Відгук
офіційного опонента на дисертаційну роботу
Данилюка Романа Володимировича на тему «Наукові основи технології амонолізу і трансестерифікації естерів етаноламінами», подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія та спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія

Актуальність обраної теми дисертації

Актуальність тематики дисертаційної роботи подлягає в розроблені нових і вдосконаленні наявних методів синтезу алканоламідів та аміноестерів, насамперед за рахунок вибору каталізатора і температури реакції, що дозволяє підвищити вихід, селективність і чистоту бажаного продукту та мінімізувати кількість утворених відходів і споживання енергії. Оскільки системні дослідження впливу будови естерів та каталізаторів на перебіг реакцій між естерами і етаноламінами відсутні, то це відкриває нову нішу в цій сфері досліджень

Актуальність дисертаційної роботи також підтверджується відповідністю її теми науковому напряму кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка».

Структура та обсяг дисертаційної роботи

Дисертація складається зі вступу та п'яти розділів, де викладені огляд джерел літератури, методики експериментів і аналізів, результати експериментальних досліджень, висновки, додатки та список джерел літератури.

У **вступі** обґрунтовано актуальність досліджень, присвячених методам одержання алканоламідів і аміноестерів жирних кислот, сформульовано мету та завдання роботи, які необхідно вирішити, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

Перший розділ присвячений огляду наукової та технічної літератури, яка узагальнює технологічні аспекти взаємодії естерів та алканоламінів, хімізм процесів амонолізу та трансестерифікації, а також вказано напрями застосування алканоламідів та аміноестерів. Представлений в огляді аналіз науково-тежнічних джерел обґрунтовує актуальність теми досліджень, вибудовує логіку, мету та шляхи реалізації експериментальних досліджень за допомогою обраних методів аналізу.

У **другому розділі** приведено характеристику речовин, які використовували в дослідженні, методики експериментів, аналізів та обробки експериментальних даних.

У **третьому розділі** розглянуті технологічні аспекти взаємодії естерів з етаноламінами. Викладені результати впливу каталізатора, температури, а також співвідношення реагентів на конверсію естерів, моноетаноламіну та селективності утворення продуктів під час взаємодії естерів з етаноламінами. Встановлено ряди активності естерів і каталізаторів реакції між естерами і три- та диетаноламінами.

У **четвертому розділі** викладені результати дослідження кінетичних закономірностей взаємодії н-амілацетату і н-гексилацетату з моноетаноламіном. Визначено вплив температури та каталізатора на кінетику реакцій амонолізу та трансестерифікації. Зроблено припущення про наявність компенсаційного ефекту і про відсутність ізокінетичного ефекту для всієї сукупності реакцій, які відбуваються між моноетаноламіном, н-амілацетатом та продуктами їх взаємодії.

У **п'ятому розділі** на основі встановлених кінетичних і активаційних параметрів реакції амонолізу та трансестерифікації естерів етаноламінами, показано, що для процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду реакцією між н-амілацетатом та моноетаноламіном оптимальними параметрами є температура 393 К, час реакції 180 хв, мольне співвідношення н-амілацетат : моноетаноламін – 1 : 1,5; а найефективнішим каталізатором – аніоніт АВ-17-8 в ОН-формі. На основі визначених оптимальних умов та кінетичної моделі запропоновано технологічну схему процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду взаємодію н-амілацетату та моноетаноламіну, яка передбачає використання як каталізаторів ОН-аніоніту АВ-17-8 або Н-катіоніту КУ-2-8. Наведені витратні коефіцієнти для процесу. Розраховано значення Е-фактора та інших показників сталості процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду, що вказує на екологічність розробленого процесу для довкілля внаслідок утворення незначної кількості відходів.

Представлені результати наукових досліджень Данилюка Р.В. у сукупності є суттєвим досягненням для подальшого розвитку технологій одержання алкіламідів та аміноестерів.

Усі розділи дисертаційної роботи викладені в логічній послідовності і пов'язані між собою. Після кожного розділу наведені короткі висновки, які підсумовують отримані результати і є своєрідним містком для подальших досліджень.

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

Наукові положення, висновки та рекомендації, викладені в дисертації, можна вважати обґрунтованими та достовірними. Вони підкріплені ґрунтовними теоретичними поясненнями, деякі з них перевірені

експериментальним шляхом. У дослідженні використовувалися надійні, широко апробовані методи. Крім того, дисертація демонструє всебічний аналіз існуючих досягнень у цій галузі, про що свідчить великий список використаних джерел.

Сформульовані у роботі положення та висновки мають достатнє експериментальне і теоретичне обґрунтування.

