

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Павлюк Анастасії Сергіївни
**«Основи технології окиснення ароматичних альдегідів на мікрогелевих
каталізаторах»**,

подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 161 «Хімічна технологія та інженерія»

Актуальність теми дисертації.

Дисертаційна робота присвячена розробці основ технології окиснення ароматичних альдегідів, зокрема отримання бензойної кислоти з бензальдегіду, яка є важливим продуктом для хімічної, фармацевтичної та харчової промисловості, де вона використовується як прекурсор і консервант. Традиційні промислові методи окиснення ароматичних альдегідів мають значні недоліки, зокрема проведення процесу при високих температурах і тиску, що спричиняє утворення токсичних побічних продуктів, знижує селективність реакції та збільшує енергоспоживання. Нові технології окиснення бензальдегіду спрямовані на оптимізацію виробничих процесів, що сприяє підвищенню виходу цільового продукту та зменшенню витрат на сировину й енергію.

Одним із викликів є відсутність стабільних каталізаторів із високою активністю, селективністю та можливістю багаторазового використання без втрати ефективності. Впровадження нових каталітичних систем, зокрема міжфазних каталізаторів, покращує взаємодію реагентів у гетерогенних системах, знижує енергетичні затрати та зменшує утворення побічних продуктів. Такі каталізатори сприяють створенню екологічно безпечних технологій, що відповідають принципам зеленої хімії, та зменшують залежність від дорогих або токсичних промоторів, що є важливим для сталого розвитку та економічної ефективності виробництва бензойної кислоти.

Таким чином, розробка міжфазних каталізаторів для процесів окиснення, які забезпечують високу активність за низьких температур, легко відокремлюються та придатні для повторного використання, а також створення основ технології гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів для отримання ароматичних кислот є актуальним завданням.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Тема дисертації відповідає науковому напряму кафедри технологій 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". Для дослідження властивостей одержаних мікрогелевих каталізаторів дисертанткою застосовано ряд сучасних фізико-хімічних методів дослідження, зокрема: раман спектроскопія, ІЧ-спектроскопія (FTIR), трансмісійна електронна мікроскопія (TEM), методи динамічного

розсіювання світла (DLS), тензіометрії, конфокальної мікроскопії. Дослідження каталітичних властивостей розроблених Se-вмісних каталізаторів проводили в реакційному апараті з мішалкою. Аналіз продуктів реакцій здійснювали методом газової хроматографії (GC), хромато-масс-спектрометрії (GC-MS), ЯМР спектроскопії (NMR) та ІЧ-спектроскопії (FTIR). У своїй сукупності це дозволило одержати достовірні експериментальні результати та зробити обґрунтовані висновки.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

1. Вперше встановлено, що розроблені Se-вмісні каталізатори для гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти на основі мікрогелевих полімерних носіїв завдяки своїй тривимірній добрепроникній структурі та поверхневими властивостям здатні відмінно стабілізувати емульсії, рівномірно розподілятися на межі фаз і забезпечувати ефективний контакт реагентів.
2. Показано, що каталітичні властивості Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів залежать від їх поверхнево-активних властивостей та морфології. А найвищу ефективність мікрогелевих каталізаторів одержано за оптимальних значеннях гідродинамічного радіусу їх частинок, що не перевищує 120 нм при концентрації зшиваючого агента 1,5%.
3. В роботі встановлено, що морфологія мікрогелевих каталізаторів контролюється вмістом зшиваючих агентів та тривалістю синтезу каталізатора і суттєво впливає на їх каталітичну активність.
4. Показано, що каталізатор на основі полі(N-ізопропілакриламід) показує вищу активність при збільшених кількостях води в реакційній суміші, порівняно з мікрогелевим каталізатором на основі полівінілкапролактаму, що пов'язано з його кращими поверхнево-активними властивостями в умовах реакції.
5. Виявлено, що природа розчинника суттєво впливає на ефективність каталізаторів у гетерофазному окисненні бензальдегіду до бензойної кислоти, при цьому змінюється склад продуктів реакції.
6. Визначено кінетичні та активаційні параметри реакції гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти, запропоновано кінетичні рівняння перетворення бензальдегіду та утворення бензойної кислоти, на основі яких розроблено кінетичну модель реакції.

