

ВІДГУК

Офіційного опонента на дисертаційну роботу Гес Наталії Леонідівни **КОНВЕРСІЯ ФРУКТОЗИ ДО АЛКІЛЛАКТАТІВ ТА ЛЕВУЛІНОВОЇ КИСЛОТИ НА SnO_2 -ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**

подану на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 102 Хімія, галузь знань – 10-Природничі науки

Загальні дані про структуру роботи. Дисертаційна робота викладена на 164 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури (178 найменувань) та додатку. У **вступі** автором лаконічно та обґрунтовано викладено актуальність роботи, зв'язок із науковими програмами, мету і завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача, апробацію результатів, інформацію про наукові публікації та структуру дисертації. У **першому розділі** наведено огляд літератури, в якому розглянуто фізичні та хімічні властивості фруктози, як сировина для одержання корисних хімічних речовин, а саме: метиллактату, етиллактату та левулінової кислоти. Окремо розглянуті кислотні каталізатори для перетворення фруктози: гетерогенні каталізатори для синтезу алкіллактатів та каталізатори для одержання левулінової кислоти з моноцукрів. У **другому розділі** описано експериментальні методики синтезу металоксидних каталізаторів $x\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом співосадження, $x\text{SnO}_2/\text{MO}$ методом просочування різних носіїв, $\text{Zr}_x\text{Si}_y\text{Sn}_z$ золь-гель методом та методи дослідження одержаних матеріалів. Докладно описані методики каталітичного експерименту в стаціонарному та динамічному режимі. **Третій розділ** присвячений розробці методів синтезу змішаних оксидів як каталізаторів конверсії фруктози до метиллактату та етиллактату на $x\text{SnO}_2/\text{MeO}$ та $x\text{MeO-ySnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторах. В **четвертому розділі** представлено результати синтезу змішаних потрійних $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксидів та з'ясування оптимальних умов для утворення сильнокислотних центрів на їх поверхні. Також описуються результати досліджень каталітичної

Україна
Національна академія наук України
ІНСТИТУТ СОРЕНІЇ ТА ПРОБЛЕМ
ЕНДОЕКОЛОГІЇ
Ідентифікаційний код 05398131
№ 29
« 02 » 02 2024 р.
03164 м. Київ-164, вул. ген. Наумова, 13

активності синтезованого суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду в реакції конверсії фруктози до левулінової та мурашиної кислот.

Всі розділи дисертаційної роботи викладені в логічній послідовності й органічно пов'язані між собою. Слід окремо відзначити побудову діаграми “склад $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду – сила кислотних центрів” для $Zr_xSi_ySn_z$ зразків, виходячи з якої найвища сила кислотних центрів ($H_0 = -14.52$) спостерігається для зразків, концентрація катіонів яких знаходиться в межах $21 \leq Zr^{4+} \leq 29$, $60 \leq Si^{4+} \leq 67$ та $11 \leq Sn^{4+} \leq 20$ ат. %.

Розробка синтезу нових сильнокислотних змішаних оксидів, які здатні каталізувати розклад цукрів, які вважаються відновлювальним джерелом цінної сировини, з утворенням складних ефірів молочної кислоти та левулінової кислоти є практично важливою та **актуальною** задачею.

Дисертаційна робота належить до важливого циклу досліджень, пов'язаних з держбюджетними темами науково-дослідних робіт Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України.

Метою роботи є розробка стабільних селективних каталізаторів на основі змішаних SnO_2 -вмісних оксидів для процесу конверсії фруктози до етил- та метиллактатів та левулінової кислоти та пошук оптимальних умов цих реакцій.

Достовірність результатів та наукова новизна роботи. Автором отримано великий і цінний об'єм експериментального матеріалу. Достовірність результатів роботи забезпечена використанням сучасних фізико-хімічних методів: рентгенофазовий аналіз, адсорбція/десорбція азоту, термогравіметрія, електронна мікроскопія, ІЧ-, UV-Vis-, ЯМР-, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, газова та рідинна хроматографія, вимірювання параметрів кислотності та основності синтезованих каталізаторів та інші. Сформульовані у роботі положення та принципові висновки мають достатнє експериментальне й теоретичне обґрунтування.

Автором *вперше*:

1. Запропоновано спосіб одержання алкіллактатів з спиртових розчинів фруктози на розробленому $10\text{SnO}_2\text{-}5\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі з найбільшим виходом за етиллактатом 45–50%.
2. Вперше синтезовано потрійний сильнокислотний $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксид та визначено концентраційне поле утворення суперкислотних ($H_0 = -14.52$) центрів при вмісті катіонів $21 \leq \text{Zr}^{4+} \leq 29$, $60 \leq \text{Si}^{4+} \leq 67$, $11 \leq \text{Sn}^{4+} \leq 20$ ат. %.
3. Запропоновано модель суперкислотних L центрів потрійного $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиду.
4. Показано можливість одержання левулінової та мурашиної кислот на суперкислотному $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ каталізаторі з 20% водного розчину фруктози в стаціонарному режимі з виходом левулінової та мурашиної кислот 80% та 90%, відповідно.

