

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Кубицької Ірини Іванівни

“Основи технології виробництва акрилової кислоти за реакціями конденсації”

поданої на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук
за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Актуальність теми.

Акрилова кислота є одним з важливих мономерів виробництва полімерних матеріалів, що обумовлює її світове виробництво на рівні декілька млн. тонн на рік. Світове багатотоннажне виробництво акрилової кислоти базується на реакції двостадійного каталітичного окиснення пропілену і в цьому процесі досягнуто високі показники по виходу цільового продукту. В той же час, в багатьох випадках існує потреба одержання цього продукту в достатньо невеликих кількостях, декілька тонн, чи декілька сотень кілограмів на рік. В результаті, актуальним стає, або закупівля продукту, або створення власного малотоннажного виробництва, яке базується на іншому процесі та використовує іншу сировину, особливо якщо вона є не нафтового походження. В цьому випадку, з економічної точки зору, другий шлях стає перспективним і тому дослідження в цьому напрямку ведуться в усьому світі. Одним із можливих процесів альтернативного одержання акрилової кислоти є реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом (краще, метанолом), однак, основна проблема пов'язана з відсутністю ефективних каталізаторів для їх реалізації. На превеликий жаль, незважаючи на потреби в цьому мономері, в Україні фактично відсутнє виробництво цього продукту, тому розвиток власного виробництва, яке базується на процесах його одержання з досить доступної сировини, яка існує в країні є перспективним напрямком дослідження.

З цієї точки зору, дисертаційна робота І.І.Кубицької, присвячена створенню ефективних каталізаторів подвійного призначення: для процесів альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, або сумісного окиснення метанолу та альдольної конденсації з одержанням акрилової кислоти та створення основ технології цих процесів є надзвичайно актуальним дослідженням, з наукової та практичної точок зору, в галузі каталізу, хімії органічних напівпродуктів та технології продуктів органічного синтезу.

Про актуальність роботи свідчить також її відповідність до основного напрямку держбюджетних наукових тем НУ «Львівська політехніка».

Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, сформульованих у дисертації.

Сформульовані в дисертації І.І.Кубицької наукові положення та висновки роботи науково обґрунтовані. Вони базуються на значному обсязі результатів власних експериментальних досліджень, які було проведено із застосуванням комплексу сучасних фізико-хімічних методів та аналізі стану світових досягнень в цій галузі, що наведені в науковій літературі. Публікація матеріалів роботи у

відомих фахових виданнях підтверджує обґрунтованість наукових положень та висновків дисертації.

Достовірність і новизна наукових результатів.

Достовірність результатів, одержаних І.І.Кубицькою, забезпечена використанням в роботі сучасних експериментальних методів дослідження, застосуванням методів статистичної обробки результатів та їх публікацією в провідних фахових виданнях.

Оригінальність одержаних даних, пов'язана з розробкою каталізаторів подвійного призначення, ефективних як в процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, так і сумісному процесі окиснення метанолу до формальдегіду з його наступною конденсацією з одержанням акрилової кислоти. Значну частину з представлених в дисертаційній роботі результатів одержано вперше, а найбільш суттєвими з них є наступні:

1. Вперше проведено систематичне дослідження каталізаторів подвійного призначення з їх використанням для окиснення метанолу та наступної конденсації одержаного продукту з оцтовою кислотою в одному реакторі з метою одержання високого виходу акрилової кислоти.
2. Вперше показано, що гідротермальна обробка промислового носія з наступним нанесенням на його поверхню каталітично активних оксидів металів дозволяє покращити показники процесу альдольної конденсації у порівнянні з каталізатором, в якому використовується не модифікований носій.
3. Встановлено, що сумісне введення в склад каталізатора оксидів вольфраму та ванадію дозволяє підвищити показники процесів у порівнянні зі зразками, які містять лише один з цих оксидів. Встановлено оптимальне співвідношення цих оксидів в складі каталізатора.
4. Показана вплив розміру пор каталізатора на селективності утворення акрилової кислоти в досліджуваних процесах.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Розроблено нові ефективні каталізатори для процесу газофазної альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою, які можуть бути успішно використані, також, як біфункціональні каталізатори в реакції сумісного окиснення метанолу та наступної альдольної конденсації.
2. Розроблено спосіб одержання каталізатора для сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату в реакції взаємодії метанолу та оцтової кислоти з високими показниками процесу, захищений патентом України.
3. Створено основи технології одержання акрилової кислоти та металакрилату і запропоновано принципову технологічну схему їх одержання.
4. Проведено випробування розроблених авторкою каталізаторів в промисловості та показана їх висока ефективність в досліджуваних процесах, що дозволило рекомендувати розроблені каталізатори до промислового впровадження.

