

67-72-110/2  
16.11.2017р.

## 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

Дисертаційна робота Лапичака Н.І. присвячена одній із важливих проблем сучасної хімічної технології – розробці та вдосконаленню технологічних процесів органічного синтезу. Зокрема – розробленню нових каталітичних систем та створенню на їх базі основ технології виробництва ненасичених карбонових кислот та їх естерів, серед яких є метакрилова кислота та метилметакрилат. Дані сполуки є сировиною для цінних полімерних матеріалів з широким спектром застосування: лакофарбові вироби, органічне скло, модифікатори до бетонів, тощо.

На сьогоднішній день значна частка метакрилової кислоти та метилметакрилату виробляється ацетонціангідриновим методом, який має достатньо проблем пов'язаних з утилізацією великої кількості відходів виробництва. Саме тому підвищену зацікавленість викликає детальне і цілеспрямоване вивчення процесів гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів за суміщеними реакціями конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом.

У дисертаційній роботі пропонується ряд ефективних рішень, спрямованих на підвищення ефективності каталітичного синтезу акрилатних мономерів. 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): огляд літератури, методики експериментів та об’єкти досліджень, три розділи експериментальної частини (третій, четвертий, п’ятий), технологічний розділ (шостий), висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації – 140 сторінок. Бібліографічний список містить 88 найменувань. У додатках наведено дані щодо впливу концентрації вихідних реагентів на швидкість утворення метилметакрилату, метакрилової кислоти та діетилкетону, також надано результати випробувань зразка каталізатора на хімічному підприємстві України.

У **вступі** обґрунтовано вибір та актуальність теми, визначено мету, об’єкт та предмет дослідження, показано наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів, представлені відомості про апробацію отриманих в роботі результатів та публікації.

У **першому розділі** (літературний огляд) проведено докладний аналіз відомих методів синтезу акрилатних мономерів. В результаті сформульована мета – створення основ технології одержання акрилатних мономерів суміщеними реакціями гетерогенно-каталітичної конденсації і естерифікації карбонільних сполук. Слід відмітити, що перелік використаних джерел досить різноманітний, та в повній мірі відображає напрямок досліджень.

У **другому розділі** (методична частина) наведено методики проведення досліджень та обробки результатів, зокрема, описано приготування каталізаторів, визначення їх каталітичної активності, визначення фізико-хімічних характеристик поверхні каталізаторів, дослідження швидкості утворення продуктів та розрахунок параметрів процесу. Наведено основні фізико-хімічні характеристики сировини та продуктів реакції, напрямки їх використання.

У **третьому розділі** (експериментальна частина) представлено результати експериментальних досліджень щодо розроблення ефективних

каталізаторів та визначення оптимальних умов здійснення процесу сумісної конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду з метанолом і без нього в газовій фазі. Розроблено та досліджено 14 каталітичних систем на основі оксидів  $B_2O_3-P_2O_5$  промотованих різним складом промоторів та обґрунтовано доцільність їх введення в каталітичну систему. Визначено вплив технологічних параметрів процесу: температури, часу контакту та співвідношення складу промоторів на процес сумісного одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату.

Встановлено, що найбільш ефективним за селективністю утворення метилметакрилату, який є більш цінним мономером є каталізатор складу  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$  з мольним співвідношенням компонентів 3:1:0,15:0,15. В оптимальних умовах здійснення процесу вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 46,7 % за один прохід та 93 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих речовин.

В роботі також показано високу ефективність і активність розробленого каталізатора і у процесі суміщеної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації у присутності метанолу у газовій фазі. В оптимальних умовах здійснення процесу сумарний вихід акрилатів становить 37,4 % за один прохід та 64,9 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих речовин.

Також у роботі автором встановлено перспективність методу одержання акрилової кислоти з сировини ненафтового походження. Зазначено закономірності впливу зміни обробки носія на вихід акрилової кислоти та вказано, що каталізатор промотований оксидом вольфраму є найбільш активним і ефективним для процесу утворення акрилової кислоти (селективність утворення понад 90 %)

У четвертому розділі досліджено фізико-хімічні характеристики поверхні каталізаторів та встановлено їх зв'язок з активністю каталізаторів у процесі сумісних реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом. Визначено питому площу поверхні каталізаторів, кислотні властивості їх поверхні та пористість. Досліджено пористу структуру каталізаторів та встановлено чітку

кореляцію між розподілом пор за розміром та селективністю за метакрилатами. Також встановлено зворотну кореляцію сили кислотних активних центрів каталізатора та селективності за акрилатами. Оцінено силу кислотних центрів для різних каталізаторів.

