміст.

Виходячи з викладеного та враховуючи високий науковий рівень і значення роботи для промисловості, вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота “Сумісне одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів гетерогенно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук” є завершеною роботою за змістом, науковим результатом, обсягом і оформленням, відповідає вимогам ДАК МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор Небесна Юлія Віталіївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Офіційний опонент:

кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технології органічних речовин Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля, м. Рубіжне  Бушуєв А.С.

Підпис доцента кафедри технології органічних речовин, к.т.н., Бушуєва Андрія Сергійовича завіряю:
заступник директора
ІХТ СХУ ім. В. Даля, м. Рубіжне   Коваленко В.М.