

67-72-51/2
14.09.2020

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
НЕБЕСНОГО РОМАНА ВОЛОДИМИРОВИЧА

«Наукові основи і технологія каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Дисертаційна робота Небесного Р.В. присвячена одній з актуальних проблем сучасної хімічної промисловості – розробленню наукових основ технології напівпродуктів тонкого органічного синтезу, зокрема – технології каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями конденсації та окиснення, які відіграють важливу роль в органічному синтезі, а продукти виробництва на їх основі мають застосування в багатьох галузях промисловості: акрилатні мономерні є багатотоннажними продуктами промисловості органічного синтезу. Основним напрямком використання акрилатних мономерів є виробництво полімерних матеріалів, які широко застосовуються як у багатотоннажних виробництвах (суперабсорбенти, лакофарбові вироби, модифікуючі добавки до бетонів), так і у високотехнологічних галузях (виробництво оптоволоконних кабелів, імплантатів медичного призначення, систем доставки ліків та ін.). Незважаючи на численні дослідження в цій галузі, залишається чимало невирішених проблем для промислового виробництва, зумовлених значними енергетичними витратами, низькою якістю продукції, втратами сировини, утворенням великої кількості забрудненої продукцією нейтралізації стічної води тощо.

Актуальність проведених Небесним Р.В. досліджень підтверджується зв'язком з науковими програмами, планами, темами. Окремі її частини виконано в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт та грантових досліджень.

Робота складається із вступу, літературного огляду (перший розділ), методичної частини (другий розділ), трьох розділів експериментальної

частини (третій, четвертий, п'ятий розділи), технологічного (шостий) розділу, висновків, додатків та списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації становить 373 сторінки. Бібліографічний список містить 274 найменувань. У додатках представлені акти випробувань результатів досліджень.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача в наукові праці, опубліковані зі співавторами, зазначено наукові конференції та симпозиуми, на яких оприлюднені результати досліджень, вказано кількість наукових праць, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації, зокрема й у виданнях, що належать до міжнародних наукометричних баз даних.

У **першому розділі** (літературний огляд) проаналізовано публікації результатів досліджень методів та технологій одержання акрилової кислоти та метилакрилату, підходів до розроблення каталізаторів конденсації та окиснення, методів та технологій одержання акрилової кислоти та метилакрилату, а також підходів до розроблення каталізаторів конденсації та окиснення, сформульовано мету і завдання досліджень. Визначено перспективні напрямки синтезу ненасичених карбонових кислот та їх естерів, зокрема показано, що суміщення послідовних стадій синтезу мономерів є перспективним способом інтенсифікації виробництва, однак пов'язане з проблемами контролю селективності реакцій і вимагає розроблення та використання більш ефективних каталітичних систем. Виділено напрямки розроблення нових каталізаторів реакцій конденсації та окиснення. На основі огляду науково-технічної літератури сформульовано основні завдання дисертаційної роботи. Слід відзначити, що перелік використаних джерел достатньо різноманітний, обґрунтований, цілком відображає сучасний стан розробленості обраної наукової проблеми. Літературні посилання оформлені без помилок у відповідності до рекомендацій ДАК МОН України.

У другому розділі (методична частина) наведено характеристики речовин, які використовували для проведення досліджень під час виконання дисертаційної роботи. Детально описано методики приготування каталізаторів, аналіз їх фізико-хімічних характеристик та дослідження в каталітичних процесах. Ефективність розроблених каталізаторів одержання насичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями конденсації досліджували у реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора. Ефективність розроблених каталізаторів для одержання акрилової кислоти, метилакрилату та їх гомологів за реакціями окиснення досліджували у реакторі з мішалкою. Будову, властивості каталізаторів та продуктів реакцій характеризували сучасними методами фізико-хімічного аналізу і обробки експериментальних даних.

У третьому розділі розглянуті ефективні каталітичні системи одержання акрилової кислоти за реакціями конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою. Розроблення нових каталітичних систем базувалося на пошуку унікальних комбінацій якісного та кількісного складу каталізатора, а також на встановленні оптимальних параметрів структури каталізаторів, що визначає унікальний набір фізико-хімічних властивостей каталізаторів та дозволяє підвищити їх ефективність у технологічних процесах. Доведено, що поряд з якісним та кількісним складом каталізатора на його каталітичні властивості в реакціях конденсації має вплив природа використовуваного носія та параметри поруватої структури каталізатора. На цій основі запропоновано серії масивних і нанесених на різні носії каталізаторів та досліджено їх в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Запропоновані ефективні каталізatori процесу одержання акрилової кислоти конденсацією формальдегіду з оцтовою кислотою на основі сумішей оксидів бору, фосфору, вольфраму та ванадію. Встановлено оптимальний склад каталізаторів що дозволяє підвищити їх продуктивність, та методи модифікації структури каталізаторів. Визначено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу.

