

## **ВІДГУК**

офіційного опонента

**Кудрявцева Сергія Олександровича**

на дисертаційну роботу **Павлюк Анастасії Сергіївни**

**«ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОКИСНЕННЯ АРОМАТИЧНИХ  
АЛЬДЕГІДІВ НА МІКРОГЕЛЕВИХ КАТАЛІЗАТОРАХ »,**

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

**Актуальність теми дисертаційної роботи.** Актуальність дисертаційної роботи Павлюк Анастасії Сергіївни обумовлена як зростаючими потребами хімічної промисловості у високоефективних і екологічно безпечних технологіях синтезу ароматичних сполук, так і сучасними тенденціями розвитку «зеленої хімії». Ароматичні кислоти та їх похідні є важливими хімічними продуктами, які широко застосовуються в багатьох промислових галузях — зокрема у фармацевтичній, харчовій, косметичній, агрохімічній та лакофарбовій промисловості. Постійне зростання обсягів їх виробництва та споживання, у тому числі на глобальному рівні, зумовлює необхідність пошуку нових, більш ефективних і безпечних підходів до їх одержання.

Окиснення ароматичних альдегідів є одним із ключових методів одержання ароматичних кислот. Проте традиційні промислові технології, як правило, базуються на використанні жорстких умов (високі температура і тиск), токсичних і небезпечних окисників, таких як перманганат калію або хромати. Це не лише створює загрози для довкілля й здоров'я персоналу, але й обумовлює високу собівартість процесів через вимоги до спеціального корозійностійкого обладнання, значні енергетичні витрати та утворення токсичних побічних продуктів. Крім того, проблема відсутності стабільних та ефективних каталізаторів, які забезпечують високу активність і селективність при багаторазовому використанні, залишається актуальною.

Таким чином, розробка ефективних міжфазних каталізаторів нового покоління та створення на їх основі технології гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів є своєчасним, перспективним і науково обґрунтованим напрямом дослідження, що має високу прикладну значущість для хімічної інженерії та промисловості.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі.** Наукові положення, висновки та технологічні рішення, представлені в дисертаційній роботі, ґрунтуються на теоретичному аналізі, експериментальних дослідженнях і методах моделювання, викладених у розділах 3-5. Їх достовірність забезпечується використанням сучасних стандартів досліджень, апробованих науково обґрунтованих методик і передових технологічних інструментів. Усі зроблені висновки підкріплені значним обсягом аналітичних і експериментальних даних, що були зібрані з дотриманням міжнародних методологічних стандартів і відповідають актуальним науковим підходам.

**Зв'язок теми дисертації з науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертації відповідає науковому напрямку 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”. Дисертаційна робота Павлюк Анастасії Сергіївни виконана в межах міжнародного гранту Фундації Фольксваген "Біоінспіровані Se-вмісні мікрогелеві каталізатори для процесів окиснення” (номер НДР А115859). Також тема роботи корелюється з виконанням завдань перспективного плану розвитку наукового напрямку «Технічні науки» у Національному університеті «Львівська політехніка» (номер держреєстрації 0124U003382).

**Достовірність результатів досліджень.** Достовірність результатів теоретичних досліджень підтверджена коректною методикою експериментальних досліджень (розділ 2), відповідними експериментальними

даними (розділи 3-4), оптимізацією виробничих процесів стосовно отриманих даних (розділ 5), апробацією на конференціях різного рівня, патентом, а також впровадженням у виробництво на ТОВ «ТЕХНОЛОДЖІ МУВМЕНТ» (акт впровадження додається). Наукові положення, практичне значення та висновки дисертації побудовані логічно, у контексті мети та сформульованих завдань. Вони підтверджені експериментальними дослідженнями, математично обґрунтовані та підкріплені теоретичним аналізом, що свідчить про високий рівень опрацювання теми.

**Об'єм та структура дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів основної частини, висновків, списку використаних літературних джерел та 3 додатків. Дисертаційну роботу викладено на 152 сторінках. Які містять 46 рисунків і 8 таблиці; список використаних літературних джерел 100 найменувань; 3 додатків на 11 сторінках.

**До основних нових наукових результатів дисертації можна віднести наступне:**

У дисертаційній роботі Павлюк Анастасії Сергіївни на основі комплексних досліджень виявлено закономірності впливу складу, морфології та поверхнево-активних властивостей Se-вмісних мікрогелевих систем на ефективність процесів гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів.

Вперше:

- Доведено, що мікрогелеві каталізатори типу  $B_{1.5}Se_{2.0}$  та  $iSe$  на основі полівінілкапролактаму (PVCL) і полі(N-ізопропілакриламід) (PNIPAm) демонструють істотно вищу каталітичну активність порівняно з низькомолекулярними Se-вмісними аналогами, завдяки своїм емульгувальним властивостям, здатності до стабілізації міжфазного середовища та рівномірному розподілу на межі фаз.
- Показано залежність каталітичної ефективності від морфологічних характеристик каталізаторів, зокрема гідродинамічного радіусу та густини зшивання мікрогелів; встановлено, що оптимальні властивості досягаються

при гідродинамічному радіусі частинок  $\leq 120$  нм та вмісті зшиваючого агента 1,5 %.