Наукова новизна одержаних результатів

Наукова новизна отриманих дисертантом результатів і сформульованих положень підтверджена їх опублікуванням в журналах, які належать до наукометричних баз Scopus і Web of Science.

Дисертантом показало, що як гомогенні, так і гетерогенні каталізатори, як кислотні, так і основні, відіграють значну роль у прискоренні реакцій амонолізу за участю естеру, моноетаноламіну та продуктів їх взаємодії, перевершуючи некаталізований процес. Зокрема показано, що взаємодія між н-амілацетатом і моноетаноламіном призводить до утворення N-(2-гідроксиетил)ацетаміду як кінцевого продукту, а проміжними продуктами є 2-аміноетилацетат і 2-(ацетиламіно)етилацетат. Встановлено, що Н-катіоніт володіє вищою активністю і в реакціях між три- і діетаноламінами і естерами олеїнової кислоти, порівняно з естерами пропіонової кислоти. Зроблено припущення про наявність компенсаційного ефекту, підтверджене відсутністю залежності $\Delta G_i^{\neq}/RT = f(\Delta H_i^{\neq})$ за Екснером та розрахованими похибками, наведеними на графіку залежності $\Delta H_i^{\neq} = f(\Delta S^{i\neq})$, і про відсутність ізокінетичного ефекту для всієї сукупності реакцій, які відбуваються між моноетаноламіном, н-амілацетатом та продуктами їх взаємодії.

Практичне значення одержаних результатів

Практичне значення результатів роботи полягає у встановлені оптимальних умов одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду реакцією між н-амілацетатом і моноетаноламіном, розроблення принципової технологічної схеми процесу його синтезу з використанням гетерогенного каталізатора, що складається з ОН-аніонообмінної та Н-катіонообмінної смоли. Показано, що застосування цього каталізатора має значні екологічні переваги, що підтверджують розрахунки показників сталого розвитку, пов'язані з цим виробничим процесом.

Повнота викладу дисертації в опублікованих працях

Матеріали дисертації достатньо повно відображені у 8 наукових працях, зокрема в чотирьох статях (з них 2 статті у журналах, які належать до

наукометричних баз Scopus і Web of Science, 3 статі у фахових журналах), 3 тези доповідей на конференціях. За матеріалами роботи отримано один патент України на корисну модель.

У цілому, дисертаційна робота Данилюка Р.В. є завершеною науковою працею, добре оформлена, результати досліджень належним чином оброблено і проілюстровано.

Зауваження

1. Результати кінетичних досліджень, виконаних дисертантом, не зовсім узгоджуються з наведеним в анотації твердженням, що «гетерогенні та гомогенні каталізатори однаково прискорюють реакції амонолізу і трансестерифікації між н-амілацетатом та моноетаноламіном».
2. У розділі 3.4 вказано, що в присутності Н-катіоніту температура в інтервалі 383–403 К незначно впливає на інтенсивність взаємодії н-амілацетату з моноетаноламіном (загальну швидкість реакції), хоча кінетичні закономірності реакцій які відбуваються між моноетаноламіном, н-амілацетатом і продуктами їх взаємодії вказують на залежність інтенсивності ряду перетворень від температури. Доцільно було б пояснити, як розраховували загальну швидкість реакції.
3. Порівняння ефективних констант швидкості реакцій н-амілацетату, моноетаноламіну та продуктів їх взаємодії було б більш вагомим для співставлення каталізаторів, а не порівняння з ефективними константами швидкості некаталітичних реакцій
4. Автор дисертації не вбачає доцільним розділення продуктів одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду, оскільки частка утворених АЕА і ААЕА є незначною. Тоді доцільно було б вказати чи матимуть ці невідділені під час ректифікації продукти вплив на подальше застосування ГЕА та сферу застосування цього продукту.
5. Наведені на схемі 1.6 перетворення відображають не тільки механізм реакції трансестерифікації естеру алканоламіном, але і перегрупування утвореного естераміну в алканоламід.
6. Незрозуміла мотивація дисертанта виділяти опис фізико-хімічного аналізу реакційної суміші лише в окремий підрозділ (2.3.1).
7. Дисертація містить низку мовних термінологічних неточностей, помилок та невдалих виразів.

Наведені зауваження та пропозиції не зачіпають основних положень та висновків роботи і не применшують її наукової та практичної цінності.

Висновки

Дисертаційна робота Данилюка Романа Володимировича являє собою завершене наукове дослідження, результати якого мають як теоретичне так і практичне значення, та відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44), що пред'являються до дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія, а її автор Данилюк Р.В. заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії.

Офіційний опонент,
доктор хімічних наук,
професор кафедри промислової фармації,
Київського національного університету
технологій та дизайну Андрій ГАЛСТЯН

Підпис д.х.н., професора Андрія ГАЛСТЯНА засвідчую: