

Рецензія
на дисертаційну роботу Данилюка Романа Володимировича
"Наукові основи технології амонолізу і трансестерифікації естерів
етаноламінами",

що подається до захисту з метою присудження ступеня доктора філософії з
галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія та спеціальності 161 – Хімічні
технології та інженерія

В роботі є добре обгрунтованими широка сфера застосування продуктів амонолізу і трансестерифікації естерів етаноламінами – алканоламідів і аміноестерів жирних кислот, тому актуальність роботи не викликає сумнівів. В роботі встановлено оптимальні технологічні параметри процесу амонолізу і трансестерифікації, та розраховано показники ефективності використання запропонованої технології, що обумовлює її практичну цінність.

Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. В першому розділі виконано аналіз та порівняння гомогенно- та гетерогенно-каталітичних реакцій між естерами та алканоламінами, вказано їх переваги та недоліки. У другому розділі наведено основні методики проведення досліджень та обробки результатів. У третьому розділі міститься експериментальний матеріал, присвячений амонолізу і трансестерифікації естерів етаноламінами. Встановлено оптимальні каталізатори та умови процесу, а також вплив виду сировини на технологічні показники. В четвертому розділі встановлено кінетичні закономірності амонолізу і трансестерифікації естерів етаноламінами, запропоновано схему перетворень, побудовано кінетичні моделі та розраховано кінетичні та активаційні параметри процесів. В п'ятому розділі на основі кінетичних моделей та експериментальних даних виконано оптимізацію процесу, запропоновано технологічну схему та розраховано показники ефективності технології виробництва N-(2-гідроксиетил)ацетаміду.

Наукова новизна дисертаційної роботи представлена шістьма пунктами. Зокрема, автором було встановлено, що кислотні та основні гомогенні і гетерогенні каталізатори у реакціях між естером, моноетаноламіном та продуктами їх взаємодії суттєво прискорюють реакції амонолізу порівняно з некаталітичним процесом. Також показано, що кінцевим продуктом взаємодії *n*-амілацетату та моноетаноламіну є N-(2-гідроксиетил)ацетамід, а 2-аміноетилацетат та 2-(ацетиламіно)етилацетат є проміжними продуктами. Встановлено, що температура в інтервалі 383–403 К незначно впливає на загальну швидкість реакції між *n*-амілацетату і моноетаноламіну у присутності

каталізаторів – кислот і основ Бренстеда-Лоурі. Також зроблено припущення про наявність компенсаційного ефекту, підтверджене відсутністю залежності $\Delta G_i^\ddagger/RT = f(\Delta H_i^\ddagger)$ за Ексером та розрахованими похибками, наведеними на графіку залежності $\Delta H_i^\ddagger = f(\Delta S_i^\ddagger)$, і про відсутність ізокінетичного ефекту для всієї сукупності реакцій, які відбуваються між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом та продуктами їх взаємодії. Автором встановлено, що реакція утворення *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду за реакцією амонолізу *n*-амілацетату моноетаноламіном має найменшу енергію активації (15,8 кДж·моль⁻¹), а реакція утворення 2-(ацетиламіно)етилацетату внаслідок трансестерифікації *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду *n*-амілацетатом має найбільшу енергію активації (89,1 кДж·моль⁻¹). Досліджено, що *H*-катионіт володіє вищою активністю і в реакціях між три- і діетаноламінами і естерами олеїнової кислоти (конверсія бутилолеату – 56,3 %), порівняно з естерами пропіонової кислоти (конверсія – бутилпропіонату – 21,7 %).

Практичне значення одержаних результатів. Автором встановлені оптимальні умови одержання *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду реакцією між *n*-амілацетатом і моноетаноламіном, які забезпечують його вихід 97,9 %, зокрема температура – 393 К; час реакції – 180 хв; мольне співвідношення – АА : МЕА – 1 : 1,5; вміст каталізатора аніоніту АВ-17-8 – 2,5 мас. %. За результатами дослідження запропоновано принципову технологічну схему процесу одержання *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду з використанням гетерогенного каталізатора – ОН-аніонообмінної та *H*-катионообмінної смоли, використання якого забезпечує високі показники екологічності, що підтверджено розрахунком показників сталості цього виробництва.

