

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Івасіва Володимира Васильовича “Теоретичні основи технологій гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів”, представленій на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Актуальність теми дисертації

Акрилатні мономери є поширеними й достатньо цінними речовинами у промисловості органічного синтезу. Вони знайшли й широке застосування у полімерній промисловості завдяки своїм властивостям до полімеризації з відповідними технічними характеристиками.

Більшість наукових досліджень гетерогенно-каталітичних реакцій спрямовані на пошук нових каталітичних систем або вдосконалення існуючого промислового каталізатора з метою збільшення селективності процесу за цільовими продуктами. Цей напрямок досліджень постійно розвивається і у теперішній час.

В дисертаційній роботі проаналізовано більш ніж десяток міжнародних патентів, які відрізняються складом багатокомпонентних каталізаторів та визначенням режимів для процесу отримання метакрилової кислоти. Також розглянуті методи синтезу акрилової кислоти, метакрилової кислоти та естерів з різним складом й промоторами каталізаторів, що використовуються, співвідношенні вихідних компонентів та режимах перебігу процесів.

В роботі [Nagai, K. *New developments in the production of methyl methacrylate / Koichi Nagai // Applied Catalysis A: General. – Vol. 221. – 2001. – P. 367-377*] описаний метод отримання метилметакрилату та його вдосконалення – двостадійна схема процесу синтезу.

В роботі [O.H. Bailey. *Methacrylic acid synthesis: I. Condensation of propionic acid with formaldehyde over alkali metal cation on silica catalysts / O.H. Bailey, R.A. Montag and J.S. Yoo // Applied Catalysis A: General. – 14 September 1992. – Volume 88, Issue 2. – P. 163-177*] описаний метод отримання метакрилової кислоти з різними добавками до каталізатору для підвищення його активності й селективності – розглянуті добавки оксиди металів: Bi, La, Pb, Tl і W.

В роботі [Mamoru Ai. *Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts / Mamoru Ai // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Vol. 288. – P. 211-215*] описаний метод сумісного синтезу метилметакрилату та метакрилової кислоти на цезійвмісному каталізаторі.

У 2020 р. у Львівській політехніці була захищена робота в якій запропоновані каталітичні системи на базі SiO₂-основі та Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів щодо перебігу альтернативних процесів синтезу акрилової кислоти з високим рівнем селективності. [P.B. Небесного, *Наукові основи і технологія каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та*

естерів, автореф. докт. дис.:спец. 05.17.04 — технологія продуктів органічного синтезу, 2020].

Представлена до захисту дисертаційна робота присвячена розробці нових каталітичних систем та їх залежностей від складу й фізико-хімічних властивостей для покращення технічних показників синтезу акрилатних мономерів. Зокрема, дисертант досліджував каталізатори $B-P-O_x/SiO_2$ структури, у якості промоторів він брав оксиди цинку, ванадію, молібдену, вольфраму та визначав кращий каталізатор і його оптимальні умови при перебігу процесу газової конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі. Остаточний вигляд дослідних каталізаторів наступний: $B-P-Zn-O_x/SiO_2$, $B-P-V-O_x/SiO_2$, $B-P-Mo-O_x/SiO_2$, $B-P-W-O_x/SiO_2$. Дисертант також досліджував процес конденсації метилпропіонату з формальдегідом з отриманням метилакрилату та акрилової кислоти. При цьому кращим був визначений каталізатор $B-P-W-O_x/SiO_2$ та було встановлено оптимальні умови за атомним співвідношенням вихідних компонентів, часом контакту та температурним інтервалом. Окрім рідкісних оксидів металів дисертант також провів дослідження і на каталізаторах, які промотовані оксидами більш розповсюджених металів. Ці каталізатори виглядають таким чином: $B-P-Na-O_x/SiO_2$, $B-P-K-O_x/SiO_2$, $B-P-Cs-O_x/SiO_2$, $B-P-Ca-O_x/SiO_2$.

