

ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук Мельника Степана Романовича на дисертаційну роботу Кулешової Тетяни Сергіївни «Основи технології синтезу продуктів окиснення етилбензену озоном у рідкій фазі», що подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (05.17.04 – Технологія продуктів органічного синтезу).

1 Актуальність теми. Робота спрямована на розробку перспективної технології окиснення етилбензену озоноповітряною сумішшю з метою селективного синтезу ацетофенону, який є важливою сировиною для виробництва парфумерної продукції, а також використовується для виготовлення лікарських препаратів заспокійливої дії. Незважаючи на безперервне вдосконалення традиційних методів отримання ацетофенону, вони й сьогодні мають вагомні недоліки, серед яких, насамперед, є багатостадійність, велика кількість технологічних відходів та складні системи їх очищення. Тому з технічної та екологічної точки зору розроблена автором дисертаційної роботи технологія одержання ацетофенону прямим окисненням етилбензену є дуже актуальною. Вона відрізняється від існуючих м'якими умовами окиснення та спрощеним технологічним оформленням процесу.

Актуальність теми підтверджує виконання дисертаційної роботи в рамках плану науково-дослідних робіт Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля за держбюджетною тематикою «Розробка енерго- та ресурсозберігаючих технологій» (ДН-08-17 номер держреєстрації – 0117U000563).

2 Наукова новизна. В дисертаційній роботі Кулешової Т. С. вперше вивчено реакції озону з етилбенzenом і його кисневмісними похідними, що дозволило розширити уявлення щодо реакції озону з алкіларенами аренами.

Автором встановлені нові закономірності, які доповнюють існуючі уявлення про процеси окиснення алкіларенів озоном у рідкій фазі, зокрема:

- визначені кінетичні закономірності некаталітичної реакції озону з етилбенzenом та його кисневмісними похідними в рідкій фазі. Показано, що окиснення відбувається переважно за ароматичним кільцем арени з утворенням аліфатичних пероксидів і, меншою мірою, за етильною групою з утворенням ацетофенону і проміжного продукту реакції – α -фенілетанолю;
- показано, що введення в реакційну масу 10 мол. % манган(II) ацетату в співвідношенні до субстрату суттєво запобігає озонолізу бензенового кільця, а основним напрямом перетворень стає окиснення за етильною групою з утворенням ацетофенону і α -фенілетанолацетату з виходом 76,5 і 11,2 %, відповідно. Встановлено закономірності перетворень ацильованого спирту і ацетофенону в присутності каталізатора:

- виявлено, що за умов каталізу озон переважно витрачається в реакції з відновленою формою мангану, а перетворення етилбензену та продуктів його окиснення за бічним ланцюгом відбувається за реакцією з окисненою формою мангану. Запропоновано схему каталізу манган(II) ацетатом, який пояснює селективне утворення ацетофенону;
- показано, що в процесі озонування етилбензену в присутності манган(II) ацетату α -фенілетанолацетат утворюється за схемою, яка передбачає утворення метилбензилрадикалу з окисненою формою мангану.

3 Практичне значення роботи полягає в розробленні основ маловідходної низькотемпературної технології ацетофенону озонуванням етилбензену в ацетатній кислоті в присутності каталізатора манган(II) ацетату. Перевагою запропонованої технології є її енергоефективність (низька температура і атмосферний тиск). Важливим є й те, що розроблені основи технології передбачають створення виробництва, за яким більшість відходів може бути утилізована за відомими схемами, відпрацьованими в процесах окиснення алкілбензенів молекулярним киснем. Отримані результати досліджень можуть бути також використані для розроблення промислових технологічних схем одержання ароматичних кисневмісних похідних етилбензену з використанням озоновмісних газів.

4 Загальні дані про структуру роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (п'яти розділів), висновків, списку використаних джерел (148 найменувань) та 4 додатків. Матеріали основної частини викладені на 149 сторінках, містять 42 рисунки і 28 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 172 сторінки. Оформлення роботи відповідає вимогам ДАК України.

