

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію

Кубіцької Ірини Іванівни

«Основи технології виробництва акрилової кислоти за реакціями конденсації», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Дисертаційна робота Кубіцької І.І. присвячена одній із важливих проблем сучасної хімічної технології – розробленню основ технології одержання акрилової кислоти та метилакрилату альдольною (окиснювальною) конденсацією оцтової кислоти та формальдегіду (метанолу) в газовій фазі на твердих багатоконпонентних каталізаторах. Відомо, що акрилова кислота та метилакрилат мають широкий спектр використання, це насамперед полімерні матеріали, котрі застосовують для виробництва органічного скла, оптоволоконних кабелів, суперабсорбентів, високоякісної лакофарбової продукції, модифікуючих добавок до бетонів тощо.

На сьогоднішній день значна частка акрилової кислоти виробляється двостадійним окисненням пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну. Особливістю такого методу є використання сировини виключно нафтового походження. З огляду на це розробка інших технологій синтезу акрилової кислоти є актуальною бо дасть змогу розширити сировинну базу акрилатів, та використовувати інші типи вихідної сировини.

У дисертаційній роботі пропонується ряд ефективних рішень, спрямованих на синтез акрилової кислоти, а саме метод альдольної конденсації, який потенційно дозволить з таких доступних речовин як оцтова кислота та формальдегід відразу провести її синтез.

Крім того з метою зменшення кількості стадій виробництва акрилової кислоти дисертантом в роботі пропонується сумістити стадії окиснення метанолу до формальдегіду з процесом альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою на одному каталізаторі та в одному реакторі, де утворений при окисненні метанолу формальдегід далі реагуватиме з оцтовою кислотою з утворенням акрилової кислоти та метилакрилату.

Таким чином створення наукових основ технології виробництва акрилової кислоти та метилакрилату а також розробка ефективної каталітичної системи для реалізації даного 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

“Розроблення технології гнучкого за сировиною виробництва акрилатних мономерів” в рамках науково-технічної програми Міністерства освіти і науки України (номер держреєстрації 0117U007175), “Теоретичні основи розроблення нових каталітичних систем для селективних перетворень органічних сполук” (номер держреєстрації 0116U004139) та “Інтенсифікація процесів одержання акрилатних мономерів шляхом суміщення стадій їх виробництва в присутності нових каталітичних систем” (№ держреєстрації 0115U004703).

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 – 158 сторінок. Бібліографічний список містить 102 найменування. У додатках наведено результати виконання оптимізації технологічного процесу та випробувань зразка каталізатора на хімічному підприємстві України, патент України на винахід та список публікацій за темою дисертації.

У вступі обґрунтовано вибір та актуальність теми, сформульовано мету роботи та завдання досліджень, висвітлено наукову новизну і практичну цінність роботи. Відзначено особистий внесок автора, наведено відомості щодо апробації роботи та публікації, які відображають основний зміст роботи.

У першому розділі (огляд літератури) проведено докладний аналіз відомих методів синтезу акрилової кислоти. Розглянуто підходи до розроблення каталізаторів конденсації. Показано, що суміщення двох стадій, а саме окиснення метанолу до формальдегіду і альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, є доцільним, однак вимагає розроблення нових, більш ефективних каталітичних систем. В результаті сформульована мета – розроблення основ технології одержання акрилової кислоти за реакціями альдольної та окиснювальної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом (метанолом). Слід відмітити, що перелік використаних джерел досить різноманітний, та в повній мірі відображає напрямок досліджень.

У другому розділі (Методики експериментів та об’єкти досліджень) наведено методики проведення досліджень та обробки результатів, зокрема, наведено методики приготування та модифікації каталізаторів, визначення їх каталітичної активності, методики визначення фізико-хімічних характеристик поверхні каталізаторів, методики хроматографічного аналізу продуктів реакції. 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 альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, підбору якісного

та кількісного складу каталізаторів та оптимізації їх пористої структури. Розроблено та досліджено 20 каталітичних систем на основі оксидів $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5$ в яких частково було замінено оксид ванадію на оксиди вольфраму чи молібдену, які як передбачалось, сприятимуть підвищенню активності каталізатора при прийнятному рівні селективності утворення акрилової кислоти.

