

Рецензія
на дисертаційну роботу
Павлюк Анастасії Сергіївни
на тему «Основи технології окиснення ароматичних альдегідів на мікрогелевих
каталізаторах»
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

Рецензована дисертаційна робота Павлюк Анастасії Сергіївни присвячена вирішенню науково-практичного завдання – розробленню основ технології окиснення ароматичних альдегідів на мікрогелевих Se-вмісних каталізаторах.

1. Актуальність теми.

Ароматичні кислоти є цінними напівпродуктами хімічної промисловості та знаходять застосування у різних галузях промисловості. Оскільки за прогнозами попит на них зростатиме актуальність теми є незаперечною. Дисертаційна робота вирішує важливу науково-технічну задачу розроблення каталізаторів окисненням ароматичних альдегідів пероксидом водню у гетерофазній системі альдегід – вода.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота пов'язана із науковим напрямом кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» «Теоретичні основи створення вискоєфективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів». Дослідження представлені в дисертаційній роботі виконані в межах гранту Фундації Фольксваген «Біоінспіровані Se-вмісні мікрогелеві каталізатори для процесів окиснення» (номер НДР А115859) та в межах виконання завдань перспективного плану розвитку наукового напрямку «Технічні науки» у Національному університеті «Львівська політехніка» (номер держреєстрації 0124U003382).

3. Ступінь обґрунтованості наукових положень і результатів.

Достовірність результатів досліджень забезпечена використанням сучасних фізико-хімічних методів аналізу, зокрема хроматографії, хромато-масс-спектрометрії, ЯМР-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії тощо, відтворюваністю експериментальних результатів та підтвердженням сформульованих теоретичних висновків результатами експериментальних досліджень.

4. Наукова новизна проведеного дослідження.

Дисертантом вперше встановлено:

- взаємозв'язок між поверхнево-активними властивостями та здатністю стабілізувати емульсії Se-вмісними каталізаторами та їхньою каталітичною активністю;
- залежність поверхнево-активних властивостей та морфології каталізаторів від густини зшивки та гідродинамічного радіуса частинок мікрогелю;
- вплив полімерної основи та Se-вмісного фрагменту каталізатора на його каталітичні властивості;

- вплив полімерної основи та Se-вмісного фрагменту каталізатора на його каталітичні властивості;
- вплив природи розчинника, який зумовлений різною здатністю розроблених каталізаторів до диспергування, на конверсію альдегіду і селективність утворення відповідної кислоти;
- кінетичні та активаційні параметри реакції гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти на Se-вмісних каталізаторах.

5. Практична цінність отриманих результатів.

Узагальнення теоретичних і експериментальних досліджень дало змогу розробити основи технології гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню на Se-вмісних каталізаторах. Розроблений автором каталізатор забезпечує отримання бензойної кислоти з високим виходом та селективністю за м'яких умов. Отримані дисертантом результати дають змогу впливати на склад продуктів окиснення заміною органічного розчинника, який застосовують при здійсненні реакції. Практична значимість роботи підтверджена результатами випробовувань зразків каталізаторів, проведених на ТОВ «ТЕХНОЛОДЖІ МУВМЕНТ» (м. Калуш, Івано-Франківська обл.).

6. Публікації та апробація результатів роботи.

Результати дисертації опубліковано у 4 статтях, з яких 2 статті у виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, 7 матеріалах доповідей на наукових конференціях та 1 патенті України на корисну модель.

7. Структура та зміст роботи.

Дисертаційна робота Павлюк Анастасії Сергіївни є завершеною науковою працею. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (п'яти розділів), висновків, списку використаних джерел (98 найменувань) і 2 додатків. Матеріали основної частини викладені на 107 сторінках, містять 46 рисунків і 8 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 139 сторінок. Дисертаційна робота за структурою, мовою та стилем викладення відповідає вимогам МОН України.

8. Загальна характеристика роботи.

У **першому розділі** дисертаційної роботи дисертантом розглянуто промислові та перспективні методи каталітичного одержання ароматичних карбонових кислот, описана специфіка, переваги застосування та перспективи розвитку мікрогелевих каталізаторів. У цьому розділі вказано мету досліджень та завдання досліджень, які необхідно вирішити.

У **другому розділі** роботи наведено методики синтезу Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів, методики визначення їх фізико-хімічних властивостей та каталітичної активності, методики аналізу продуктів реакції та розрахунку параметрів реакцій, а також дано характеристику об'єктів досліджень.