- Визначено, що морфологія мікрогелевих частинок регулюється тривалістю синтезу та вмістом зшиваючих компонентів, що суттєво впливає на каталітичну активність Se-вмісних систем.
- Виявлено вплив хімічної природи полімерної основи і Se-фрагментів на активність каталізаторів; зокрема, мікрогелі на основі PNIPAm проявляють вищу активність за підвищеної концентрації водної фази, що пов'язано з кращими поверхнево-активними властивостями.
- Встановлено, що ефективність каталізаторів у гетерофазному середовищі значною мірою залежить від вибору розчинника, який визначає диспергованість каталізатора та впливає на склад кінцевих продуктів реакції.
- Отримано кінетичні та енергетичні параметри реакції гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти, запропоновано кінетичні рівняння для опису стадій трансформації, на основі яких побудовано відповідну кінетичну модель процесу.

**Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.** У дисертаційній роботі обґрунтовано і реалізовано принципово новий підхід до гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів із застосуванням Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів, які поєднують каталітичну активність із властивостями стабілізаторів емульсій. Розроблені каталітичні системи дозволяють ефективно здійснювати окиснення без додаткових сурфактантів, а також можуть багаторазово використовуватись завдяки температурно-чутливій агрегації полімерної основи.

Досліджено оптимальні умови процесу окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти з високими показниками селективності та виходу, з урахуванням впливу співвідношення фаз, природи розчинника та температури. Продемонстровано можливість сумісного одержання двох цільових продуктів у деяких середовищах, що підвищує технологічну ефективність процесу. Показано, що каталізatori iSe є придатними для

широкого спектра ароматичних альдегідів (коричний, анісовий, вератровий), забезпечуючи утворення цінних сполук.

Високу ефективність запропонованих каталізаторів підтверджено у виробничих умовах на підприємстві ТОВ «ТЕХНОЛОДЖІ МУВМЕНТ» (м. Калуш), що свідчить про перспективність їх промислового застосування.

**Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.** За результатами експериментальних досліджень опубліковано 12 наукових праць: 4 статі, з яких 2 статті у виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, 7 матеріалів доповідей на наукових конференціях та 1 патент України на корисну модель.

Інформацію про участь здобувача у роботах, опублікованих у співавторстві, наведено у тексті дисертаційної роботи. Опубліковані праці цілком відображають основний зміст дисертаційної роботи та відповідають вимогам пункту 8 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. № 44. Публікації здобувача висвітлюють основні наукові положення дисертації, зокрема ті, що винесені на захист, і характеризують особистий внесок дисертанта.

**Оцінка змісту дисертаційної роботи.** Зміст роботи відповідає поставленим задачам. Виклад матеріалу системний та послідовний.

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів основного змісту, висновків, списку використаних джерел і додатків.

У **вступі** дисертаційної роботи обґрунтовано її актуальність, чітко сформульовано мету та завдання досліджень, а також визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів. Докладно розглянуто особистий внесок здобувача в роботу, представлено результати апробації дослідження, а також зазначені структура та обсяг дисертації.

У **першому розділі** здійснено аналітичний огляд сучасного стану досліджень у сфері окиснення ароматичних альдегідів, характеристику

наявних каталітичних систем, зокрема з урахуванням принципів «зеленої хімії», та обґрунтовано доцільність використання мікрогелевих матеріалів. Показано наукову і прикладну значущість переходу до гетерофазних процесів окиснення з використанням екологічно безпечних окисників.

**Другий розділ** присвячено опису методик синтезу мікрогелевих каталізаторів на основі PVCL і PNIPAm з включенням Se-вмісних фрагментів, а також методам їхньої фізико-хімічної характеристики (динамічне світлорозсіювання, ПС ЯМР, мікроскопія тощо). Представлено модельні умови проведення реакцій гетерофазного окиснення з використанням розроблених каталітичних систем.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження впливу морфології, складу і поверхнево-активних властивостей мікрогелевих каталізаторів на ефективність окиснення бензальдегіду. Встановлено оптимальні параметри: розмір частинок, концентрацію зшивача, природу полімерної основи та Se-фрагмента, а також ефект зміни органічної фази.

**Четвертий розділ** присвячено вивченню кінетики гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти. Визначено кінетичні параметри, запропоновано механізм реакції, побудовано кінетичну модель, що відображає залежність швидкості утворення продукту від концентрацій реагентів і каталізатора.

