

67-72-51/1
14.09.2020

ВІДГУК

офіційного опонента про дисертаційну роботу *Небесного Романа Володимировича* «**Наукові основи і технологія каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот і естерів**», подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Акрилова кислота, інші ненасичені кислоти та їх естери є цінною сировиною у хімічній промисловості. Вони широко використовуються для одержання полімерів, композиційних матеріалів, органічного скла, інших пластиків, штучного текстилю, поверхнево-активних речовин, лакофарбової продукції, виробів медичного призначення, зокрема контактних лінз, протезів тощо. Через це попит на акрилатні мономери є традиційно високим і продовжує зростати. Сучасні нафтохімічні виробництва, в загальному їх обсязі, переважно базуються на технологіях крекінгу вуглеводневої сировини з одержанням цільових продуктів, у тому числі пропілену, який, зокрема, може бути використаний для синтезу акрилатних мономерів, у тому числі акрилової кислоти шляхом його окиснення через акролеїн. Однак в останні роки все більшого значення набувають способи одержання органічних напівпродуктів з альтернативної сировини, зокрема метанолу, інших спиртів, насичених карбонових кислот тощо. У зв'язку із цим, безумовно, **актуальною** є дисертаційна робота *Р.В. Небесного*, яка присвячена розробленню наукових основ і технології процесів одержання ненасичених карбонових кислот і їх естерів за реакціями конденсації та окислення з використанням метанолу, оцтової кислоти тощо, а також каталізаторів різної природи. Високий ступінь актуальності дисертаційної роботи, виконаної *Р.В. Небесним*, підтверджується тим, що вона відповідає пріоритетним напрямам розвитку науки і техніки на період до 2020 року, які визначені Законом України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» (В редакції Закону № 2623-III від 16.01.2016 р., підстава 848-VIII), а саме напрямам: 1) фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави; 6) нові речовини і матеріали.

При досягненні мети роботи вирішувалась низка важливих наукових задач. Вони включали: розроблення каталізаторів газофазного синтезу акрилової та метакрилової кислот конденсацією формальдегіду з оцтовою та пропіоновою кислотами, відповідно, встановлення впливу різних видів обробки носіїв та активних мас контактів на їх фізико-хімічні та каталітичні властивості, оптимальних умов реалізації каталітичного синтезу ненасичених сполук; з'ясування закономірностей перебігу процесів окислювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту та метилакрилат; встановлення взаємозв'язку між властивостями гетерогенних каталізаторів, зокрема поверхневою кислотністю, пористістю, та їх ефективністю в досліджених процесах синтезу ненасичених карбонових кислот та естерів; розроблення ефективних низькотемпературних

каталітичних процесів рідинно-фазного синтезу ненасичених карбонових кислот окисненням пероксидом водню відповідних ненасичених альдегідів за участю мікрогелевих селенвмісних каталізаторів; встановлення характеру впливу технологічних параметрів - температури, тривалості реакції, природи, співвідношення компонентів каталізаторів та каталітичних систем тощо на конверсію субстратів та вихід органічних продуктів реакцій; розроблення принципів технологічних схем одержання акрилової кислоти за реакціями конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою, окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою та окиснення акролеїну пероксидом водню тощо.

Ознайомлення з дисертацією *Р.В. Небесного* дає підстави стверджувати, що автор досяг поставленої мети. В ході ретельних експериментальних досліджень ним одержано низку **нових** результатів, які мають важливе **наукове і практичне значення**, зокрема:

- запропоновано оптимальний склад каталізаторів на основі оксидів бору, фосфору вольфраму та ванадію, нанесених на силікагель, а також дієві способи модифікування їх поруватої структури, що дає можливість за участю цих контактів одержувати з високим виходом акрилову кислоту конденсацією формальдегіду з оцтовою кислотою;

- встановлено залежність селективності утворення цільових продуктів за участю складно-оксидних каталізаторів від середнього розміру їх пор, що дозволяє шляхом гідротермальної обробки носія впливати на напрям перебігу процесу та регулювати співвідношення цільових продуктів;

