

ВІДГУК

офіційного опонента про дисертаційну роботу *Івасіва Володимира Васильовича* «**Теоретичні основи технологій гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів**», подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Акрилатні мономери, зокрема метилакрилат, метилметакрилат, акрилова та метакрилова кислота, займають важливе місце в промисловому органічному синтезі, оскільки вони знаходять дуже широке застосування для виробництва акрилатних полімерів та композиційних матеріалів різного функціонального призначення, у тому числі для техніки (абсорбенти, синтетичні волокна, клеї, захисні покриття, замітники скла тощо), медицини (компоненти лікарських засобів, контактні лінзи, серцеві клапани, зубні протези, кістковий цемент тощо), косметології тощо. Завдяки цьому попит на ринку акрилатних мономерів є дуже високим і зберігає сталу динаміку росту. Сучасні промислові виробництва акрилатних мономерів базуються на декількох технологіях з використанням як сировини продуктів переробки нафти, зокрема на ацетонціангідриновому методі та процесах окиснення алкенів, які мають суттєві недоліки. Тому протягом уже досить тривалого часу ведуться пошуки альтернативних способів одержання цих цінних продуктів, зокрема шляхом конденсації карбонільних сполук, що має ряд переваг порівняно з існуючими технологіями. У зв'язку із цим, безумовно, **актуальною** є дисертаційна робота *В.В. Івасіва*, яка присвячена розробленню наукових основ і технології одержання акрилатних мономерів гетерогенно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі з використанням доступнішої сировини і ефективних каталізаторів.

Високий ступінь актуальності дисертаційної роботи, виконаної *В.В. Івасівим*, підтверджується тим, що вона, на мій погляд, відповідає пріоритетним напрямкам розвитку науки і техніки на період до 2021 р., які визначені Законом України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» (В редакції Закону N 2623-III від 11.07.2001 р., із змінами, внесеними згідно з Законом № 1162-IX від 29.01.2021 р.), 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 для процесів конденсації у газовій фазі насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом; встановлення закономірностей одержання

акрилатних мономерів гетерогенно-каталітичною конденсацією насичених карбонових кислот і їх естерів з формальдегідом та суміщеною газозфазною конденсацією насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом; з'ясування взаємозв'язку між фізико-хімічними характеристиками поверхні каталізаторів та їх каталітичними властивостями в реакціях газозфазної конденсації насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом; відпрацювання кінетичних моделей цих реакцій; оптимізацію процесу та розроблення технологічних схем виробництва акрилатних мономерів гетерогенно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі; проведення порівняльного аналізу розроблених каталізаторів та технологій виробництва акрилатних мономерів і формулювання рекомендації щодо вибору оптимального способу виробництва акрилатних мономерів тощо.

Ознайомлення з дисертацією *В.В. Івасіва* 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**.

1. Запропоновано оптимальний склад нанесених на силікагель каталізаторів на основі оксидів бору та фосфору, промотованих індивідуальними оксидами вольфраму та цирконію або їх сумішшю, що дозволяє реалізувати за їх участю конденсацію насичених кислот та їх естерів формальдегідом з достатньо високими виходами та селективністю за цільовими продуктами.

2. Встановлено, що одержані каталізатори можуть бути використані для проведення реакції конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом спільно з естерифікацією метанолом, що дозволяє зменшити ефективність небажаного гідролізу метилпропіонату та значно підвищити вихід метилметакрилату в продуктах реакції.

3. Обґрунтовано вплив поверхневої кислотності каталізаторів на їх функціональні властивості в процесах газозфазної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом, показано, що утворення основних продуктів – метилметакрилату та метакрилової кислоти перебігає на слабких кислотних центрах, а побічні реакції – гідроліз метилпропіонату та утворення діетилкетону – на сильних кислотних центрах.

4. Встановлено кінетичні характеристики перебігу ряду гетерогенно-каталітичних процесів конденсації з формальдегідом: пропіонової кислоти; метилпропіонату; метилпропіонату і пропіонової кислоти в присутності метанолу за участю бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю, а саме залежності швидкостей реакцій від концентрацій реагентів та води, порядки реакцій та енергії активації.