Структура дисертації та основні одержані результати

Дисертація складається зі вступу, літературного огляду (розділ 1), опису

експериментальних методів дослідження та методів синтезу каталізаторів (розділ 2) і основного змісту роботи (розділи 3-6), висновків, списку використаних джерел (102 найменування) та 4 додатків. Матеріали основної частини дисертації викладено на 126 сторінках машинописного тексту. Вона містить 25 таблиць, 51 рисунок. Загальний обсяг дисертації – 158 стор.

Вступ за змістом і обсягом повністю відповідає існуючим вимогам до кандидатських дисертацій.

В першому розділі проведено критичний аналіз існуючих літературних даних, щодо методів одержання акрилової кислоти, каталізаторів для цих процесів. Показано перспективність використання процесів конденсації та необхідність розробки нових каталізаторів з підвищеними параметрами для їх практичного застосування. Це дозволило сформулювати мету, завдання дослідження та його напрямки і визначити фізико-хімічні методи дослідження, які було використано для одержання достовірних результатів та досягнення мети.

У другому розділі описано методи синтезу каталізаторів, методики проведення експериментів по визначенню каталітичних властивостей та фізико-хімічних характеристик синтезованих каталізаторів.

Третій розділ присвячено результатам дослідження каталізаторів для альдольної конденсації оцтової кислоти та формальдегіду, оптимізації їх складу та умов одержання. Показано, що одночасне введення в склад каталізатора оксидів ванадію та вольфраму дозволяє покращити каталітичні характеристики у порівнянні зі зразками, які містять один з цих оксидів. Встановлено оптимальне співвідношення цих оксидів. Показано, що попередня гідротермальна модифікація носія дозволяє одержати каталізатор з високими показниками стосовно виходу акрилової кислоти.

У четвертому розділі приведено дані досліджень по можливості використання розроблено каталізатора в якості каталізатора подвійного призначення в суміщених процесах окиснення метанолу та конденсації одержаного продукту з оцтовою кислотою. Встановлено, що розроблений каталізатор може виконувати роль біфункціонального, тобто підвищити як ефективність окиснення метанолу до формальдегіду, так і його наступної конденсації з оцтовою кислотою. Проведено дослідження впливу часу контакту та температури реакції на загальні показники реакції та визначені оптимальні параметри проведення процесу.

П'ятий розділ наведені результати дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих каталізаторів та їх впливу на каталітичні властивості зразків. Показано залежність каталітичних параметрів від поруватої структури каталізаторів та кислотних властивостей їх поверхні, що дозволило оптимізувати склади каталізаторів.

Шостий розділ присвячено розробленню принципової технологічної схеми суміщеного процесу окиснення метанолу та конденсації проміжного продукту з оцтовою кислотою на розробленому авторкою каталізаторі. Впровадження цієї технологічної схеми дозволить реалізувати ефективний альтернативний процес одержання акрилової кислоти на основі не нафтової сировини.

