

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Івасіва Володимира Васильовича** «ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОГО ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ», представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Актуальність теми дисертації.

Розроблення високоефективних каталітичних систем є одним із найважливіших напрямків покращення техніко-економічних показників виробництва. Незважаючи на значну кількість наукових праць, присвячених каталітичним процесам синтезу ненасичених карбонових кислот, проблема створення каталізаторів, що володіють високою активністю та селективністю в процесах синтезу акрилатних мономерів за реакціями конденсації, залишається актуальною.

Основною перешкодою на шляху до промислової реалізації двостадійного виробництва MMA і МАК з етилену є недостатня ефективність існуючих каталізаторів конденсації МП і ПК з ФА.

Тому створення активних і селективних каталізаторів конденсації насичених карбонових кислот та їх естерів з формальдегідом і розроблення наукових основ технології даного процесу є актуальним науково-технічним завданням, чому і присвячена дисертація Івасіва Володимира Васильовича.

Метою роботи є розроблення наукових основ і технології гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі.

Тема 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».

Основні результати дисертаційної роботи.

Автором розроблено активні та високоселективні каталізатори газофазної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в метакрилову кислоту на основі суміші оксидів бору та фосфору, промотовані оксидом вольфраму. Встановлено, що розроблений каталізатор також є ефективним у процесі газофазної конденсації оцтової кислоти і формальдегіду, що дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом 50,6 % при селективності її утворення 88,8 %.

Автором запропоновано високоефективні каталітичні системи сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти методом конденсації метилпропіонату з формальдегідом на основі оксидів бору та фосфору, промотовані оксидом цирконію. Встановлено високу ефективність розробленого каталізатора також у процесі сумісного одержання метилакрилату і акрилової кислоти конденсацією метилацетату і формальдегіду в газовій фазі з максимальним сумарним виходом акрилатів 72,2 % за один прохід.

Були розроблені високоселективні В–Р–Zr–W–Ox/SiO₂ каталізатори, промотовані сумішшю оксидів вольфраму та цирконію, для процесу одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти сумісною конденсацією пропіонової кислоти та метилпропіонату з формальдегідом. Встановлено оптимальні умови процесу – температура 613° K та час контакту 11,2 с, за яких одержано сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти 47,5 % при сумарній селективності їх утворення 96,3 %, що на 2,2 % вище порівняно з процесом без використання метанолу.

Додатково в роботі було розроблено В–Р–Bi–Ox/SiO₂ каталізатор, що при температурі 593° K та часі контакту 12 с забезпечує селективність 100 % за метакрилатами, що є перспективним з точки зору створення безвідходного виробництва. Встановлено ефективність розробленого В–Р–Zr–W–Ox/SiO₂ каталізатора в процесі суміщеної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у газовій фазі з одержанням метилметакрилату і метакрилової кислоти. Встановлено, що активність каталізаторів зростає зі збільшенням їх поверхневої кислотності, а селективність утворення акрилатів знижується зі збільшенням сили кислотних активних центрів. Встановлено кінетичні параметри і температурні межі утворення активної фази розроблених каталізаторів, та час, що необхідний для прожарювання каталізаторів у процесі їх приготування.

В роботі було встановлено залежності швидкостей досліджуваних реакцій від концентрацій реагентів та розраховано умовні порядки реакцій за реагентами для процесів конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом, конденсації метилпропіонату з формальдегідом та суміщеного процесу конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю.

Запропоновано принципові технологічні схеми вказаних процесів. Здійснено порівняння розроблених методів з промисловим методом одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти та підтверджено їх

економічну ефективність. Промислове впровадження розроблених методів дозволить виключити низькоселективну стадію окиснення метакролеїну до метакрилової кислоти, зменшити загальну кількість стадій, підвищити селективність утворення цільових продуктів на ~20 % та знизити витрати на сировину на 10 – 18 %.

Автором була показана ефективність створених технологій одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату за реакціями конденсації та стабільність ефективної роботи розроблених каталізаторів підтверджено результатами дослідно-промислових випробувань розроблених бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність.

Під час проведення наукових досліджень автором використані сучасні експериментальні методи, у тому числі метод встановлення каталітичних властивостей каталізаторів з хроматографічним аналізом продуктів реакції; диференціальний метод дослідження кінетичних закономірностей; термогравіметричний метод аналізу фазового складу розроблених каталізаторів; імпульсна хроматографічна адсорбція та температурно-програмована десорбція для дослідження адсорбційних властивостей поверхні розроблених каталізаторів; метод теплової десорбції аргону і азоту для визначення питомої поверхні, пористості та розподілу пор каталізатора за розміром.