Для приготування каталізаторів досліджено використання носіїв силікагелів марок КСС – 3 та КСКГ. Визначено вплив технологічних параметрів процесу: температури, часу контакту та співвідношення складу промоторів на процес одержання акрилової кислоти.

Досліджено вплив гідротермальної обробки на оптимізацію поруватої структури кращого з розроблених каталізаторів: $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ з атомним співвідношенням компонентів $B:P:V:W = 3:1:0,18:0,12$.

Показано, що гідротермальна обробка як каталізаторів в масі, так і нанесених дозволяє значно підвищити їх ефективність в процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.

Встановлено, що оптимальними умовами здійснення реакції альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом є температура $380\text{ }^\circ\text{C}$ та час контакту 8 с. В зазначених умовах досягнуто виходу акрилової кислоти 67,6 %, при селективності її утворення 93,2 % та конверсії оцтової кислоти 74,7 %. При використанні носія, який не піддавали гідротермальній обробці, в аналогічних умовах здійснення реакції вихід акрилової кислоти становить 57 %, при селективності її утворення 89 % та конверсії оцтової кислоти 64,1 %.

Таким чином в роботі показано, що додаткова гідротермальна обробка каталізаторів дозволяє суттєво підвищити ефективність каталітичної системи складу $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$. Гідротермальна обробка носія дозволяє збільшити конверсію оцтової кислоти та вихід акрилової кислоти в процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом на 10 %, порівняно з необробленим каталізатором.

У четвертому розділі показано можливість суміщення стадій окиснення метанолу до формальдегіду та конденсації утвореного формальдегіду в акрилову кислоту в присутності розроблених $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторів. Встановлено вплив технологічних параметрів процесу, а саме час контакту, температуру та співвідношення реагентів на параметри перебігу процесу, тобто конверсію реагентів, селективність та вихід акрилатів.

Досліджено закономірності реакції окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою на розроблених ефективних каталітичних системах на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму, нанесених на носій, попередньо підданий гідротермальній обробці з метою оптимізації його поруватої структури. Встановлено, що гідротермально обробка носія каталізатора дозволяє суттєво підвищити ефективність одержання акрилової

кислоти та метилакрилату методом окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою.

Встановлено, що в оптимальних умовах у присутності каталізатора з попередньою гідротермальною обробкою при температурі 150 °С сумарний вихід акрилатів становить 54,7 % при ефективній сумарній селективності їх утворення 80,1 % та конверсії оцтової кислоти 68,2 % при температурі процесу 400 °С та часі контакту 8 с.

П'ятий розділ присвячено дослідженню фізико-хімічних властивостей розроблених каталізаторів (питомій поверхні, розподілу пор за розміром, кислотним властивостям поверхні) та їх впливу на активність та селективність каталізаторів в реакціях конденсації.

Досліджено фізико-хімічні властивості відпрацьованих протягом 8 годин каталізаторів. Згідно результатів досліджень зазначено, що синтезовані нанесені каталізатори мають термостабільну порувану структуру в умовах реакції. З'ясовано, що їх параметри практично не змінюються в діапазоні температур, в якому проводилися каталітичні випробування.

Встановлено, що вплив розміру пор на конверсію оцтової кислоти в процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою є більш вираженим, ніж у процесі альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою. Аналогічно, як і у процесі альдольної конденсації максимальна конверсія оцтової кислоти спостерігається при розмірі пор 12,6 нм, що відповідає температурі гідротермальної обробки носія 150 °С.

З'ясовано, що селективність утворення акрилової кислоти в процесі окиснювальної конденсації сягає максимуму (76,6 – 73,8 %) при використанні каталізатора середній діаметр пор якого становить 9,7 – 12,6 нм. При подальшому збільшенні розміру пор селективність різко зменшується і становить всього 16,0 % при середньому діаметрі пор каталізатора 31,8 нм.