Зауваження та загальна оцінка роботи

1. Текст дисертаційної роботи І.І.Кубицької містить деякі помилки та невдалі вирази. Наприклад, «...загальна кількість кислотних центрів ...становить 2,37 ммоль/г нижче, ніж...» (стор. 41), «Модифікація власне скелету (?) каталізатора $\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ полягала в гідротермальній обробці силікагелю...» (стор. 45), «Для здійснення досліджуваного процесу...» (стор. 46), «...конденсації...» (стор. 47), «...збільшити конверсію вихідних реагентів порівняно без використання ванадію, га якому...» (стор. 63). Посилання [65] та [66] не містять назви журналу та його тому. В роботі вживається означення «каталізатор на основі індивідуальних оксидів перехідних металів» (наприклад, стор. 3, 79 та ін., та автореферат) замість «каталізатор, який містить один з цих оксидів», бо в складі всіх наведених каталізаторів оксиди представлені як індивідуальні.
2. Фразу «Вплив вмісту промотора з атомним співвідношенням W:V на вихід АК» (стор. 66) неможливо зрозуміти. Про який промотор йде мова?
3. Співставлення даних по селективності утворення АК + МА та виходу цих речовин представлені на рис. 4.11 та 4.2 показує, що ГТО зразка негативно впливає на його показники в процесі окиснювальної конденсації. Так, на K_{10} (рис. 4.2) вони вищі, ніж на K_{16} (рис. 4.11).
4. Дані на рис. 4.14 щодо сумарної селективності по АК та МА (крива 1, та текст – «88 %») абсолютно не співпадають з даними по селективності на рис. 4.12, з яких видно, що в цих умовах селективність по АК десь на рівні 42 %, а по МА – 3-4 %, тобто сумарна селективність не перевищує 46 %.
5. Загальне зауваження до Розділу 5 «Дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів». На превеликий жаль, в цьому розділі відсутні дані рентгенофазового аналізу зразків, які б показали зміни хімічного складу при введенні оксиду ванадію і могли б показати, з утворенням яких нових фаз пов'язані зміни каталітичних параметрів.
6. В роботі відсутні дані по дослідженню ГТО масивного та нанесеного на SiO_2 зразків каталізаторів після їх приготування, яке б дозволило дещо прояснити вплив ГТО, а посилання на можливу розчинність оксидів при ГТО – не дуже обґрунтоване.
7. До речі, температури проведення двостадійного процесу одержання акрилової кислоти з пропілену нижче на 50 °С, ніж в досліджених авторкою процесах, що погіршує їх економічну рентабельність.

Відмічені недоліки не знижують наукової та практичної цінності проведеного І.І.Кубицькою комплексного дослідження процесів синтезу акрилової кислоти за реакціями конденсації, створення ефективних каталізаторів для їх реалізації, визначення їх фізико-хімічних властивостей та її дисертаційної роботи.

Характеризуючи роботу в цілому, слід відмітити, що дисертація оформлена у відповідності до діючих вимог ДАК МОН України до кандидатських дисертацій. Основні наукові положення і висновки дисертаційної роботи

відображені у 23 публікаціях, серед яких 8 статей у фахових виданнях (4 з них входять до міжнародних наукометричних баз даних) та 1 патент України. Опубліковані наукові праці повністю викладають матеріали дисертації, їх кількість, обсяг та рівень видання відповідають вимогам ДАК МОН України.

Автореферат та публікації за матеріалами роботи відповідають змісту дисертаційної роботи і розкривають основні її положення.

Таким чином, за сукупністю ознак, зокрема, актуальності, рівнем, об'ємом виконаних досліджень, науковій та практичній цінності одержаних та узагальнених результатів, які вносять суттєвий вклад в створення нових альтернативних технологій продуктів органічного синтезу є всі підстави вважати, що робота **“Основи технології виробництва акрилової кислоти за реакціями конденсації”** повністю відповідає п.п. 9,11 до кандидатських дисертацій, переданим «Порядком присудження наукових ступенів», затвердженим постановою КМ України № 567 від 24 липня 2013 р., а її автор Кубіцька І.І. заслуговує на присудження наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Офіційний опонент

член-кореспондент НАН України,

доктор хімічних наук, професор

завідувач відділу окислювальних

гетерогенно-каталітичних процесів

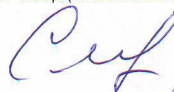
Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України  В.О.Зажигалов

Підпис член-кореспондента НАН України, доктора хім. наук, проф., зав. відділом Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України В.О.Зажигалова засвідчую.

Вчений секретар Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України

кандидат хімічних наук

20/03/2019



С.І.Мелешевич