У четвертому розділі досліджено можливість оптимізації виробництва акрилової кислоти, у частковості - скорочення кількості стадій виробництва використовуючи розроблений в роботі каталізатор конденсації процесу окислювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою. На першій стадії послідовного процесу метанол окислюється у формальдегід, після чого останній вступає в реакцію конденсації з оцтовою кислотою в акрилову кислоту. Відмічено, що гідротермальна обробка носія підвищує активність та селективність каталізатора в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, яка зазвичай відбувається відносно важко. В той же час гідротермальна обробка носія знижує активність вихідного каталізатора в процесі окиснення метанолу до формальдегіду, зсуваючи оптимальну температуру окиснення в область вищих температур, де краще відбувається реакція конденсації. Таким чином, завдяки гідротермальній обробці створюється можливість «синхронізувати» оптимальні температури процесів окиснення і конденсації та збільшити вихід акрилатів.

У п'ятому розділі поряд з розробленням нових каталізаторів конденсації оцтової кислоти з формальдегідом чи метанолом в акрилову кислоту та метилакрилат, що спрямоване на промислове впровадження синтезу акрилатів за реакціями конденсації та розширення сировинної бази їх виробництва, розроблено новітні гетерогенні (гетерогенізовані) каталізатори одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів в м'яких умовах за реакціями окиснення ненасичених альдегідів. Акцент зроблено на окиснення акролеїну, який є проміжним продуктом багатотоннажного одержання акрилової кислоти з пропілену, а також є проміжним продуктом перспективного «зеленого» методу виробництва акрилової кислоти з гліцерину (побічний продукт виробництва біодизеля). Розроблені каталізатори дозволяють з високою селективністю та виходом одержувати акрилову кислоту та метилакрилат за температури реакції 20 – 50 °С, що робить даний метод енергозберігаючим. Висока активність та селективність досягається за рахунок використання Se-вмісних каталізаторів

імобілізованих на мікрогель – інтерактивний полімерний матеріал, що може змінювати свої фізико-хімічні властивості (ступінь набухання, гідродинамічний радіус частинки) під дією температури. Розроблено ряд Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів з різною концентрацією диселенідних фрагментів. Встановлено вплив технологічних параметрів здійснення процесу (температура, тривалість реакції, концентрація каталізатора) і впливу природи розчинника на перебіг процесу. Експериментально встановлено, що естерифікація акрилової кислоти метанолом чи гідроліз естеру в умовах реакції не відбувається. Таким чином, утворення акрилової кислоти та метилакрилату при окисненні акролеїну пероксидом водню в спиртах на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах відбувається за окремими реакціями окиснення та окиснювального алкоксидування. Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори дозволяють одержувати етилакрилат та бутилакрилат при здійсненні реакції окиснення акролеїну в етанолі чи бутанолі відповідно. Зокрема, зі збільшенням карбонового ланцюга спирту знижується вихід естеру і збільшується вихід акрилової кислоти. Збільшення довжини карбонового ланцюга спирту не тільки впливає на співвідношення продуктів (естер/кислота), але й призводить до зниження сумарного виходу акрилатів та зниження конверсії акролеїну.

У шостому розділі на основі виконаних експериментальних досліджень та теоретичних узагальнень створено основи технології ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями конденсації та окиснення і запропоновано принципові технологічні схеми одержання акрилової кислоти та метилакрилату. Робота дозволяє вирішити важливу науково-технічну проблему – створити наукові основи та технологію селективного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів, яка ґрунтується на розробленні нових каталізаторів реакцій конденсації та окиснення; розширити сировинну базу виробництва ненасичених карбонових кислот та їх естерів. Порівняльний аналіз розроблених технологій дозволяє швидко орієнтуватися на поточний попит на дані мономери та вибирати

найбільш оптимальну з них (залежно від наявності тієї чи іншої сировинної бази, поточного стану цін). Принциповою перевагою використання Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів над іншими каталітичними системами окиснення ненасичених альдегідів в рідкій фазі є можливість їх виділення з реакційного об'єму та повторного використання без втрати активності. Синтез в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів можна здійснювати за м'яких умов реакції з низькими енергетичними затратами. Для регулювання асортименту продуктів (ненасичених естерів – метилакрилат, етилакрилат, бутилакрилат) достатньо використати потрібний розчинник (метанол, етанол, бутанол відповідно).