Показана протилежна залежність селективності утворення метилацетату від розміру пор, котрий при діаметрі пор каталізатора до 12,6 нм майже не утворюється, проте при середньому діаметрі пор 31,8 нм вона різко збільшується і становить 51,1 %. Стосовно селективностей утворення ацетону і метилакрилату, то при діаметрі пор каталізатора до 12,6 нм дані продукти утворюються в дуже малих кількостях, а при збільшенні розміру пор їх селективності зростають і досягають максимуму при середньому діаметрі пор 24,4 нм. Таким чином дисертантом встановлено, що гідротермальна обробка має значний вплив на фізико-хімічні та каталітичні властивості $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора.

У шостому розділі проведено визначення оптимальних умов здійснення процесу окислювальної конденсації та оптимізації проведення досліджень. Розроблена математична модель на основі планів другого порядку матриці центрального ортогонального композиційного планування (ОЦКП).

За допомогою отриманих рівнянь розраховано селективність утворення акрилатів в межах досліджуваного інтервалу температур та часу контакту.

Встановлено ефективну сумарну селективність утворення акрилатів, котра становить 81,5 % , сумарний вихід акрилатів – 35,0 %. Одержані за допомогою математичної моделі дані вказують на адекватність запропонованої математичної моделі, близькість до отриманих експериментальним даних та її придатності для технологічного розрахунку.

На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень створено основи технології одержання акрилової кислоти та метилакрилату і запропоновано принципову технологічну схему їх одержання з сумарним виходом до 81,5 % у випадку рециркуляції непрореагованих оцтової кислоти та метанолу, а також метилацетату, що утворюється в процесі.

Проведено техніко-економічні розрахунки витрат за сировиною по запропонованій технологічній схемі, котрі як зазначається будуть на 33,6 % нижчими порівняно з існуючим виробництвом акрилової кислоти (з пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну)

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. З дисертаційної роботи не зрозуміло, як впливає накопичення в системі води, котра утворюється в процесі окислювальної конденсації та присутня у формаліні, на енергоефективність запропонованої технології та процес альдольної конденсації.
2. В дисертаційній роботі не наведено даних про можливість регенерації каталізатора, і як результат технологічна схема не містить регенераційного блоку каталізатора.
3. З наведених у роботі даних не зрозуміло чи буде відбуватися полімеризація акрилової кислоти, бо за технологією передбачається що при потребі будуть використовувати інгібітор на виході з реактора поз.1.
4. У розділі 6 (підрозділ 6.2) зазначається, що в колону поз. 8 попередньо подають пентан для утворення азеотропної суміші з ацетоном, проте в таблиці 6.5 (стор.120) відсутні дані щодо властивостей даної азеотропної суміші.
5. При описанні технологічної схеми бажано було б надати інформацію щодо витрати повітря ($\text{м}^3/\text{с}$ або $\text{л}/\text{год.}$), котре подається у реактор поз. 1.
6. Чому лише носій КСКГ піддавали гідротермальній обробці, коли можна було також обробити носій КСС-3 та порівняти результати.
7. На стор. 73 дисертації зазначено, що вихід АК при збільшенні температури реакції до $380\text{ }^\circ\text{C}$ зростає для каталізатора K_{12} , тоді як з рис. 3.12 стор. 74 можна бачити, що вже при $350\text{ }^\circ\text{C}$ вихід АК починає знижуватись.
8. 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.

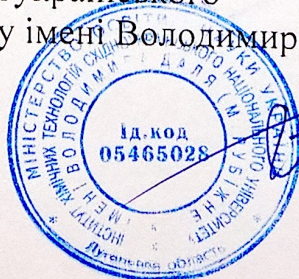
В цілому, представлена дисертаційна робота виконана на сучасному науковому рівні, характеризується логічністю організації експериментальних досліджень, чіткістю вирішення поставлених завдань, викладу результатів досліджень та висновків. Робота є важливою з точки зору розвитку сучасних технологій каталітичного синтезу акрилової кислоти. 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 “Основи технології виробництва акрилової кислоти за реакціями конденсації” є завершеною роботою за змістом, науковим результатом, обсягом і оформленням, відповідає вимогам ДАК МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор Кубіцька Ірина Іванівна 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. В. Даля, м. Рубіжне

Бушуєв А.С.

Підпис Бушуєва А. С. “Засвідчую”
Виконуючий обов’язки директора інституту
хімічних технологій Східноукраїнського
національного університету імені Володимира
Даля, м. Рубіжне
к.х.н., доцент



Андрєєв П. Ю.