- показано, що розроблений складно-оксидний каталізатор з оптимізованою поруватою структурою може бути використаний і для сумісного одержання акрилової і метакрилової кислот та їх естерів за реакціями окислювальної конденсації метанолу з оцтовою та пропіоновою кислотами;

- розроблено принципово нові ефективні мікрогелеві селенвмісні каталізатори, які проявляють високу селективність в процесах окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню завдяки тому, що реакція може перебігати не тільки на зовнішній поверхні каталізатора, але і в його об'ємі;

- запропоновано принципові технологічні схеми: а) одержання акрилової кислоти за реакціями конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою; б) окислювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою; в) окиснення акролеїну пероксидом водню;

- здійснено дослідно-промислову апробацію запропонованих в роботі каталізаторів синтезу акрилової кислоти та метилакрилату з одержанням дослідних партій продуктів тощо.

Дуже важливо, що новизна і пріоритет однієї з розробок за матеріалами дисертації *Р.В. Небесного*, а саме спосіб одержання каталізатора синтезу акрилової кислоти та метилакрилату, захищено патентом України на винахід.

При ознайомленні з дисертаційною роботою *Р.В. Небесного* виникли такі запитання та зауваження.

1. Видається, що в огляді літератури (розділ 1.2.2) занадто багато уваги приділено

питанню одержання акрилової кислоти з гліцерину, оскільки цей процес не є предметом дослідження у даній дисертаційній роботі. Видається також недоцільним посилання в огляді літератури на роботу [132], яка входить до списку праць, опублікованих за темою дисертації.

2. При дослідженні реакцій конденсації оцтової кислоти з формальдегідом активність каталізаторів характеризується величинами конверсії лише одного реагенту – оцтової кислоти. Варто було, хоча б у тестових експериментах, переконатись, що інший реагент – формальдегід не витрачається у якихось побічних реакціях.

3. Ні у методичній частині, ні у жодній з таблиць у тексті дисертації не вказані довірчі границі визначення низки параметрів. Зокрема, виникають сумніви, що величину питомої поверхні каталізаторів авторові вдалось визначити з точністю до десятих (с. 4, табл. 3.5-3.7, 3.21, чи навіть сотих одиниць $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 3.15), а кислотність – з точністю до тисячних одиниць $\text{ммоль}/\text{г}$ та $\text{ммоль}/\text{м}^2$ (табл. 3.19), тим більше, що останні величини, як сказано у методичній частині (с. 104-105), «...розраховувались на основі відносних площ з використанням деконвуляції піків».

4. У методичній частині сказано, що «...кількість десорбованого аміаку...безперервно визначали титруванням розчином соляної кислоти...» (с. 105). Варто було детальніше описати, як це практично робилось. Автор не пояснює, чому на кривих NH_3 -TPD (табл. 3.34, 3.35), побудованих на основі сигналу катарометра та титрування розчином HCl , не співпадає положення низькотемпературного максимуму, а також появу максимуму при $544\text{ }^\circ\text{C}$ на кривій титрування і його відсутність на кривій сигналу катарометра.

5. При дослідженні кислотних властивостей твердотільних каталізаторів, у т.ч. нанесених, автор констатує наявність на їх поверхні кислотних центрів різної сили, однак не наводить даних про природу цих центрів. У декількох місцях у тексті дисертації, наприклад на с. 145, 153, 200, 304, зазначається, що на властивості одержаних каталізаторів значний вплив справляє баланс кислотних і основних властивостей їх поверхні, однак основні властивості в роботі не досліджувались зовсім. Хоч, зважаючи на природу реагентів і продуктів реакції (оцтова, акрилова, метакрилова, пропіонова кислоти), охарактеризування основних властивостей каталізаторів і з'ясування їх впливу на перебіг процесів видається важливим.

6. При обговоренні ІЧ спектрів, представлених, наприклад, на рис. 3.38, 3.60, у тексті дисертації автор наводить лише положення смуг поглинання у спектрах різних зразків, однак, як правило, не вказує коливанням яких зв'язків ці смуги відповідають, що утруднює сприйняття матеріалу.