Підсумовуючи вищевикладене, слід відмітити, що дана робота дозволяє вирішити важливу науково-технічну проблему – створити наукові основи та технологію селективного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів, яка ґрунтується на розробленні нових каталізаторів реакцій конденсації та окиснення та розширити сировинну базу виробництва ненасичених карбонових кислот та їх естерів. В цілому, наукові положення, висновки, та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані і підтверджуються результатами сучасних експериментальних досліджень. Всі висновки базуються на широкому експериментальному матеріалі з використанням сучасних методів аналізу та обробки результатів експерименту. Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка». Основні положення і результати дисертаційної роботи достатньо повно відображені в публікаціях у наукових виданнях, що рекомендовані ДАК МОН України, а також доповідалися та одержали позитивну оцінку на міжнародних наукових та науково-практичних конференціях. Ефективність запропонованих технологічних систем підтверджена результатами випробувань, що проводились на вітчизняних підприємствах: ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ», ТОВ «Інтер-Синтез» (м. Борислав, Львівської обл.), ПАТ «Завод тонкого

органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Тисменицький р-н., Івано-Франківська обл.).

Таким чином, актуальність, практична значимість та високий науковий рівень представленої роботи не викликають сумніву.

У дисертаційній роботі матеріали кандидатської дисертації Небесного Р.В. не використовуються.

Разом з тим, після детального аналізу дисертаційної роботи виникли певні зауваження:

1. В описі методик обробки результатів досліджень не вказано, чи враховували вплив наявності кислотного каталізатора під час розрахунку сумарного кислотного числа реагентів чи реакційної суміші.
2. Чому в ряді таблиць технологічні показники порівнюються при різній конверсії реагентів та різній тривалості реакції? Іноді не зовсім зрозуміло, що є критерієм порівняння.
3. В роботі відсутні дані щодо тривалості роботи каталізаторів.
4. В тексті дисертації зазначено, що наявність кристалічної структури є одним з факторів, що позитивно впливає на ефективність каталізаторів, проте, зразки K_{22-28} мають значну частку ретгеноаморфної фази і, при цьому, також показують хороші показники в процесах конденсації.
5. В роботі не вказано, який розмір гранул масивних каталізаторів використовували при тестуванні в каталітичних процесах.
6. Властивості поруватої структури $B-P-V-W-O_x$ каталізаторів на основі Al_2O_3 та TiO_2 помітно відрізняються від каталізаторів на основі SiO_2 , що ускладнює їх порівняння.
7. У роботі допущено ряд помилок і невдалих висловів.
8. Було б добре, якби в роботі окремо наголошувалося на екологоекономічні аспекти проведених досліджень, що можна було б винести в окремий розділ.

Наведені зауваження не впливають на загальне позитивне враження від роботи.

Дисертаційна робота виконана на сучасному науковому рівні, характеризується чіткістю вирішення поставлених цілей і завдань та є важливою з точки зору розвитку сучасних технологій хімічної промисловості.

Дисертація оформлена акуратно, без помилок, відповідає вимогам ДАК МОН України до докторських дисертацій. Автореферат відображає основні положення дисертації та адекватно розкриває її зміст.

Таким чином, дисертація Небесного Р.В. є самостійно виконаною, завершеною науково-дослідною працею, в якій отримано науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати, які в сукупності є значним досягненням для розвитку наукового напрямку – «Наукові основи і технологія каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів», і мають важливе прикладне значення для сучасної хімічної промисловості; дисертаційна робота відповідає вимогам до докторських дисертацій, що викладені в пунктах 9, 10, 13 «Порядку присудження наукових ступенів» (постанова КМ України № 567 від 24 липня 2013 р., із змінами, внесеними згідно з Постановами КМ № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016), а її автор – Небесний Роман Володимирович заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Завідувач кафедри екології та технології полімерів
Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного
університету ім. Володимира Даля,
д.т.н., професор


Попов Є.В.

Підпис зав. кафедри екології та технології полімерів, д.т.н., професора
Попова Євгена Вадимовича засвідчую:
Директор ІХТ СНУ ім. В. Даля




Павло АНДРЕЄВ