5 Критичний огляд вмісту дисертації.

У вступі обґрунтовано актуальність, наукову новизну і практичне значення результатів дослідження, сформульовано його мету, зазначено зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами, показано особистий внесок здобувача, подано вміст і об'єм дисертації.

У розділі 1 дисертації (огляд літератури) автором проаналізовано сучасний стан проблеми технології процесів окиснення аренів киснем та озоном у рідкій фазі та переваги і недоліки промислових методів одержання ацетофенону та α -фенілетанолу. Відтак показана актуальність задач, що вирішуються в роботі, спрогнозовано очікувані результати щодо розробки основ принципово нової низькотемпературної технології одержання ацетофенону. Огляд літератури завершується висновками про ефективність існуючих технологій та формулюванням завдань для наукових дослідження.

У розділі 2 викладено опис лабораторної установки і реакторів, які використовували в роботі, методики проведення експерименту, методики очищення, синтезу і аналізу етилбензену та продуктів його перетворення. Наведено методики математичної обробки результатів: розрахунки констант швидкості, активаційних параметрів і статистичної обробки даних.

У розділі 3 наведено результати дослідження окиснення етилбензену та його кисневмісних похідних озоном в льодяній ацетатній кислоті. Показано, що

при озонуванні етилбензену в ацетатній кислоті озон переважно реагує за π -електронною системою бензенового кільця з утворенням пероксидів (63 %) з утворенням побічного продукту окиснення етилбензену за бічним ланцюгом – ацетофенону (34 %). На початковій стадії реакції паралельно з ацетофеноном ідентифікується α -фенілетанол, який веде себе як проміжний продукт реакції. Показано, що α -фенілетанол окиснюється озоном переважно за бічним ланцюгом (98 %) з утворенням ацетофенону, також ідентифікуються слідові кількості пероксидів – продуктів руйнування бензенового кільця. При озонуванні ацетофенону 92 % вихідної речовини окиснюється за бензеновим кільцем; серед продуктів озонування за бічним ланцюгом ідентифіковано 4 % бензойної кислоти та значні кількості карбон(IV) оксиду. Встановлено, що за температури до 288 К реакція озону з етилбензеном, α -фенілетанолом та ацетофеноном є радикальною, неланцюговою, і описується кінетичним рівнянням другого порядку. За підвищеної температури стає помітною витрата озону за ланцюговим шляхом з етилбензеном та ацетофеноном, що автор пояснює участю окисника в реакції з продуктами термічного розкладу пероксидів. У розділі також наведені результати дослідження впливу концентрацій реагентів на перебіг реакції, визначені ефективні константи швидкості реакції озону з субстратом, встановлені порядки за реагентами. Усі результати є обґрунтованими і достовірними.

У розділі 4 наведено результати дослідження каталітичного процесу озонування етилбензену. Показано, що найефективніш каталізатором реакції озонування етилбензену за бічним ланцюгом є манган(II) ацетат: основним продуктом окиснення етилбензену є ацетофенон (76,5 %) та α -фенілетанол-ацетат (11,2 %); загальна селективність за продуктами окиснення досягає 87,7 %. Вказано, що визначальну роль в селективному окисненні етилбензену та його кисневмісних похідних за бічним ланцюгом відіграє двостадійне окиснення, за яким озон переважно реагує з відновленою формою мангану, а впровадження субстрату в систему окиснення за бічним ланцюгом здійснюється по реакції з окисненою формою металу. Автором вивчена макрокінетика процесів озонування етилбензену та його кисневмісних похідних в присутності манган(II) ацетату. Показано, що температура мало впливає на селективність окиснення, але суттєво прискорює окиснювальні перетворення.