У **п'ятому розділі** досліджено можливості застосування розроблених мікрогелевих каталізаторів для окиснення інших ароматичних альдегідів (коричного, анісового, вератрового) з утворенням цільових сполук. Представлено результати дослідно-промислового апробування каталізаторів у виробничих умовах на ТОВ «ТЕХНОЛОДЖІ МУВМЕНТ» (м. Калуш), що підтверджує прикладну значущість дослідження.

У **висновках** чітко сформульовано основні наукові положення, що виносяться на захист, а також підсумовано ключові результати, які засвідчують досягнення мети дисертаційної роботи.

**Академічна доброчесність.** У дисертаційній роботі Павлюк Анастасії Сергіївни не виявлено випадків порушення академічної доброчесності. Текст дисертації є самостійно виконаним дослідженням, яке ґрунтується на сучасних наукових джерелах, коректно оформлених із дотриманням вимог цитування. Всі положення, що виносяться на захист, мають належне обґрунтування, підкріплене експериментальними даними, публікаціями автора та достовірними науковими посиланнями.

Результати досліджень апробовані в рамках наукових конференцій та опубліковані в рецензованих фахових виданнях, що засвідчує їх оригінальність, новизну та відповідність академічним стандартам.

Таким чином, подана дисертаційна робота виконана з дотриманням норм академічної доброчесності відповідно до вимог, визначених чинним законодавством України.

#### **Рекомендації щодо використання результатів дисертаційної роботи**

Результати дисертаційного дослідження Павлюк Анастасії Сергіївни мають виражену прикладну спрямованість та можуть бути використані у кількох напрямках:

**У хімічній промисловості** — для розробки та впровадження енергоефективних та екологічно безпечних технологій гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів з використанням мікрогелевих Se-вмісних каталізаторів, зокрема при виробництві бензойної кислоти та її похідних.

**У дослідницьких та науково-дослідних установах** — як основа для подальшого розвитку напрямів, пов'язаних із створенням функціоналізованих мікрогелевих систем, дослідженням механізмів міжфазного каталізу та розробкою «зелених» окиснювальних процесів.

**У закладах вищої освіти** — для включення окремих фрагментів дослідження до навчальних курсів з хімічної технології, колоїдної хімії, фізико-хімічних основ каталізу, а також як база для дипломних та магістерських робіт у галузі хімічної інженерії.

**У рамках дослідно-промислової апробації** — для подальшого масштабування і впровадження розроблених каталітичних систем на підприємствах, зацікавлених у створенні безпечних технологій селективного окиснення.

### **Зауваження до змісту та оформлення дисертаційної роботи**

1. **У структурі першого розділу** не завжди чітко розмежовано теоретичні узагальнення та аналітичний огляд літератури. Було б доцільно розділити ці блоки, що сприяло б кращому сприйняттю змісту.

2. **У ряді фрагментів тексту** (зокрема в розділах 3 і 4) зустрічаються повтори подібних формулювань щодо впливу морфологічних характеристик мікрогелів на активність каталізаторів. Це створює враження надмірної деталізації та ускладнює логіку викладу.

3. **У рисунках 3.9, 3.12 і 4.3**, а також у низці таблиць відсутні повні підписи до осей координат або одиниці виміру, що ускладнює інтерпретацію поданих даних без звернення до основного тексту.

4. **У п'ятому розділі** бажано чіткіше структурувати порівняння ефективності мікрогелевих каталізаторів для різних альдегідів. Наразі опис реакцій з коричним, анісовим і вератровим альдегідами подано переважно у вигляді текстового переліку, що ускладнює порівняльний аналіз. Доцільно було б узагальнити результати у вигляді таблиці або графіка.

5. **У тексті дисертації** зустрічаються незначні стилістичні та граматичні неточності, а також випадки подвійного розділового оформлення (наприклад, надлишкові лапки чи дужки). Це не впливає на загальну якість, але потребує редакторського доопрацювання.

6. **Оформлення посилань на літературні джерела** не завжди є однорідним: у частині випадків скорочення назв журналів, розмітка томів або сторінок подані з розбіжностями, що не відповідає єдиному стилю оформлення.

Наведені зауваження не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи, яка виконана на належному науковому рівні і є завершеною науково-дослідною працею.

### **Висновок.**

Із врахуванням актуальності теми дисертаційної роботи, наукової новизни та практичного значення одержаних результатів, обґрунтованості наукових положень і висновків вважаю, що дисертаційна робота Павлюк Анастасії Сергіївни «Основи технології окиснення ароматичних альдегідів на мікротелевих каталізаторах » повністю 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), а її автор Павлюк Анастасія Сергіївна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент,  
кандидат технічних наук,  
доцент, декан факультету інженерії  
Східноукраїнського національного  
університету імені Володимира Даля

Сергій КУДРЯВЦЕВ

Підпис к.т.н., доц., декана  
факультету інженерії

Сергія КУДРЯВЦЕВА засвідчую.

Вчений секретар СНУ ім. В. Даля  
кандидат технічних наук, доцент



Григорій БОЙКО