5. Запропоновано схеми механізмів перебігу цих реакцій, а також їх кінетичні моделі, які адекватно описують досліджені процеси одержання акрилатних мономерів шляхом конденсації карбонільних сполук з формальдегідом в присутності розроблених каталізаторів.

6. Оптимізовано ряд процесів та запропоновано технологічні схеми виробництва метилметакрилату та метакрилової кислоти гетерогенно-каталітичною газофазною конденсацією карбонільних сполук з формальдегідом.

7. Основним, що визначає практичну цінність отриманих результатів, є те, що ряд розроблених каталізаторів успішно пройшли практичну апробацію на виробництві і це підтверджено відповідними актами. Дуже важливо, що новизна і пріоритет розробок за матеріалами дисертації **В.В. Івасіва**, а саме способи одержання каталізаторів газофазних процесів конденсації карбонільних сполук і насичених кислот з формальдегідом та синтезу акрилатних мономерів, захищено 3 патентами України.

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

1. У методичній частині варто було детальніше зупинитись на приготуванні каталізаторів, зокрема з використанням промоторів основного типу. Викликають сумніви, що елементи лужних металів знаходяться у складі каталізаторів у вигляді оксидів (рис. 4.8). Не наведено характеристики низки хімічних реактивів, що використовувались для приготування промотованих каталізаторів. В цьому ж розділі зазначається (с.79), що для дослідження кінетичних параметрів процесу формування активної фази каталізаторів використовувались дані диференційно-термічного аналізу, однак в подальшому, при дослідженні каталізаторів, природу їх активної фази в роботі не встановлено. Для цього варто було провести дослідження каталізаторів, наприклад, методом рентгено-фазового аналізу. Результати дериватографічних досліджень каталізаторів K_{13} - K_{16} , представлені на рис. 3.32, не зовсім зрозумілі, адже на кінцевому етапі приготування каталізаторів вони прожарювались при 673 К протягом 6 год, тому ендоефекти при нижчих температурах не повинні б спостерігатись.

2. Ні у методичній частині, ні у жодній з таблиць у тексті дисертації не вказані довірчі границі визначення низки параметрів. Зокрема, виникають сумніви, що на підставі даних традиційного каталітичного експерименту можна було з такою великою точністю (до четвертої значущої цифри після коми) визначити стаціонарні концентрації реагентів, продуктів та швидкості процесів, наведені у таблицях в додатку А.

3. При дослідженні кислотних властивостей каталізаторів автор констатує наявність на їх поверхні кислотних центрів різної сили, однак не наводить даних про природу цих

центрів. На с. 120 зазначається, що на промотованих оксидом цинку каталізаторах $K_1 - K_4$ процес конденсації може відбуватись як на кислотних, так і на основних активних центрах. Однак основні центри можуть бути присутні і на каталізаторах з іншими промоторами, водночас величини поверхневої основності каталізаторів визначені лише в залежності від вмісту оксиду цинку (рис. 3.30).

4. При обговоренні впливу пористості каталізаторів, промотованих цирконієм, на сумарну селективність утворення ММА і МАК (с. 163) автор вказує на існування кореляції між селективністю та часткою пор розміром 3,6 – 6 нм (рис. 4.20). Чому наявність у каталізаторах пор саме такого розміру обумовлює вищу селективність? Крім того, величина розміру пор, що змінюється при варіюванні вмісту промотора, не є незалежним параметром. Так, екстремум у цьому ж діапазоні концентрацій промотора спостерігається і у випадку залежності енергії активації десорбції амоніаку, що характеризує силу кислотних центрів (рис. 4.20). Можуть змінюватись й інші характеристики каталізаторів.

5. У розділі 6 при встановленні кінетичних закономірностей гетерогенно-каталітичних процесів одержання акрилатних мономерів на декількох каталізаторах автор на підставі визначених порядків реакцій за ФА робить висновок, що цей реагент блокує активні центри каталізатора і тим зменшує їх ефективну концентрацію. Водночас, за адсорбційними даними (табл. 3.12), величини енергій активації десорбції ФА на ряді каталізаторів є меншими, ніж енергії активації десорбції ПК, тобто ФА сорбується слабше і не повинен би складати значну конкуренцію молекулам ПК за центри адсорбції.

