

## **ВІДГУК**

офіційного опонента на дисертаційну роботу А.М.Миліна  
**„Каталітичний синтез етиллактату і молочної кислоти на основі  
гліцерину“**,

подану до захисту на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук  
зі спеціальності 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія

### **Актуальність теми дисертації**

За останні п'ятнадцять років світові потужності у виробництві біодизельного палива на основі природних олій зросли від 1 млн тонн до 27 млн тонн. Незважаючи на гострі дебати щодо правомірності використання харчових олій для одержання палива, вони все ж залишаються основною сировиною при синтезі естерів жирних кислот. У зв'язку з цим все більше загострюється питання кваліфікованого використання побічного продукту алкохолізу олій - гліцерину. Відомо, що переробка сирого гліцеринового шару до гліцерину фармацевтичної чистоти, який широко запотребований в косметології та інших галузях, є доволі складною та коштовною процедурою, що суттєво збільшує собівартість і так недешевого біопалива. Тому пошук нових способів використання гліцеринових відходів з одержанням важливих хімічних речовин є актуальною задачею.

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій**

Дисертаційну роботу виконано на належному науковому рівні, із застосуванням таких експериментальних методів як рентгенофазовий та рентгенофлуорисцентний аналіз, ДТА, низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту, ІЧ-, ЯМР-спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, газова хроматографія, десорбційна мас-спектрометрія, а також каталітичні методи.

Одержані дисертантом результати проаналізовано з урахуванням досягнень в області кислотно-основного каталізу, а тому сформульовані в роботі наукові положення, висновки та рекомендації є цілком обґрунтованими.

### **Наукова новизна дисертаційної роботи**

Розроблено спосіб одержання оксидної системи  $ZrO_2 - TiO_2$  як ефективного каталізатора перетворення дегідроксиацетону до етиллактату. Встановлено оптимальне співвідношення між оксидами цирконію та титану та оптимальні умови перебігу процесу.

Встановлено можливість перетворення слабо концентрованого розчину 1,3-дегідроксипропанону-2 до молочної кислоти та етиллактату на амфотерному каталізаторі  $ZrO_2 - TiO_2$ .

Досліджено кислотні та основні властивості оксидної системи  $ZrO_2 - TiO_2$  низкою методів. Встановлено кількість кислотних та основних активних центрів методом титрування з індикаторами Гаммета, доведено амфотерну природу системи при термопрограмованому перетворенні метил-3-бутин-2-олу та методом ІЧ-спектроскопії з використанням молекулярних зондів.

Синтезовано церійвмісний каталізатор  $CeO_2/Al_2O_3$ , що забезпечує селективне парофазне окиснення гліцерин-етанольної суміші до етиллактату при 230 °С.

Оцінено активність низки цеолітів у дегідратації етиллактату до етилакрилату. Найактивнішим та найселективнішим каталізатором виявився цеоліт типу Y у вихідній натрійовій формі.

Запропоновано використання мідьвмісного каталізатора на магній-цирконій-оксидній основі для одержання лактату натрію на основі гліцерину. Останній забезпечує 90 % селективність при 98 % конверсії гліцерину при 240 °С.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Запропоновано патенто захищений спосіб одержання етиллактату та молочної кислоти на основі дегідроксиацетону та етиллактату із етанольних розчинів гліцерину.

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

За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей у фахових журналах високого наукового рейтингу, тези 7 доповідей та одержано два патенти України. Робота пройшла апробацію на низці спеціалізованих наукових форумів. Дисертантом виконано пошук та аналіз літературних джерел,

основну частину експериментальної роботи, обробку й попередній аналіз результатів досліджень.

### **Загальні дані про структуру роботи**

Дисертаційну роботу викладено на 130 стор., включаючи 37 рисунків та 12 таблиць, список використаних джерел налічує 171 найменування. Дисертація складається зі Вступу, Огляду літератури, методичної частини, трьох експериментальних розділів, Висновків та Переліку посилань.

**У Вступі** окреслено актуальність теми дослідження, зв'язок дисертаційної роботи з плановою тематикою відділу гетерогенного кислотного каталізу ІСПЕ НАН України, сформульовано мету та задачі роботи, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних експериментальних результатів, виділено особистий внесок здобувача, подано відомості про публікацію результатів та апробацію роботи на наукових конференціях.

**У першому розділі** дисертації наведено огляд літератури за тематикою досліджень. В ньому розглянуто напрямки використання гліцерину в різних галузях промисловості, важливість гліцерину як вихідної сировини для одержання низки хімікатів, серед яких гліцерінова, щавелева, мурашина кислоти, 1,2(3)-пропандіол, дигідроксиацетон, ацетон, етиленгліколь, алкани, алкени, моно-, ди-, триєфіри тощо. Докладно проаналізовано шляхи одержання дигідроксиацетону із гліцерину. Приведено існуючі способи синтезу етиллактату та молочної кислоти та сфери їх застосування.