В межах розвитку гетерогенного каталізу дисертантом поставлено за мету розробити високоселективну каталітичну систему на основі $B-P-O_x/SiO_2$ структури й знайти кращий промотор для перебігу процесу конденсації карбонільних сполук в газовій фазі з отриманням акрилатних мономерів. Робота поширює знання з механізму й кінетики для реакцій газової конденсації, також розвиває нові тенденції гетерогенного каталізу у розробці каталізаторів на носії. Досягнення мети роботи здійснено в межах наукового напрямку кафедри ТОП НУ «Львівська політехніка» та згідно держбюджетних програм Міністерства освіти і науки України.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій

У дисертаційній роботі, до складу якої входить вступ, 7 розділів, висновки, список використаних джерел та додатки, і яка викладена на 320 сторінках, виходячи із сформульованої мети, вирішувались задачі визначення закономірностей перебігу гетерогенно-каталітичних процесів конденсації карбонільних сполук в газовій фазі з отриманням акрилової кислоти та метакрилатів; розробка та дослідження каталізаторів типу $B-P-O_x/SiO_2$ з різними промоторами оксидів металів; встановлено оптимальні режими перебігу процесів та основні фізико-хімічні й кінетичні характеристики розроблених каталізаторів.

З огляду літературних джерел було виявлено методи й механізми синтезу акрилатів, а також існуючі каталітичні системи. Автором дисертаційної роботи показано, що розроблені їм каталітичні системи дозволяють отримати селективний ефект та їх можливо застосувати для

процесу газової конденсації з отриманням цільових продуктів: метилметакрилатів (ММА) і метилакрилової кислоти (МАК).

В дисертації досліджено до 28 каталітичних систем з промотуючими добавками оксидів металів та різним атомним співвідношенням компонентів типу В-Р-промотор. Для кожної добавки до каталізатору розглянуто основні закономірності реакцій газофазної конденсації з отриманням метилметакрилату та акрилової кислоти:

1. для конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом для каталізаторів $B-P-Zn-O_x/SiO_2$, $B-P-V-O_x/SiO_2$, $B-P-Mo-O_x/SiO_2$, $B-P-W-O_x/SiO_2$ досліджено: (розділ 3)
 - вплив атомного співвідношення компонентів на селективність за цільовими продуктами, зокрема акрилової кислоти,
 - вплив температури за усіма розробленими каталізаторами;
 - залежність часу контакту перебігу процесу та визначено оптимальний.
 - вплив питомої поверхні каталізатору й його питомої кислотності на активність.
2. для конденсації метилпропіонату з формальдегідом для каталізатору $B-P-W-O_x/SiO_2$ досліджено: (розділ 4)
 - вплив атомного співвідношення на вихід метилпропіонату та селективність метакрилової кислоти;
 - вплив часу контакту з визначенням оптимальної величини.
3. для конденсації метилпропіонату з формальдегідом для каталізаторів $B-P-O_x/SiO_2$, які промотовані оксидами лужних металів: калію, натрію, кальцію та цезію, було досліджено: (розділ 4)
 - вплив температури та атомного співвідношення компонентів на перебіг процесу;
 - вплив оксидів цирконію й церію як промоторів на сумарний вихід метилакрилатів і метакрилової кислоти.
4. для конденсації метилацетату з формальдегідом для каталізатору $B-P-Zr-O_x/SiO_2$, було досліджено: (розділ 4)
 - вплив температури на ступень конверсії метилацетату;
 - залежність сумарного виходу метилакрилату і акрилової кислоти від часу контакту з визначенням його оптимальної величини;
 - залежність питомої поверхні каталізатору від вмісту його промотора, пористості та його поверхневої.

