

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гес Наталії Леонідівни
**"КОНВЕРСІЯ ФРУКТОЗИ ДО АЛКІЛЛАКТАТІВ ТА ЛЕВУЛІНОВОЇ
КИСЛОТИ НА SnO₂-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ",**

подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії
(галузь знань 10 Природничі науки, спеціальність 102 Хімія)

Актуальність теми дисертації

Невпинне погіршення стану навколишнього середовища та вичерпність викопних ресурсів сприяють інтенсивному розвитку процесів «зеленої» хімії та активному використанню відновлювальних біоресурсів. Тому останнім часом дослідниками всього світу все більше уваги приділяється вивченню та впровадженню у промисловість процесів так званої біопереробки ("biorefining"), покликаних забезпечити промисловість хімічними речовинами, що є продуктами конверсії біомаси.

Вуглеводи біомаси є одним з найпоширеніших джерел вуглецю, однак, основна їх частина представлена малорозчинною та низько реакційноздатною целюлозою. Остання може бути гідролізована до простих вуглеводів, на основі яких шляхом дегідратації отримують 5-гідроксиметилфурфурол або інші речовини-платформи (фурфурол, левулінова кислота, молочна кислота та її естери, тощо), що можуть служити сировиною для сотень нових синтезів із одержанням нового покоління біополімерних матеріалів, палив, фармацевтичних препаратів, пестицидів, харчових добавок та ряду інших важливих хімічних речовин.

При цьому актуальним питанням залишається пошук активних та селективних каталізаторів для гетерогенно-каталітичної реалізації процесів отримання речовин-платформ та технологічно зручних умов проведення відповідних реакцій.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації. Для вивчення властивостей одержаних каталізаторів дисертанткою застосовано ряд сучасних фізико-хімічних методів дослідження, зокрема, низькотемпературну адсорбцію/десорбцію азоту, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, просвічуючу електронну мікроскопію (ТЕМ), скануючу електронну мікроскопію (СЕМ), УФ-спектроскопію, ЯМР, газову та рідинну хроматографію, що дозволило одержати достовірні експериментальні результати та зробити обґрунтовані висновки.

Україна
ІНСТИТУТ СОРЕЦІЇ ТА ПРОБЛЕМ
ЕНДОЕКОЛОГІЇ
Ідентифікаційний код 05398131
№ 26
« 01 » 02 2024 р.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

Розроблено методики синтезу ряду металоксидних каталізаторів шляхом співосадження та просочування різних носіїв. Отримані зразки охарактеризовано з застосуванням ряду фізико-хімічних методів.

Запропоновано спосіб одержання метил- та етиллактатів із спиртових розчинів фруктози на синтезованому Sn-вмісному каталізаторі. Показано, можливість отримання на основі концентрованого 13% розчину фруктози в 98% етанолі етиллактату з виходом 45–50% в стаціонарних умовах (160 °C, 3 год). Знайдено також, що на основі 4.8% розчину фруктози у 80% метанолі за проточної реалізації процесу (180 °C, тиск 3.0 МПа при навантаженні на 10SnO₂–5ZnO/Al₂O₃ каталізатор у 1.5 ммоль C₆H₁₂O₆/млкат/год) одержується метиллактат з виходом 65 моль% за 100% конверсії фруктози.

Запропоновано підходи до механізму реалізації перетворення фруктози до алкіллактатів на L-центрах каталізатора.

Вперше синтезовано потрійний сильноокислотний ZrO₂–SiO₂–SnO₂ оксид та визначено концентраційне поле формування суперкислотних центрів (H₀ = –14.52). Запропоновано модель формування таких суперкислотних L центрів, що полягає у виникненні надлишкового позитивного заряду на координаційно ненасичених іонах Zr⁴⁺, а сильні L центри з H₀ = –11.35 можуть утворюватися на основі тетраедричнокоординованих іонів IVSn⁴⁺.

Продемонстровано можливість одержання левулінової та мурашиної кислот з 20% водного розчину фруктози в стаціонарному режимі на суперкислотному потрійному оксиді ZrO₂–SiO₂–SnO₂. Встановлено умови проведення процесу (180 °C, 3,5 год, співвідношення фруктоза:каталізатор=20:1), за яких вихід левулінової та мурашиної кислот складає 80% та 90%, відповідно.

Практичне значення одержаних результатів.