7. У тексті дисертації, при обговоренні одержаних результатів, дуже часто дається лише констатація експериментальних фактів – без пояснення причин, які обумовлюють виявлені залежності. Наприклад, автор не пояснює:

- чому при збільшенні температури мікрохвильової обробки каталізатора зменшується селективність утворення акрилової кислоти (рис. 3.15);

- чому зростає питома поверхня відпрацьованого каталізатора порівняно із свіжим

(табл. 3.10);

- чому масивний каталізатор K_{32} характеризується значно меншою селективністю, ніж нанесений K_{24} (табл. 3.14);

- чому МХО $Ti-PO_4$ -каталізатора на повітрі призводить до зменшення, а у присутності H_2O – до збільшення питомої поверхні (табл. 3.17);

- чому селективність утворення АК за участю каталізатора K_{42} дуже сильно залежить від температури реакції (рис. 3.56);

- чому ефективність селенвмісних каталізаторів БСК, ФС і ДФДС зростає на початку реакції (рис. 5.5-5.7);

- які побічні продукти утворюються при окисненні акролеїну в діоксані, зважаючи на те, що селективність за АК менша 100 %, тощо.

8. Хоч дисертація добре написана, легко читається, однак у її тексті зустрічаються недоробки редакційного характеру, у тому числі:

- невдалі терміни і вирази: «механізм...протікає» (с. 42), «мікрогелі...привертають увагу...через... чутливість до подразників...» (с. 72), «додавали при перемішуванні магнітною мішалкою» (с. 94), «Його (залишок) очищали хроматографічним методом шляхом промивання...» (с. 95), «кварцові ваги» (с. 104) замість «кварцові терези», «Важелем впливу на активність і селективність є контроль...кислотних властивостей» (с. 107), «ізотерма...значно вища» (с. 152) тощо;

- видається помилковим віднесення МХО до гідротермальних методів обробки (розділ 3.6).

Наведені зауваження та запитання не впливають на загальне позитивне враження від роботи.

Висновки дисертації добре **обґрунтовані**, вони логічно випливають із обговорення отриманих результатів. **Достовірність** одержаних даних, сформульованих висновків та інших положень дисертації надійно забезпечена тим, що вони ґрунтуються на кваліфікованому використанні низки фізичних, хімічних та фізико-хімічних методів досліджень та на аналізі одержаних результатів із залученням сучасних літературних даних.

Оцінюючи роботу **Р.В. Небесного** в цілому, треба зазначити її достатньо **високий науковий рівень та важливе практичне значення**, що, зокрема, підтверджено випуском дослідних партій акрилової кислоти та метилакрилату в умовах промислового виробництва. Встановлені при виконанні роботи основні закономірності каталітичних процесів синтезу ненасичених карбонових кислот і їх естерів за реакціями конденсації та окиснення з використанням складних оксидних каталізаторів, а також селенвмісних мікрогелевих каталітичних систем, **забезпечують розв'язання значної прикладної проблеми – створення технології одержання важливих хімічних продуктів - акрилової кислоти, метилакрилату та інших акрилових мономерів.**

Основні результати дисертації достатньо повно викладені в **1** монографії, **23** наукових статтях, з яких **11** опубліковані у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародний науко метричних баз, **10** - у наукових фахових виданнях України, **2** – у

наукових періодичних виданнях інших держав, а також матеріалах і тезах **8** доповідей на міжнародних наукових конференціях та **1** патенті України на винахід. Публікації за матеріалами дисертації та автореферат адекватно і повно відображають її основний зміст.

На підставі викладеного вважаю, що за актуальністю обраної теми, науковою новизною, практичною цінністю, високим рівнем достовірності отриманих результатів, обґрунтованістю наукових положень і висновків дисертаційна робота **Р.В. Небесного «Наукові основи і технологія каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот і естерів»** 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 заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Завідувач відділу фотохімії
Інституту фізичної хімії ім.
Л.В.Писаржевського України,
член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор

01.09.20

С.Я. Кучмій

Підпис С.Я. Кучмія засвідчую.
Учений секретар Інституту,
кандидат хімічних наук



Л.Ю. Долгіх