В розділі 5 описані дослідження суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом. В результаті показано, що:

- для каталізаторів $B-P-W-O_x/SiO_2$, $B-P-Zr-O_x/SiO_2$ і $B-P-Bi-O_x/SiO_2$ при отриманні цільових продуктів (метилметакрилат та метакрилова кислота) оптимальними характеристиками стали: температура 653 К, час контакту 12 с та каталізатор, промотований оксидом цирконію;

➤ додавання метанолу до реакційної суміші дозволило збільшити вихід метилметакрилату на каталізаторі промотованому оксидом цирконію;

➤ на каталізаторах, промотованих сумішшю оксидів металів (B-P-Zr-Bi-O_x/SiO₂, B-P-Zr-Sr-O_x/SiO₂, B-P-Bi-Sr-O_x/SiO₂, B-P-Bi-W-O_x/SiO₂, B-P-W-Sr-O_x/SiO₂, B-P-Zr-W-O_x/SiO₂) доведено, що найкращий вихід метакрилатів (ММА і МАК) одержано при температурі 623 К на каталізаторі B-P-Bi-W-O_x/SiO₂;

➤ найкраща селективність за метилметакрилатом одержана при температурі 623 К на каталізаторі B-P-Zr-W-O_x/SiO₂;

➤ каталізатор B-P-Zr-W-O_x/SiO₂ при посередних значеннях конверсії (63,6% при 653К) показав посередню питому поверхню 348 м²/г.

Розділ 6 присвячено вивченню кінетичних характеристик процесу одержання акрилатних мономерів. При цьому були виявлені кінетичні залежності процесу конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в газовій фазі з отриманням МАК на каталізаторі B-P-W-O_x/SiO₂, які достатньо точно описують процес. Також виявлені кінетичні характеристики процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом з сумісним отриманням ММА і МАК на каталізаторі B-P-Zr-O_x/SiO₂. Проведений кінетичний аналіз процесу газової конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонатом з формальдегідом на каталізаторі B-P-Zr-O_x/SiO₂. Усі кінетичні схеми показали, що вони досить добре описують процес, при цьому коефіцієнт кореляції дорівнює 0,95-0,99.

У розділі 7 проведено оптимізацію досліджуваного процесу та розроблено його технологічні схеми. В роботі дисертант представив наступні технологічні схеми: синтез метакрилової кислоти з пропіонової кислоти і формальдегіду; сумісне одержання ММА і МАК з метилпропіонату і формаліну; сумісне одержання ММА і МАК з метилпропіонату і пропіонової кислоти змішуванням з формальдегідом і додаванням метанолу.

На основі аналізу результатів роботи можна констатувати, що висновки про розробку каталітичних систем на базі B-P-O_x/SiO₂ структури, які промотовані оксидами металів є науково-практичними для процесу газової конденсації з отриманням акрилатних мономерів.

Достовірність та новизна наукових положень і висновків

Достовірність й новизна наукових положень про вплив промотуючих компонентів B-P-O_x/SiO₂ структури на високі показники конверсії та селективності за цільовими продуктами, про вплив добавок метанолу до вихідної суміші, а також підтвердження механізму утворення й кінетичних залежностей синтезу ММА і МАК розкрита автором дисертації за допомогою термогравіметричного методу аналізу фазового складу розроблених каталізаторів, імпульсної хроматографічної адсорбції та температурно-програмованої десорбції для дослідження адсорбційних властивостей поверхні розроблених каталізаторів та диференційного методу дослідження кінетичних закономірностей.

У роботі підкреслюється науково-практична новизна, результатом якої є розроблені каталітичні системи на базі $B-P-O_x/SiO_2$ структури, які промотовані оксидами металів; виявлені найкращі каталізатори, які забезпечують високі показники селективності (до 96%) при синтезі метакрилової кислоти, суміші метилакрилатів і метилакрилової кислоти.

Повнота викладення результатів в опублікованих працях, ідентичність автореферату і основних положень дисертації

Матеріали дисертаційної роботи опубліковано в 40 наукових працях, з них 21 у наукових фахових виданнях, 10 у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз, 3 патентах України на корисну модель та 16 тез доповідей на міжнародних конференціях.