Запропоновано спосіб одержання метиллактату з фруктози на синтезованому ZnO-SnO₂/Al₂O₃ каталізаторі. Подано заявку на патент України на винахід «Спосіб одержання метиллактату з фруктози» (заявка а202104096 від 13.07.2021).

Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях і особистий внесок у них автора.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 20 робіт: 7 статей у фахових виданнях, 5 з яких реферовані у SCOPUS та тези 13 доповідей на конференціях. Робота пройшла апробацію на спеціалізованих наукових форумах. Дисертанткою особисто виконано основну частину

експериментальної роботи, обробку та попередній аналіз результатів, вона приймала участь у підготовці матеріалів статей до друку.

Загальні дані про структуру роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел (178 найменувань). Роботу викладено на 164 сторінках, вона містить 54 рисунки та 24 таблиці.

У Вступі наведено актуальність дисертаційного дослідження, зв'язок дисертаційної роботи з плановою тематикою ІСПЕ НАН України, сформульовано мету роботи та задачі дослідження, показано наукову новизну та практичне значення результатів, виділено особистий внесок здобувача, вказано відомості про публікації та апробацію роботи.

Перший розділ дисертації присвячено огляду літератури, в якому розглянуто потенціал простих вуглеводів як сировини для отримання цінних продуктів хімічної промисловості, фізичні та хімічні властивості фруктози, способи отримання та напрямки використання левулінової кислоти, метил- та етиллактату. Розглянуто хімізм альдольної конденсації фруктози до алкіллактатів за гомогенно- та гетерогенно-каталітичної реалізації процесу.

На основі проведеного аналізу літературних даних сформульовано мету та задачі дисертаційної роботи.

У другому розділі дисертації перелічено використані у роботі вихідні речовини та матеріали, фізико-хімічні методи дослідження зразків та методики каталітичних випробувань.

У третьому розділі наведено експериментальний матеріал, присвячений розробці методів синтезу змішаних оксидів як каталізаторів альдольної конденсації фруктози до метил- та етиллактатів.

Запропоновано спосіб одержання Sn-оксидних каталізаторів простим методом просочення гранульованого γ - Al_2O_3 . За допомогою УФ-Vis спектроскопії встановлено наявність тетраедрично координованих іонів IVSn^{4+} на поверхні зразків з 10-20 мас.% SnO_2 . Знайдено, що добування системи $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5 мас.% ZnO дозволяє одержувати зразки з слабкими кислотними ($\text{H}_0\text{max} = +3.3$) та основними ($\text{H-max} = +7.2$) центрами одночасно. Практичній інтерес може становити одержання етиллактату з 50% виходом на основі концентрованих 13% розчинів фруктози у 98% етанолі за 160 °C в стаціонарному режимі. Досліджено також одержання метиллактату в проточному режимі. Підібрано умови, за яких забезпечується 100 % конверсія фруктози з 65 % молярним виходом метиллактату.

Запропоновано схему перетворення фруктози до алкіллактатів, за якою першу стадію альдольної деконденсації фруктози до дигідроксиацетону та гліцеральдегіду каталізують кислотні $IVSn^{4+}$ L-центри. Ці ж $IVSn^{4+}$ L-центри ініціюють останню стадію – ізомеризацію геміацеталу піровиноградного альдегіду до алкіллактату.

Четвертий розділ присвячено цілеспрямованому синтезу потрібного сильнокислотного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду, для якого було знайдено концентраційне поле утворення кислотних центрів з $H_0 = -14.52$.

Відповідно до визначеного розподілу кислотних центрів за їх силою, на поверхні зразка $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ знаходиться 10% суперкислотних центрів ($-12.14 \geq H_0 \geq -14.52$) та 40% сильно кислотних центрів в інтервалі $-8.2 \geq H_0 \geq -12.14$ при загальній кислотності у 1.5 ммоль/г.

Суперкислотна природа ZrO_2-SiO_2-SnO оксиду підтверджена електронними спектрами дифузного відбиття зразків, з яких розраховано граничну ширину забороненої зони, що склала $3.8 \div 4.0$ еВ. У РФ-спектрах високоенергетичні зсуви $Zr 3d_{5/2}$ і $Sn 3d_{5/2}$ -рівнів вказують на зсув електронної густини від атомів цирконію та олова до атомів кремнію. Перелічене підтверджує, що суперкислотність $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду пов'язана з утворенням координаційно-ненасичених іонів Zr^{4+} як сильних центрів Льюїса.