У 5 розділі за наведено опис препаративного синтезу ацетофенону, за ним розроблено принципову технологічну схему одержання цільового продукту. Встановлені оптимальні умови процесу одержання ацетофенону. Запропоновано конструкцію реактора і конструкційний матеріал для його виготовлення. Порівняльна техніко-економічна оцінка існуючих методів одержання ацетофенону з розробленим свідчить, що нова технологія є конкурентноздатною і може бути використана при створенні промислової установки одержання ацетофенону.

Висновки, які наведено у дисертаційній роботі, цілком відповідають одержаним результатам експериментів. Вони є коректними та достатньо аргументованими.

Перелік літератури має 148 найменувань джерел літератури, що використані автором, у тому числі 10 робіт автора з них: 5 статей у наукових фахових виданнях України та Польщі (2 – у виданні, включеному до міжнародної наукометричної бази «Scopus»), 5 – у матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій.

Таким чином, дисертаційна робота Кулешової Т. С. є актуальним, цілком завершеним науковим дослідженням. При її виконанні дисертант показав себе грамотним експериментатором, який, крім того, володіє літературними даними за тематикою та методами математичної обробки результатів. Достовірність експериментальних даних та коректність наукових висновків не викликає сумнівів.

6 Повнота викладення основних результатів.

Результати дисертації повністю викладено в публікаціях автора у наукових фахових виданнях (статтях у фахових журналах, тезах доповідей). Практична цінність роботи підтверджена актом впровадження результатів дослідження у навчальний процес Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. Дисертацію оформлено згідно вимог ДАК України.

7 Зауваження.

Незважаючи на викладене вище, вважаю за необхідне зробити наступні зауваження до дисертаційної роботи:

1. Для всебічного обґрунтування обраного методу дослідження було б корисним доповнити літературний огляд інформацією щодо питань утилізації відходів при одержанні оксигенвмісних похідних етилбензену.
2. Цілком доречно було б навести первинні дані з розрахунку констант швидкостей реакцій озону з етилбенzenом та його похідними, а також методики визначення кінетичної області перебігу реакцій.
3. При виборі каталізатора процесу озонування етилбензену порівняння активності солей металів змінної валентності зроблене лише за однієї температури, тоді як максимум активності кожного з металів може по-різному залежати від температури реакції.
4. У дисертаційній роботі слід було б приділити більше уваги питанню регенерації відходів, утворення яких передбачається за технологією. Не наведені показники, за рахунок яких технологія характеризується в роботі як екологічно безпечна.
5. Незрозуміло, чим зумовлені такі високі (1412,3 кг/т ацетофенону) прийняті втрати ацетатної кислоти при розрахунку економічних показників процесу озонування етилбензену (табл. 5.1).
6. Рисунки 2.2, 2.3, які стосуються опису лабораторних реакторів, слід було б проробити ретельніше, оскільки зокрема відсутні позначення окремих елементів реакторів.
7. У роботі допущено ряд невдалих і некоректних виразів (реакція Фріделя-Кравца, реакція протікає, селективність окиснення, режим окиснення Mn(IV), розсід тощо) та граматичних і стилістичних неточностей.

Наведені вище зауваження, проте, принципово не впливають на загальну оцінку дисертації Кулешової Т. С. і не зменшують загального позитивного враження про роботу, оскільки вони безпосередньо не стосуються основних наукових положень та результатів, що виносяться на захист.

8 Висновок

Дисертаційна робота Кулешової Т. С. є завершеною науково-дослідною працею і за обсягом виконаних досліджень, своєю актуальністю та ступенем обґрунтованості наукових положень, новизною одержаних результатів, теоретичним та практичним значенням, висновками повністю відповідає п. 10 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 167 від 6 березня 2019 р., що пред'являються до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (05.17.04 – Технологія продуктів органічного синтезу).

Професор кафедри технології органічних продуктів
Національного університету «Львівська політехніка»,
доктор технічних наук, професор

Мельник С. Р.

Підпис Мельника С.Р. підтверджую:
Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»



Брилинський Р.Б.