Сформульовані в дисертації наукові положення, висновки і рекомендації підтверджуються отриманими експериментальними даними, узгоджуються з існуючими теоретичними положеннями і є достовірними. Висновки по роботі мають конкретний характер і дозволяють виявити всі основні наукові досягнення автора.

Новизна отриманих результатів, висновків і рекомендацій та їх практичне значення.

У результаті проведеної роботи автором отримані нові, науково обґрунтовані дані щодо встановлення закономірності процесу і селективності утворення цільових продуктів промоторами для конденсації насичених карбонових кислот та їх естерів з формальдегідом є оксид вольфраму, оксид цирконію та їх суміш.

Вперше встановлено, що в присутності каталізаторів кислотного типу відбувається небажаний гідроліз метилпропіонату до пропіонової кислоти та метанолу. Встановлено, що додавання пропіонової кислоти у реакційну

суміш гальмує гідроліз метилпропіонату та підвищує селективність утворення цільових продуктів. Встановлено, що суміщення реакції конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом з естерифікацією метанолом підвищує частку метилметакрилату в продуктах в 1,5 рази.

Здійснене дослідження показало кінетичні параметри і температурні межі утворення активної фази розроблених каталізаторів, та час, що необхідний для прожарювання каталізаторів у процесі їх приготування. А також встановлено залежності швидкостей реакцій від концентрацій реагентів для процесів конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом, конденсації метилпропіонату з формальдегідом та суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю. Експериментально підтверджено, що створені кінетичні моделі добре (з коефіцієнтом кореляції більше 0,95) описують досліджені процеси одержання акрилатних мономерів методами конденсації карбонільних сполук з формальдегідом в присутності розроблених каталізаторів.

Практична апробація сучасних методів отримання, обробки та інтерпретації наукових даних підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Наявні в опонента зауваження зводяться до наступного:

1. В роботі в розділі №3(с.125 дис.) зроблено передбачення, що при програмованому нагріванні каталізаторів В–Р–W–Ox/SiO₂ спостерігався екзотермічний пік у межах 843 – 928° К, який не супроводжується втратою маси і може відповідати процесу утворення кристалічної структури, але ніде не підтверджено цієї гіпотези.
2. Виходячи з графіків залежностей конверсії, селективності та виходу продуктів від типу носія і промотора та його вмісту та інших даних приведених в розділах №3,4,5 дисертації не наведено дані прогнозування хімічної будови кислотних поверхнево активних центрів каталізаторів та їх модифікації активною фазою, яка може проходити як фізичним так і хімічним шляхом взаємодії між ними.
3. В розділі 5.3 Дослідження процесу конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу (с. 188) не пояснено хімічний вплив додавання метанолу на активність каталізаторів, в залежності від концентрації кислотних активних центрів.

4. В дисертаційній роботі на ст. 219 приведена кінетична модель, де в реакція 2,5,6, як побічний продукт утворюється вода. Але тут же на ст.218 вказано, що для спрощення кінетичної моделі досліджуваного процесу впливом концентрацій води і метанолу та зворотністю стадій дегідратації і гідролізу можна знехтувати.

5. В дисертаційній роботі не наведено дані про вплив будови поверхні використаних носіїв та каталізаторів на каталітичні властивості самих каталізаторів, а також те, яким чином взаємодіє активна фаза з носієм у каталізаторі: чи це хімічна взаємодія, чи відбувається суто фізична адсорбція.

Незважаючи на зроблені зауваження, в цілому дисертація являє собою завершену роботу, в якій отримані зазначені вище науково обгрунтовані результати, які вирішують важливу науково-прикладну проблему – розроблення наукових основ і створення технології гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі, що дає змогу отримувати акрилатні мономери з високими виходами і селективностями, достатніми для промислової реалізації цих процесів.

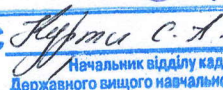
Беручи до уваги все вище викладене, вважаю, що рецензована робота Володимира Івасіва відповідає вимогам ВАК України, що пред'являються до дисертаційних робіт, поданих на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, а її автор заслуговує на присудження відповідного ступеня.

Автореферат ідентично відображає основні положення дисертації, які повністю викладені також у статтях, тезах доповідей на конференціях і в патентах, наведених у списку публікацій в дисертації і в авторефераті.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор кафедри
хімії «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника» м. Івано-Франківськ

 Курта С.А.



ПІДПИС  ЗАВІРЯЮ
Начальник відділу кадрів
Державного вищого навчального закладу
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
код 02125266
« 23 » 04 20 21 р.