Практична значимість одержаних результатів роботи. Робота має чітке практичне спрямування, а саме створення стабільних селективних каталізаторів на основі змішаних $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ -вмісних оксидів для процесу конверсії фруктози до етил- та метиллактатів та левулінової кислоти та пошук оптимальних умов цих реакцій.

Дисертаційна робота оформлена належним чином, матеріал викладено чітко, гарною українською мовою практично без помилок, ілюстрації виконані на високому рівні. Неточності та деякі невдалі вирази зустрічаються вкрай рідко.

До дисертаційної роботи можна зробити зауваження:

- 1) Стр. 76. «іони Sn^{4+} на поверхні нанесених оксидів за своєю будовою можуть бути октаедрично ($^{\text{VI}}\text{Sn}^{4+}$) та тетраедрично ($^{\text{IV}}\text{Sn}^{4+}$) координованими». Потрібно $^{\text{VI}}\text{Sn}^{4+}$ замінити на $^{\text{VIII}}\text{Sn}^{4+}$.

- 2) Стр. 76. Підпис до рис. 3.6. «UV-Vis спектри дифузного відбиття (а) та ширина забороненої зони (б)». Рис. (б) це також спектри дифузного відбиття тільки в координатах $f(\text{КМ}) \sim e$ (eV).
- 3) Чи є різниця в каталітичних властивостях $20\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, одержаних методом співосадження і просочення? В першому випадку гама- Al_2O_3 , в другому аморфний Al_2O_3 .
- 4) Чи була напрацьована дослідна партія цільових продуктів, наприклад, метиллактата і як ви плануєте виділяти його з суміші?
- 5) Стр. 88. В табл. 3.3 не вказана концентрація SnO_2 в зразках $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{K}_2\text{CO}_3)$ відносно всіх інших. Для $5\text{ZnO}-10\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ селективність за МЛ – 56%, а в тексті 70 %.
- 6) Навантаження на каталізатор «ммоль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$ », що означає « $\text{мл}_{\text{кат}}$ »?
- 7) Чому не використовували ТПД МС аміаку для визначення сили і кількості кислотних центрів?
- 8) Стр. 108. «З рис. 4.1 видно, що криві розподілу пор за розміром, отримані за допомогою методу DFT з ізотерм десорбції, подібні для зразків $\text{Zr}_{15}\text{Si}_{30}\text{Sn}_{55}$ та SnO_2 . Це може свідчити про формування окремої фази діоксиду олова в матриці $\text{Zr}_{33}\text{Si}_{67}$ при збільшенні кількості Sn^{4+} ». Такий висновок можна зробити тільки з даних рентгенофазового аналізу.

В цілому ж, дисертаційна робота свідчить про високий теоретичний, експериментальний та науковий рівень автора. Зазначені зауваження не відіграють принципового значення при загальній позитивній оцінці роботи.

Опубліковані 7 статей у фахових виданнях, тези 12 доповідей на конференціях та симпозіумах відображують основний зміст дисертаційної роботи.

Заключна оцінка дисертаційної роботи. Оцінюючи дисертаційну роботу в цілому, можна констатувати, що вона є завершеним науковим дослідженням в якому вирішене актуальне наукове завдання по розробці стабільних селективних каталізаторів на основі змішаних SnO_2 -вмісних

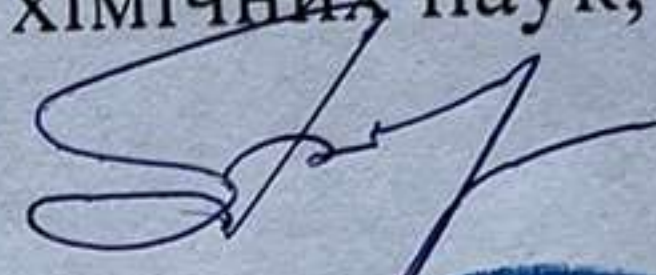
оксидів для конверсії фруктози до етил- та метиллактатів та левулінової кислоти та пошук оптимальних умов цих реакцій.

Дана дисертаційна робота відповідає вимогам, передбачених «Порядком присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою № 44 Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року, а Гес Наталія Леонідівна заслуговує присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент:

завідувач лабораторії оксидних наноконкомпозитів Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

М.В. Борисенко



2 лютого 2024 року

Підпис М.В. Борисенка засвідчую:

Вчений секретар ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України

кандидат хімічних наук



А.М. Дацюк