Особистий внесок здобувача. Автор здійснив огляд джерел літератури за напрямом дисертаційного дослідження, а за проаналізованими джерелами літератури – планування та виконання експериментів, аналіз результатів, підготовку і оформлення наукових доповідей і публікацій. Усі висновки та узагальнення, представлені у дисертаційній роботі, ґрунтуються на власних дослідженнях та відображають виявлені закономірності шляхом аналізу отриманих автором результатів. Робота виконана на високому методичному рівні з використанням сучасних дослідницьких методів. Поставлені мету та завдання досліджень в роботі виконано в повному обсязі.

Поставлені мету та завдання досліджень в роботі виконано в повному обсязі. Однак є ряд зауважень:

1. В анотації варто коротко навести актуальність роботи і конкретизувати для чого саме потрібне розроблення технології амонолізу і трансестерифікації естерів етаноламінами.

2. У вступі в практичному значенні та у висновках варто навести одержані результати в порівнянні з іншими, щоб показати їх перевагу.
3. Параграф у науковій новизні про те, що температура в інтервалі 383–403 К незначно впливає на загальну швидкість реакції є не дуже переконливим – температурний інтервал малий, і "незначно" є нечітким терміном. Зате варто було б відмітити тут розроблену кінетичну модель на різних катализаторах, а також висновок на с. 92 про те, що на основі встановлених кінетичних параметрів підтверджено, що катализатори насамперед прискорюють реакції амонілізу.
4. В літературному огляді в описі хімізму роль катализаторів у реакціях амонілізу не розкрита, наведено лише для реакцій трансестерифікації.
5. В літературному огляді в описі технологічних аспектів варто вказати які саме методи використовуються для промислового виробництва, щоб було з чим порівняти одержані результати.
6. В підрозділі 3.1.2 доцільно: а) аргументувати чому використовували суміш ди- і триетаноламіну, а не індивідуальні сполуки; б) конкретизувати які саме продукти утворюються і обґрунтувати потребу їх виробництва.
7. За результатами підрозділу 3.2 Вплив будови реагентів, варто було б зробити висновки про ефективність та придатність використання різних естерів у якості сировини; також було б доцільно робити порівняння в межах однотипної сировини – окремо ацетати як джерело ацетатної групи, і окремо олеати як джерело олеатної групи.
8. В цьому ж підрозділі вплив співвідношення в реакції між етилолеатом та етаноламінами визначено при різних температурах для кожного співвідношення (розкид 17 °С), що робить порівняння не зовсім коректним (табл. 3.8). А в табл. 3.9 вплив співвідношення визначено лише по двох точках.
9. В підрозділі 3.4 вплив температури встановлено в дуже вузькому інтервалі 383 – 403 К, варто обґрунтувати чому. Також варто було б навести графічну залежність від температури (табл. 3.10).
10. В розділі 4 припущення про перші порядки за реагентами для побудови кінетичної моделі можна було б обґрунтувати логарифмуванням кривих витрати реагентів з рис. 4.2.
11. Виходячи із встановлених кінетичних особливостей (наявність компенсаційного ефекту, відсутність ізокінетичного ефекту) варто би зробити практичні висновки чи рекомендації.
12. В запропонованій технологічній схемі, чи не було б доцільніше замінити фільтр 2 на циклон?
13. Розраховані показники сталості варто порівняти з існуючими процесами, і, можливо, навести у висновках.

Вказані зауваження не стосуються наукового рівня роботи, а тому не зменшують загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Підсумовуючи вищенаведене, вважаю, що дисертаційна робота "Наукові основи технології амонілізу і трансестерифікації естерів етаноламінами" виконана на високому науковому рівні і є завершеною науково-дослідною роботою, яка за змістом, науковими результатами, об'ємом і оформленням, відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44), та може бути рекомендована для подання до розгляду та захисту у спеціалізованій вченій раді, а її автор – Данилюк Роман Володимирович – заслуговує на присудження вищої освіти ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Рецензент

Доцент кафедри ТОП

д.т.н., с.н.с.



Володимир ІВАСІВ

Підпис д.т.н., с.н.с., каф. ТОП Володимира ІВАСІВА засвідчую

Вчений секретар НУ «ЛНУ»

к.т.н., доцент



Роман БРИЛИНСЬКИЙ