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання виконано повністю, здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

Практичне значення роботи полягає у розробленні основи технології гетерофазного окиснення бензальдегіду екологічно безпечним окисником – пероксидом водню в присутності Se вмісних мікрогелів, які поєднують властивості сурфактантів та каталізаторів, що дозволяє ефективно здійснювати гетерофазні реакції без використання додаткових поверхнево-активних

речовин; полімерна природа розроблених каталізаторів дозволяє ефективно відділяти та повторно використовувати каталізатори без втрати активності за рахунок їх здатності до агрегації під впливом температури чи ряду органічних розчинників.

1. Встановлено, що з точки зору максимальної продуктивності за оптимальної тривалості процесу 6,1 год. на ізоселеназольному каталізаторі iSe вихід бензойної кислоти без врахування рециркуляції непрореагованих реагентів становить 76,6 % при селективності її утворення 97,1 %.

2. Показано, що мікрогелевий ізоселеназольний каталізатор (iSe) демонструє високу ефективність навіть за температури реакції 20 °C і забезпечує вихід бензойної кислоти 51,1 % при селективності її утворення 95 %, що демонструє високий потенціал його застосування в процесах тонкого органічного синтезу.

3. Встановлено, що заміною розчинника можна впливати на склад продуктів реакції і сумісно синтезувати цінні продукти, зокрема, при проведенні процесу в середовищі 1-октанол/вода у співвідношенні 4:1 при температурі 50 °C з використанням ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора iSe одержано бензойну кислоту з високим виходом 91,8 %, а також октилбензоат з виходом 7,6 % (сумарний вихід цільових продуктів 99,4 %).

4. Показано, що ізоселеназольний мікрогелевий каталізатор (iSe) є ефективним в процесах гетерофазного окиснення широкого ряду ароматичних альдегідів, зокрема коричневого, анісового та вератрового, забезпечуючи сумісний синтез таких цінних продуктів, як коричнева кислота та гідрокумарин (вихід 11,6% та 36,4% відповідно); анісова кислота та мехінон (вихід 18,0% та 42,2% відповідно); вератрова кислота та 3,4-диметоксифенол (вихід 8,6% та 51,5% відповідно).

5. Результати випробувань зразків каталізаторів, проведених на ТОВ «ТЕХНОЛОДЖІ МУВМЕНТ» (м. Калуш, Івано-Франківська обл.), підтверджують їх високу ефективність у процесах гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів; розроблені каталітичні системи рекомендовані до промислового використання.

Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях і особистий внесок у них автора. Матеріали дисертаційної роботи опубліковано у 12 наукових працях: 4 статті, з яких 2 статті у виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, 1 патент України на корисну модель та тези 7 доповідей на наукових конференціях. Робота пройшла апробацію на ряді спеціалізованих наукових форумів. Дисертанткою особисто виконано основну частину експериментальної роботи, обробку та попередній аналіз результатів, вона брала участь у підготовці статей до друку.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача А.С. Павлюк повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія» та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми.

Мова та стиль викладення результатів

Дисертаційна робота написана гарною українською мовою. Вона складається зі вступу, 5 розділів основної частини, висновків, списку літератури (100 найменувань) та 3 додатків (11 сторінок). Загальний обсяг дисертації 152 сторінки, які містять 46 рисунків і 8 таблиць.

У вступі обгрунтовано актуальність дисертаційного дослідження та зв'язок з планами роботи кафедри технології органічних продуктів Національного університету "Львівська політехніка", сформульовано мету роботи та задачі дослідження, показано наукову новизну та практичні результати проведеного дослідження, виділено особистий внесок здобувача, вказано відомості про апробацію роботи.

Перший розділ дисертаційної роботи присвячено ґрунтовному огляду літератури, що процесів гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів з метою одержання ароматичних кислот, особливу увагу зосереджено на одержанні бензойної кислоти а також підходів до розроблення каталізаторів гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів. Показано, що проведення технологічного процесу в умовах гетерофазного середовища суттєво підвищує його ефективність завдяки полегшеному розділенню продуктів і реагентів, що, у свою чергу, значно спрощує очищення кінцевих сполук. Однак, основною перешкодою для таких реакцій є низька ефективність міжфазних каталізаторів, що значно ускладнює впровадження гетерофазних процесів у промисловості. Визначено напрямки розроблення нових міжфазних каталізаторів реакцій гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів. На основі огляду науково-технічної літератури сформульовано мету та завдання роботи.

У **другому розділі** дисертації наведено методики синтезу мікрогелевих каталізаторів, аналіз їх фізико хімічних характеристик та дослідження в каталітичних процесах.

У **третьому розділі** представлено розроблення мікрогелевих Se-вмісних каталізаторів для процесу окиснення бензальдегіду пероксидом водню до бензойної кислоти.