**П'ятий розділ** присвячено встановленню кінетичних закономірностей суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду в присутності  $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3$  каталітичної системи з мольним співвідношенням оксидів відповідно 3:1:0,15:0,15, яка є кращою за селективністю утворення цільових продуктів. 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 (5.10) – (5.16) 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 суміщених реакцій конденсації пропіонової кислоти, метилпропіонату і формальдегіду та естерифікації. Встановлено оптимальні умови процесу гетерогенно-каталітичної конденсації: температура – 623 К, час контакту – 13,2 с, концентрація метилпропіонату і формальдегіду у вихідній реакційній суміші  $9,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. В якості каталізатора використовувався  $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3$ . Відмічено, що за цих умов конверсія метилпропіонату і пропіонової кислоти, без використання метанолу, становить 54,4 %, сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти 51,1 % при сумарній селективності їх утворення 94,1%.

З результатів оптимізації процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом на каталітичній системі  $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3/SiO_2$  з використанням кінетичної моделі встановлені оптимальні параметри

технологічного режиму: температура – 613 К, умовний час контакту – 11,2 с, концентрація метанолу, метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду у вихідній реакційній суміші  $9,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Зазначається, що в даних умовах конверсія метилпропіонату і пропіонової кислоти становить 49,3 %, сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти 47,5 % при сумарній селективності їх утворення 96,3 %.

Запропоновано принципову технологічну схему сумісного одержання акрилатів: метакрилової кислоти і метилметакрилату газофазною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом. Також розраховано витратні коефіцієнти за сировиною на виробництво одиниці продукції.

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.

Ефективність і активність створеної каталітичної системи для процесу одержання метакрилової кислоти і метилметакрилату було підтверджено результатами випробувань, що проводились на ТОВ "Карпатнафтохім".

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. При розробці технології синтезу акрилатних мономерів для оцінки промислової придатності запропонованих процесів в дисертації бажано було б розрахувати і навести продуктивність цих процесів в г·л<sup>-1</sup>·год<sup>-1</sup>.

2. У розділі 2 (підрозділ 2.4) зазначено, що кількісний аналіз продуктів реакції проводився хроматографічно, проте жодного рисунка з даними хроматограм сполук що аналізували в дисертації не наведено. Також не зазначено яка сполука використовувалася в якості стандарту для хроматографічного аналізу реакційної маси.

3. У розділі 5 (підрозділ 5.1) відсутні дані що підтверджують перебігання реакції в кінетичній області.

4. З дисертаційної роботи незрозуміло, чи було ідентифіковано метиловий естер 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти, та чи було досліджено його дегідротацію у метилметакрилат.

5. Було б доцільним дослідити кінетичні закономірності реакції дегідротування 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти до метакрилової кислоти.

6. В дисертаційній роботі не наведено, як саме було досліджено взаємодію пропіонової кислоти з іншою молекулою пропіонової кислоти, що призводить до утворення 3,3-дигідрокси-2-метилпентанової кислоти, яка надалі перетворюється на діетилкетон.

7. В роботі відмічено, що одним з нецільових продуктів є діетилкетон, проте на жодному рисунку не наведено його кінетичних кривих. Бажано було б це зробити.

8. Для розуміння економічної доцільності розробленої технології бажано було б надати таблицю з порівняннями витрат на одиницю готової продукції за відомими методами та за розробленим методом.

9. В дисертаційній роботі відсутні дані щодо тривалості роботи каталізатора за умов синтезу акрилатних мономерів і як наслідок, відсутній вузол регенерації каталізатора у запропонованій технологічній схемі.

10. За текстом дисертації зустрічаються помилки редакційного та лексично-термінологічного характеру.

Однак принципових зауважень, які б ставили під сумнів основні положення дисертації, немає. Викладені вище зауваження не зачіпають основних висновків роботи та не зменшують цінності одержаних автором результатів.

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 акрилатних 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. 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 “ Гетерогенно-каталітичне одержання акрилатних мономерів за суміщеними реакціями конденсації та естерифікації ” є завершеною роботою за змістом, науковим результатом, обсягом і оформленням, відповідає вимогам ДАК МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор Лапичак Назарій Ігорович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

#### Офіційний опонент:

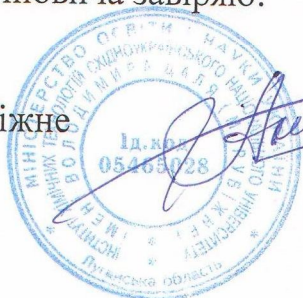
кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри хімічних та фармацевтичних технологій Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля, м. Рубіжне

Бушуєв А.С.

Підпис доцента кафедри хімічних та фармацевтичних технологій, к.т.н., Бушуєва Андрія Сергійовича завіряю:

заступник директора

ІХТ СНУ ім. В. Даля, м. Рубіжне



Андреев П. Ю.