

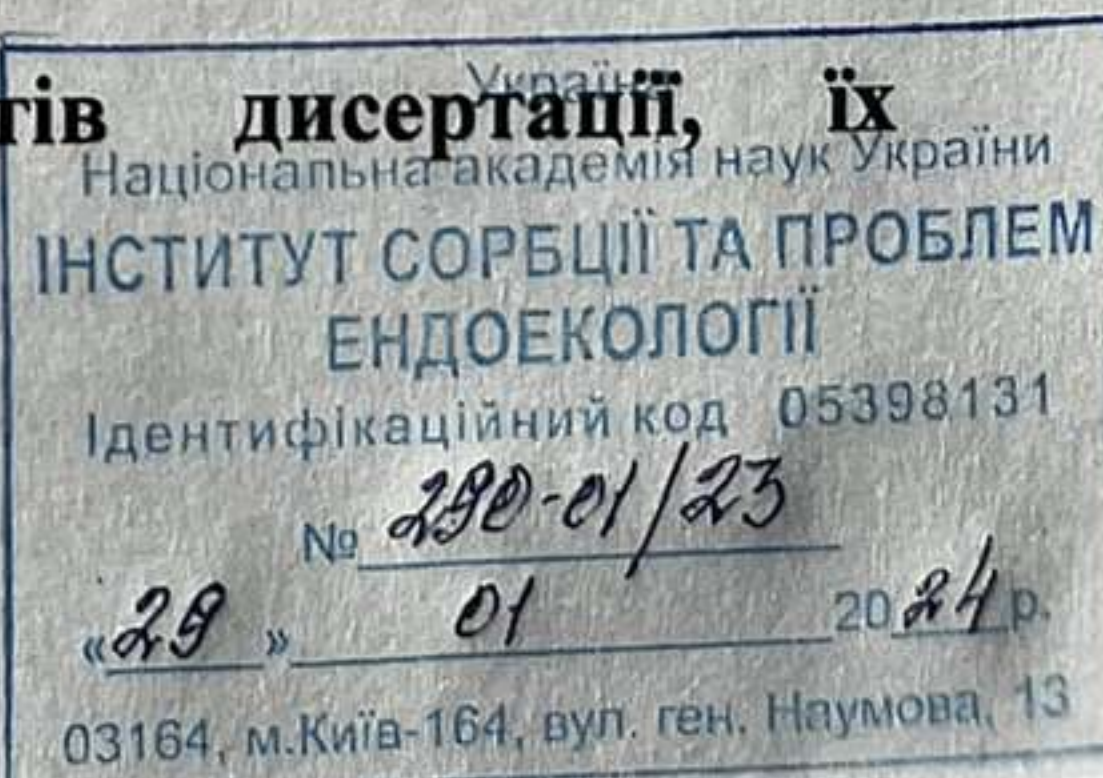
РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу
Гес Наталії Леонідівни на тему «Конверсія фруктози до алкіллактатів та левулінової кислоти на SnO₂-вмісних каталізаторах», представлена на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 - Природничі науки за спеціальністю 102 - Хімія

Актуальність теми дисертації.

В даний час запропоновано велику різноманітність каталітичних процесів, що включають перетворення вуглеводної фракції біомаси на продукти, які є вихідними речовинами для синтезу полімерів. Вуглеводи, зокрема цукри, є дуже цінними відновлювальними ресурсами, і на даний час вони вважаються важливою сировиною для «зеленої хімії». Основними продуктами кислотно-основної каталітичної конверсії вуглеводів є 5-гідроксиметилфурфурол, левулінова кислота, молочна кислоти та їх естери. Молочна кислота та її естери використовуються для виробництва біодеструктуючих полімерів, які на відміну від широко застосованого поліетилену чи поліпропілену достатньо швидко (в залежності від умов знаходження, форми виробу) за 3-12 місяців повністю розкладаються мікроорганізмами до діоксиду вуглецю та води. Одним із перспективним і екологічно сприятливих серед алкіллактатів є етиллактат, який, на відміну від інших в великих кількостях продукується взаємодією молочної кислоти та етанолу, який одержують з поновлюваної сировини. Етиллактат може використовуватися як харчова добавка, також, у парфумерії; як ароматизатор і розчинник. Проте, краща ректифікація метиллактатних продуктових сумішей, а також значно нижча ціна метанолу, обумовлює необхідність роботи з метиллактатом. Метиллактат розглядається як зелений розчинник, оскільки має високу температуру кипіння і є потенційною речовиною для синтезу біорозкладних полімерів. Левулінова кислота має багато застосувань в таких галузях як харчова промисловість, виробництво напоїв, фармацевтична, парфумерна, текстильна та полімерна промисловість. Це обумовлює **актуальність** дисертаційної роботи Н.Л. Гес, в якій вперше запропоновано використання змішаних оксидів, синтезованих простим методом нанесення, як ефективних каталізаторів одержання метиллактату в проточному режимі, а також проведено систематичне дослідження впливу умов синтезу на кислотність потрійних змішаних ZrO₂-SiO₂-SnO₂ оксидів, як потенційних каталізаторів одержання левулінової кислоти.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.



Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

- Запропоновано простий метод одержання SnO_2 -вмісних оксидів як каталізаторів для синтезу алкіллактатів до фруктози як поновлювальної сировини. Знайдено оптимальні умови проведення реакції в стаціонарному та проточному режимах.
- Запропоновано схему перетворення фруктози до алкіллактатів на іонах IV Sn^{4+} , як L-центрах каталізатора.
- Вперше синтезовано потрібний сильнокислотний $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксид та визначено концентраційне поле утворення суперкислотних центрів ($H_0 = -14.52$).
- Такий суперкислотний каталізатор забезпечує 100% конверсію 20% водного розчину фруктози з виходом левулінової та мурашиної кислот 80 та 90% відповідно.
- Запропоновано схему утворення кислотних центрів Льюїса на поверхні суперкислотного $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиду.
- Знайдено оптимальні умови перетворення фруктози до левулінової та мурашиної кислот на розробленому суперкислотному $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ каталізаторі.

Наукові дослідження були виконані здобувачем в відділі гетерогенного кислотно-основного каталізу Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України в рамках бюджетної програми 39 НТ-2017 «Каталітична конверсія моноцукрів у хімічні продукти широкого застосування» (№ Держреєстрації 0117U002158) та 46 НТ-2022 «Каталітична конверсія вуглеводів у C2-C3 поліоли та естери гідроксикарбонових кислот» (№ Держреєстрації 0122U000237 під керівництвом старшого наукового співробітника, к.х.н., с.н.с. Прудіус С.В.).

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання, яке полягало в розробці селективних каталізаторів та пошуку оптимальних умов конверсії фруктози до етил- та метиллактату та левулінової кислоти виконано повністю, здобувачка повною мірою оволоділа методологією наукової діяльності.

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

За своїм змістом дисертаційна робота Гес Н.Л. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 102 Хімія, спеціалізація – фізична хімія та є завершеною науковою працею. За результатами перевірки дисертаційної роботи за допомогою програми Unichesk на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Гес Н.Л. є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації,

компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Мова та стиль викладення результатів.

Дисертаційна робота написана українською мовою та складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури (178 найменувань) та додатку. Загальний обсяг дисертації складає 161 **сторінок**, містить 43 рис., 9 табл. та 13 схем.

У *вступі* обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовані мета та задачі дослідження, показана наукова та практична цінність отриманих результатів. У *першому розділі* ґрунтовно і на високому науковому рівні представлено стан досліджень проблеми, а саме перетворення вуглеводної біомаси в хімічні речовини-платформи. Показано, що саме каталізатори, які містять у своєму складі діоксид олова, мають спорідненість до перетворення моноцукрів до алкіллактатів. У *другому розділі* описано методи синтезу оксидних систем: співосадження, просочення, імпрегнування та золь-гель. Також наведено перелік методів дослідження синтезованих змішаних оксидів, зокрема рентгено-фазовий аналіз, адсорбція-десорбція азоту, диференціально-термічний аналіз, УФ-спектроскопія, скануюча електронна та тунельна електронна мікроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія. Дослідження продуктів каталітичних експериментів у проточному та стаціонарному режимах здійснювалось за допомогою газової та рідинної хроматографії, а також з застосуванням спектрометрії ядерного магнітного резонансу вуглецю-13 (^{13}C ЯМР) та твердотільного ядерного магнітного резонансу (ЯМР).