Запропоновано схему утворення кислотних центрів Льюїса на поверхні суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду.

Досліджено активність суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду в реакції ацилювання толуолу оцтовим ангідридом. Показано, що суперкислотний $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатор забезпечує 100% конверсію оцтового ангідриду з 45%-селективністю за цільовим 4-метилацетофеноном за $150^\circ C$. Вища активність $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду, порівняно з цеолітами в цій реакції пов'язана з наявністю суперкислотних центрів, а також більш розвиненою питомою поверхнею та більшим розміром пор.

Суперкислотний $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксид протестовано як каталізатор конверсії 20% водного розчину фруктози до левулінової та мурашиної кислот в стаціонарному режимі за $160-190^\circ C$ та атмосферного тиску впродовж 1-5 годин.

Встановлено, що суперкислотний $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатор за $180^\circ C$ забезпечує 100% конверсію 20% водного розчину фруктози з виходом левулінової та мурашиної кислот до 80% та 90%, відповідно.

Запропоновано оптимальне вагове співвідношення фруктоза:каталізатор = 20:1, що у 20 разів менше за відомі співвідношення для каталізаторів на основі сульфосмол в процесі одержання левулінової кислоти.

До дисертаційної роботи Гес Н.Л. можна зробити наступні зауваження:

1. У методичному Розділі 2 описано загальновідомі основи використаних фізико-хімічних методів, тоді як доцільно було би вказати конкретні методики та умови проведення досліджень. У Розділах 3 та 4 вступні частини варто було би перенести у Літературний огляд. На ЯМР-спектрах (рис. 3.8, 3.12,...) не позначено хімічні зсуви, що значно полегшило би сприйняття результатів.

2. Каталізатор $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ було регенеровано шляхом прожарювання та промивки водою (с. 92). При цьому зауважено, що активність відновилася, але результати повторної роботи не наведено. Тоді як на с. 134 наведено три послідовні цикли роботи каталізатора $\text{Zr}_{29}\text{Si}_{60}\text{Sn}_{11}$, але не обговорено чим спричинено різний розподіл продуктів у трьох циклах.

3. На с. 98. зазначено, що визначено оптимальні умови процесу конверсії фруктози до метиллактату. На думку опонента коректніше було би говорити про встановлення технологічно прийнятних умов проведення відповідних реакцій.

4. При аналізі результатів досліджень на с. 100 дискутується питання наявності у зразках слабких та сильних В та L центрів. Напрошується ідентифікація центрів за природою (В та L центрів) та їх розподіл за силою.

5. Список опублікованих праць на початку дисертації (с. 11-13) налічує 13 тез доповідей, однак їх чомусь 12 у Додатку А. Крім того, у роботі зустрічається ряд неточностей щодо використання термінології. Наприклад, на с. 25 у назві підрозділу використано термін «вуглеводні» замість «вуглеводи», про які йде мова за текстом; використовується поєднання «складний естер» (с. 30, 33), тоді як естери завідомо є складними ефірами за старою термінологією; зустрічається як «естерифікація», так і «етерифікація».

Зроблені зауваження носять рекомендаційний характер, не заторкують, основних положень дисертаційної роботи, не применшують її наукової та потенційної практичної значущості, а тому не впливають на високу оцінку дисертації в цілому.

Розглянуті опубліковані роботи з належною повнотою передають зміст дисертаційної роботи.

Таким чином, дисертаційна робота Гес Н.Л. «Конверсія фруктози до алкіллактатів та левулінової кислоти на SnO_2 -вмісних каталізаторах» є

завершеним з точки зору сформульованої мети та поставлених задач дослідженням, характеризується актуальністю, має теоретичне і практичне значення, а за об'ємом експериментальних досліджень, спектром обраних об'єктів, запропонованими підходами та рівнем наукового обговорення одержаних результатів повністю відповідає вимогам спеціальності 102 Хімія та «Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії у вищих навчальних закладах (наукових установах)», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 року № 261 (зі змінами і доповненнями від 03 квітня 2019 року № 283), пунктам 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 КМУ від 12 січня 2022 року № 44, а її автор, *Гес Наталія Леонідівна*, заслуговує присудження наукового ступеня доктор філософії за галуззю знань 10 Природничі науки, спеціальністю 102 Хімія.

Зав. відділу каталітичного синтезу
Інституту біоорганічної хімії та
нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
доктор хімічних наук, проф.



Любов ПАТРИЛЯК