6. У цьому ж розділі при розробленні кінетичних моделей процесів одержання акрилатних мономерів на декількох каталізаторах автор скористався методом стаціонарних концентрацій. Видається, що у випадку досліджених систем правомірність використання цього наближення треба було належно обґрунтувати, оскільки добре відомо, що метод стаціонарних концентрацій використовують тоді, коли механізм реакції передбачає участь нестійких проміжних сполук, наприклад реакційноздатних радикалів, швидкість утворення яких набагато менша, ніж їх зникнення. У дисертації ж, зокрема у наведеній кінетичній схемі конденсації ПК з ФА, що містить ряд оборотно-рівноважних стадій (с. 206), проміжні адсорбційні комплекси навряд чи можна назвати нестійкими сполуками. Так, як засвідчують результати адсорбційних досліджень, величини енергій активації десорбції ПК на ряді каталізаторів (табл. 3.12) достатньо великі, отже поверхневі адсорбційні комплекси за участю ПК є стійкими. Мабуть, достатньо стійкими є і адсорбційні комплекси за участю ГМПрК та ГМПК.

7. Виникли й інші запитання при ознайомленні з роботою: чому залежності сили

кислотних центрів поверхні каталізаторів від вмісту промоторів мають мінімуми (рис. 3.31, 4.20); чому при дослідженні адсорбції ПК та ФА адсорбцію ПК проводили при 428 К, а ФА при 373 К (табл. 3.12); чому при збільшенні вмісту одних промоторів у складі каталізаторів величина питомої поверхні збільшується, а інших – зменшується (табл. 4.13) тощо.

8. Хоч текст дисертації в основному добре оформлений, однак автору не вдалося уникнути низки недоробок:

а) на деяких ілюстраціях результати дублюються, наприклад щодо впливу складу різних каталізаторів на конверсію, селективність та вихід продуктів при часі контакту 12 с, які представлені у підрозділі 3.1 на відповідних рисунках та у таблицях 3.5-3.8, 3-10 тощо.

б) зустрічаються помилкові: зображення формули МАК (с. 35), віднесення цинку до лужних чи лужноземельних металів (с. 82); позначення рис. 3.11, замість 3.16; посилання на рис. 4.1, замість рис. 3.28, на рис. 3.2, 3.6, 3.7 (с. 118), на табл. 4.6, в якій дані щодо виходу продуктів не представлені (с. 145); позначення каталізаторів у табл. 4.8, на рис. 4.12, 4.19;

в) використано: неоднакові символи для позначення виходу продуктів: «S» (рис. 3.3, 3.6, 3.9), «Y» (рис. 3.23, 3.27), «B» (рис. 3.14, 3.18, 3.19, 3.24, табл. 3.5-3.8, 3.10 тощо); невдалий вираз - «приймає участь», замість бере участь (с. 202);

г) трапляються повтори у списку використаних джерел, наприклад позиції [120] і [127], друкарські помилки тощо.

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 в цілому велику за обсягом експериментального матеріалу дисертаційну роботу **В.В. Івасіва**, треба зазначити її достатньо **високий науковий рівень** та **важливе практичне значення**, що, зокрема, підтверджено дослідно-промисловими випробуваннями на ТОВ «Карпатнафтохім» низки розроблених каталітичних систем в процесах одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти. Встановлені при виконанні роботи основні закономірності гетерогенно-каталітичних газофазних процесів конденсації карбонільних сполук формальдегідом за участю низки високоефективних каталізаторів, на мій погляд, **забезпечують розв'язання значної науково-технічної проблеми – створення технологій одержання важливих хімічних продуктів – метилакрилату, метилметакрилату, акрилової та метакрилової кислот.**

Основні результати дисертації достатньо повно викладені в 21 науковій статті, з яких 10 опубліковані у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз, 11 - у наукових фахових виданнях України, 2 – у наукових періодичних виданнях інших держав, а також матеріалах і тезах 16 доповідей на наукових конференціях різного рівня та 3 патентах 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 **В.В. Івасіва «Теоретичні основи технологій гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів»** 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 та Наказу МОН України № 1220 від 23.09.2020 р.), 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

23.04.21

С.Я. Кучмії

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



Л.Ю. Долгіх