Всі опубліковані праці присвячені вивченню фізико-хімічних властивостей розроблених каталізаторів на базі $B-P-O_x/SiO_2$ структури, які промотовані оксидами металів, для високоселективного перебігу процесу газофазної конденсації. Основні результати повністю відображають задачі, які ставились перед автором дисертаційної роботи. Зміст автореферату відповідає змісту і основним положенням, які викладені в дисертаційній роботі.

Значимість роботи для науки і практики

Розроблені активні каталітичні системи на базі $B-P-O_x/SiO_2$ структури, промотованих різними оксидами металів, завдяки встановленим атомним співвідношенням компонентів та оптимальних умов перебігу процесу дозволяють отримувати МАК та ММА з високою ступеню конверсії та селективності за один прохід. Встановлені закономірності швидкостей реакції від концентрації реагентів та умовно встановлених порядків реакцій дозволили скласти схему та розробити кінетичні моделі перебігу процесу. Важливим фактом є той, що встановлено залежність активності каталізаторів від збільшення поверхневої кислотності, але селективність отримання акрилатів при цьому знижується. Також з'ясовано, що ефективними каталізаторами є такі, які мають розмір пор 3,6-6 нм та активні центри зі слабкою кислотністю.

Базуючись на результатах активності розроблених каталізаторів, вперше отриманих залежностей їх характеристик та виявлених оптимальних умов перебігу процесів газофазної конденсації з отриманням МАК і ММА, дисертантом у розділі 7 були запропоновані технологічні схеми процесу отримання цільових продуктів на розроблених ефективних каталітичних системах на базі $B-P-O_x/SiO_2$ структури, промотованих оксидами металів.

Результати наукових досліджень були підтверджені на дослідно-промисловій установці на ТОВ «Карпатнафтохім».

Можливі шляхи використання результатів дисертаційної роботи

Результати роботи можуть бути корисними для спеціалістів із технології продуктів органічного синтезу, полімерних матеріалів, при

підготовці фахових спеціалістів у ВУЗах, галузевих науково-дослідних інститутах, підприємствах хімічної й полімерної промисловості.

Зауваження щодо змісту дисертації

- Розроблені каталізатори на базі $B-P-O_x/SiO_2$, промотовані оксидами металів, мають складну структуру. Приготування цих каталізаторів є окремою стадією для запропонованих технологічних схем отримання метакрилатів. Виникає питання, який виходить економічний ефект для технологічної схеми?
- У роботі була виявлена залежність активності розроблених каталізаторів від поверхневої кислотності. Виникає питання, як довго ці каталізатори тримають потрібну кислотність і залишаються активними для процесу газової конденсації? Чи не відкладаються продукти реакції або реагенти, що не прореагували, у порах каталізатора розмір, яких до 6 нм?
- Щодо оформлення дисертації зауважень не має.

Оцінка дисертації в цілому

При загальній оцінці роботи можна впевнено відзначити, що дисертація є закінченою науковою працею. У ній на основі результатів розробки каталітичних систем на базі $B-P-O_x/SiO_2$ структури, промотованих оксидами металів, та досліджень реакції газофазної конденсації карбонільних сполук й естерів, виявлення їх кінетичних закономірностей й моделей вирішена актуальна задача збільшення конверсії й селективності за один прохід для отримання акрилатних мономерів.

Зважаючи на вищевикладене та враховуючи зауваження, які не заперечують науковій значимості та висококваліфікований рівень виконаних досліджень та їх обґрунтувань, вважаю, що подана до захисту дисертація “Теоретичні основи технологій гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів” є завершеною роботою, яка за змістом, науковими результатами й висновками, об’ємом і оформленням, відповідає вимогам АК України до докторських дисертацій, а її автор Івасів Володимир Васильович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, доцент,
професор кафедри хімічної інженерії
та екології Східноукраїнського
Національного Університету ім. В. Даля

Підпис Глікіної І.М. засвідчую
Вчений секретар СНУ ім В. Даля,
к.т.н., доцент



I.M. Glikina

І.М. Глікіна

G.O. Boyko

Г.О. Бойко