У *третьому розділі* представлено результати пошуку ефективних каталізаторів, які одержують різними методами синтезу, для конверсії концентрованих спиртових розчинів фруктози до етил- та метиллактату. За допомогою титриметричного методу визначено кислотно-основні параметри синтезованих оксидних систем. Синтезовані змішані оксиди охарактеризовано методами рентгено-фазового аналізу та низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, UV-Vis спектроскопії. Каталітичні експерименти проводили як в стаціонарному так і в проточному режимах з використанням реактора з нерухомим шаром каталізатора. Знайдено оптимальні умови реакції для одержання цільових продуктів. Запропоновано схему перетворення фруктози до алкіллактатів.

У *четвертому розділі* докладно досліджено синтез та фізико-хімічні властивості змішаних потрійних $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксидів. Вперше з'ясовано оптимальні умови для утворення суперкислотних центрів на їх поверхні. Активність суперкислотного $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиду протестована в реакції

ацилювання толуолу оцтовим ангідридом. Також в розділі описуються результати досліджень каталітичної активності суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду в конверсії фруктози до левулінової та мурашиної кислот.

Висновки містять основні результати роботи.

У *додатку* наведено перелік наукових праць автора.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

З вищенаведеного випливає, що дисертаційна робота «Конверсія фруктози до алкіллактатів та левулінової кислоти на SnO_2 -вмісних каталізаторах» є завершеною науковою роботою. А про наукову цінність отриманих Н.Л. Гес результатів свідчать її публікації у провідних міжнародних виданнях.

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.

Наукові результати дисертації висвітлені у 20 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 2 статті у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 5 статей у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science та Scopus, з яких 5 статей у виданнях, віднесених до Q2-Q4, відповідно до класифікації SCImago Journal.

Також результати дисертації були апробовані на 13 наукових фахових конференціях.

Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. В експериментальній частині при описі процедури синтезу каталізаторів не наведено, чим саме було обумовлено вибір температури прожарювання $550^\circ C$ та $750^\circ C$.
2. За рахунок чого відбувається зменшення величини питомої поверхні (на 20-30%) при допуванні SnO_2/Al_2O_3 невеликою кількістю MgO (0.1%-5%)? (Стор.71). Чи спостерігається залежність між значенням питомої поверхні та вмістом допантів?
3. При використанні двох методів для вивчення розподілу пор за розмірами (DFT, ВЛН) (стор. 69, табл. 3.1) не наведено порівняльного аналізу одержаних результатів.
4. При описі кривих розподілу пор за розмірами (Стор. 109, Рис.4.1.) використано позасистемні одиниці, а саме ангстреми.
5. У дисертації не наведено даних щодо впливу параметрів поруватої структури зразків на їх на каталітичну активність та не проаналізований вплив структури і текстурних характеристик одержаних зразків на склад оптимального каталізатора.

6. Не дуже зручні для сприйняття деякі рисунки, наприклад 3.8, 3.12, 3.18, 4.17, оскільки на сигналах не позначено, де саме вихідні реагенти, а де продукти реакції, і треба постійно повертатися до частини тексту, де наведена ідентифікація продуктів.
7. Не описана методика визначення кислотних центрів за тестовою реакцією перетворення 2-метил-3-бутин-2-олу (МБОН), хоча в тексті дисертації наведено температурно-програмовані (ТПР) профілі утворення МБІНУ та Преналю, адсорбованого на зразку $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ (Стор. 115, Рис.4.7).

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу.

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Гес Наталії Леонідівни на тему «Конверсія фруктози до алкіллактатів та левулінової кислоти на SnO_2 -вмісних каталізаторах» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 10 - Природничі науки за спеціальністю 102-Хімія. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в 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 (зі змінами згідно з Постановою Кабінету Міністрів № 341 від 21.03.22. р.), а здобувач Гес Наталія Леонідівна заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 - Природничі науки за спеціальністю 102 - Хімія.

Рецензент:

Ст.н.с., відділу окислювальних
гетерогенно-каталітичних процесів
ІСПЕ НАН України
к.х.н., ст.н.с.

Світлана ХАЛАМЕЙДА

Підпис Халамейди С.В. засвідчую
Вчений секретар ІСПЕ НАН України

Світлана МЕЛЕШЕВИЧ



«29» січня 2024 року.