Створено міжфазні каталізатори для синтезу ароматичних кислот і фенольних сполук у м'яких умовах (температура до 50 °С) шляхом гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів. Показано, що ці каталітичні системи забезпечують високу селективність (96,6–98,7 %) та вихід (85–97 %) бензойної кислоти та інших фенольних сполук у гетерофазному середовищі при температурах 20–50 °С, що робить такий метод економічно вигідним. При цьому висока ефективність досягається завдяки застосуванню Se-вмісних каталізаторів, іммобілізованих на мікротелі – полімерному матеріалі, який

змінює свої властивості (набухання, гідродинамічний радіус, розчинність) під впливом температури.

Показано вплив морфології та вмісту селену на ефективність мікрогелевих каталізаторів, коли завдяки тривимірній структурі та колоїдним властивостям мікрогелі рівномірно розподіляються на межі фаз, забезпечуючи оптимальну площу контакту, що полегшує доступ реагентів до активних центрів каталізатора, значно підвищуючи швидкість реакції.

Встановлено вплив ключових технологічних параметрів (температури, тривалості реакції, співвідношення органічного розчинника до води). Se-вмісні мікрогелеві каталізатори ефективні в широкому діапазоні співвідношень бензол/вода за м'яких умов (низькі температури, атмосферний тиск).

Четвертий розділ присвячено дослідженню ефективності розроблених Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів у процесі окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти в різних органічних розчинниках. Також проведено дослідження процесу гетерофазного окиснення анісового, вератрового та коричного альдегідів з використанням мікрогелевих Se-вмісних каталізаторів.

Показано, що завдяки полімерному носію активних Se-груп каталізатори легко відокремлюються з реакційної суміші.

Дослідження показали можливість багаторазового використання цих мікрогелевих каталізаторів: після трьох циклів окиснення зниження виходу бензойної кислоти не перевищило 3 %.

В **п'ятому розділі** представлено принципові технологічні схеми синтезу бензойної кислоти з виходом 76,6 % і селективністю 97,1 %, а також сумісного отримання анісової кислоти (вихід 33,5 %) та мехінолу (вихід 42,4 %).

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. В роботі використовували ЯМР спектроскопію. Але в Розділі 2, стор. 52 написано, що цей метод використовували для детального структурного аналізу. Структурного аналізу чого, таких даних в роботі не наведено. Також для підтвердження утворення бензойної кислоти в процесії окиснення бензальдегіду пероксидом водню з використанням мікрогелевого Se-вмісного каталізатора на стор. 61-62 наведено дані ЯМР спектроскопії. На яких ядрах робилось дослідження (рис. 3.2)?
2. Не зрозуміло, чому саме толуол було обрано, як органічний розчинник. Високу розчинність субстрату – бензальдегіду та продукту – бензойної кислоти можуть забезпечувати і інші розчинники, а саме бензол (результати таких досліджень надано в патенті дисертантки) чи етанол (як екологічний розчинник).
3. Наведіть обґрунтування вибору мольного співвідношення бензальдегід/перекис водню=1/1,3 та вихідної концентрації бензальдегіду в 2М. Чи проводили дослідження в більш концентрованих розчинах?
4. Чи проводили реакцію окиснення бензойного альдегіду перекисом водню без каталізатора?

5. В роботі наявні деякі незначні технічні помилки та описки. Наприклад, на стор. 126 в табл. 5.4 температура кипіння толуолу вказана 80,1 °C замість 110,6 °C, також немає посилання на дані, наведені в табл. 5.3. і т.п.

Зроблені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи. Розглянуті опубліковані роботи з належною повнотою передають зміст дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу

Таким чином, дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Павлюк А.С. «Основи технології окиснення ароматичних альдегідів на мікротелевих каталізаторах» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є завершеним з точки зору сформульованої мети та поставлених завдань науковим дослідженням. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною, запропонованими підходами та рівнем наукового обговорення одержаних результатів повністю відповідає вимогам спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія» та «Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії у вищих навчальних закладах (наукових установах)», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 р. №261 (зі змінами і доповненнями від 3 квітня 2019 р. № 283), п.6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Павлюк А.С. заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічна технологія та інженерія»

Офіційний опонент:

В.о. провідного наукового співробітника
відділу гетерогенного кислотно-основного каталізу
Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України
доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник



С.В. Прудіус

Підпис С.В. Прудіус засвідчую
Учений секретар ІСПЕ НАН України
кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник



С.І. Мелешевич