У **третьому розділі** дисертаційної роботи здійснено порівняння впливу Se-вмісних каталізаторів на процес окиснення бензойного альдегіду до бензойної кислоти, вивчено вплив морфології мікрогелевих каталізаторів на їх ефективність в процесі окиснення, вибрано технологічні параметри процесу окиснення бензойного альдегіду.

У четвертому розділі досліджено вплив органічних розчинників на процес окиснення ароматичних альдегідів та виконано порівняння Se-вмісних каталізаторів процесів окиснення ароматичних альдегідів. В цьому розділі також вивчено можливість повторного використання досліджених автором селенових каталізаторів.

У п'ятому розділі роботи наведено результати дослідження кінетичних закономірностей окиснення бензальдегіду пероксидом водню, вказано результати оптимізації процесу одержання бензойної кислоти та запропоновано технологічні схеми процесів окиснення бензойного та анісового альдегіду.

9. Академічна доброчесність.

Рукопис містить результати власних досліджень Павлюк А.С. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають покликання на відповідне джерело. Елементи фальсифікації чи фабрикації тексту в роботі відсутні.

10. Зауваження та дискусійні положення.

1. В дисертаційній роботі не наведено методики визначення гідродинамічного радіуса мікрогелевого каталізатора.
2. В розділі 3.2.1 дисертантом показаний вплив початкової концентрації пероксиду водню на конверсію та селективність окиснення бензальдегіду. В подальшому при виведенні кінетичних рівнянь та розрахунку констант швидкості значення концентрації пероксиду водню дисертантом не враховане. Чим аргументоване таке рішення?
3. Підписи до рисунків і таблиць є малоінформативними, часто не вказано умови процесу, зокрема концентрація каталізатора, концентрація альдегіду в системі, мольне співвідношення альдегід : пероксид водню.
4. Доцільно було б порівняти результати окиснення бензальдегіду на низькомолекулярних гомогенних селенових каталізаторах у присутності поверхнево-активних речовин з отриманими дисертантом результатами.
5. Чи не буде спостерігатися кристалізація бензойної кислоти та толуену (температура кристалізації 5,5 °C) при осадженні iSe каталізатора охолодженням реакційної суміші до 5 °C?
6. Для відділення фенолу дисертантом запропоноване оброблення органічного шару розчином гідроксиду натрію з подальшим отриманням феноляту. Чи впевнений дисертант що за таких умов не буде відбуватися нейтралізація бензойної кислоти?
7. Значення енергії активації отримані дисертантом близькі до 20 кДж/моль, що може свідчити про перебіг реакції в дифузійній або перехідній області. Опосередковано це може підтверджувати залежність конверсії та селективності реакції від морфології каталізатора.

Однак вказані зауваження не зменшують наукової новизни та практичної цінності дисертаційної роботи, не стосуються самої суті роботи, носять дискусійний та рекомендаційний характер.

11. Загальний висновок.

Вважаю, що дисертаційна робота Павлюк Анастасії Сергіївни «Основи технології окиснення ароматичних сполук на мікрогелевих каталізаторах»

виконана на достатньому науковому рівні, не порушує принципи академічної доброчесності та є завершеною науковою працею.

Одержані теоретичні та практичні результати дають змогу вирішити певні наукові завдання, мають практичне значення для прогнозування каталітичної активності Se-вмісних каталізаторів в процесі окиснення бензальдегіду пероксидом водню з одержання бензойної кислоти.

Враховуючи наукову новизну та практичне значення, вважаю що дисертаційна робота відповідає усім вимогам наказу МОН України №40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертацій» (із наступними змінами) та постанові Кабінету Міністрів України №44 від 12.02.2022 р. «Порядок присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження доктора філософії» (із наступними змінами). а її автор, Павлюк Анастасія Сергіївна, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія).

Рецензент

доцент кафедри

технології органічних продуктів

Національного університету

«Львівська політехніка»

доктор технічних наук, доцент

Юрій МЕЛЬНИК

Підпис д.т.н., доц.. Юрія МЕЛЬНИКА

«ЗАСВІДЧУЮ»

Вчений секретар

Національного університету

«Львівська політехніка»

кандидат технічних наук, доцент



Роман БРИЛИНСЬКИЙ