**Другий розділ** присвячено методичним питанням. Приведено список використаних при експериментальних дослідженнях реагентів і матеріалів, коротко описано методики синтезу зразків каталізаторів, методики каталітичних випробувань та схеми лабораторних установок з описанням, а також охарактеризовано використані фізико-хімічні методи дослідження.

**Третій розділ** роботи зосереджено на одержанні етиллактату та молочної кислоти на основі дигідроксиацетону. Для реалізації даного перетворення було застосовано амфотерний цирконієво-титановий

каталізатор ( $ZrO_2 - TiO_2$ ). Докладно описано методику одержання оксидної системи золь-гель методом. Встановлено взаємозв'язок між хімічним складом синтезованих зразків та текстурними й кислотно-основними властивостями одержаних каталізаторів. При цьому використано диференційний термічний аналіз, скануючу електронну мікроскопію, низькотемпературну адсорбцію азоту, проведено рентгенофазові дослідження.

Значну увагу присвячено визначенню кислотності та основності зразків методом титрування з індикаторами Гаммета та методом ІЧ-спектроскопії з використанням молекулярних зондів (піридину та піролу). Показано, що для синтезованих об'єктів є характерним близьке до 1 співвідношення кислотні/основні центри з деяким переважанням кислотних. Досліджено термопрограмоване перетворення модельної молекули 2-метил-3-бутин-2-олу на зразку  $ZrTi_3$ . Перебіг як дегідратації, так і деструкції якого підтверджує наявність як кислотних, так і основних центрів на даному каталізаторі.

Активність синтезованих зразків оцінювали в перетворенні дигідроксиацетону до етиллактату та молочної кислоти. Результати зіставлено із активністю каталізатора Amberlyst-15, гамма оксидом алюмінію, діоксидом цирконію та діоксидом титану. Найкращим виявився зназок зі співвідношенням титан/цирконій=3, який демонструє 100 % конверсію при 80 % селективності за етиллактатом при 140 °С.

Запропоновано схему утворення етиллактату.

Показано можливість синтезу молочної кислоти та етиллактату із 20-40 % розчинів дигідроксипропанону з етанолом. При співвідношенні реагентів 1:1,4:2,5 (дигідроксипропанон:вода:етанол) етиллактат та молочну кислоту можна одержувати у еквімолярних кількостях.

**Четвертий розділ** присвячено дослідженню окиснення гліцерину в етиллактат та дегідратації етиллактату до етилакрилату.

Одержано низку каталізаторів на основі оксиду алюмінію з нанесеним оксидом церію у кількості від 1 до 35 % мас.

Найкращі показники активності та селективності продемонстрував каталізатор із 5 % вмістом оксиду церію. Селективність за етиллактатом

на ньому склала 95 % при 78 % конверсії. При співвідношенні кисень:гліцерин=0,5:1,0 селективність за етиллактатом досягає 93 % при 81 % конверсії.

Розглянуто схему та окремі стадії утворення етиллактату на церієвому каталізаторі.

Дегідратацію етиллактату досліджували на цеолітах різних структурних типів у вихідній натрійовій, калійовій та водневій формах. Показано, що дана реакція на використаних цеолітах перебігає нетипово із залученням основних активних центрів. Найактивнішим виявився цеоліт NaY, забезпечуючи 100 % конверсію з високою селективністю (80-90 %) за етиллактатом при 350 °C протягом 3 год.

**У п'ятому розділі** приведено результати з синтезу лактату на основі лужного розчину гліцерину на мідьвмісних каталізаторах. В ролі несучої матриці використано оксидні системи MgO-ZrO<sub>2</sub>, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кількість міді варіювали в межах 15-54 % мас. Кращих показників вдалося досягти при вмісті міді 25-35 % мас. та при використанні магній-цирконієвої матриці. За 240 °C забезпечується 98 % конверсія гліцерину та 90 % селективність за лактатом натрію.

### **Зауваження до роботи**

1. Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено зразки ZrTi та 10CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не оптимального хімічного складу, які показали не найкращі каталітичні результати. Не визначено розміри частинок нанесеного оксиду церію.

2. В роботі не наведено алюмо-силікатних модулів досліджуваних цеолітів. Оскільки дегідратація етиллактату на цеолітах на думку дисертанта перебігає нетипово, то варто було би зосередитися докладніше на дослідженні кислотності й основності даних цеолітів із залученням індикаторів Гаммета та ІЧ-спектроскопії та дослідженні механізму реакції.

3. Серед технічних недоліків слід зазначити, що в роботі паралельно використано англомовне скорочення методу рентгенофазового аналізу XRD та українську аббревіатуру РФА. Тоді як на с. 50 як РФА введено скорочення рентгенофлуорисцентного аналізу.

Зустрічаються невдалі стилістично вирази, наприклад, «нешодавно винайдення нами каталізатора», «вплив каталізатора на синтез» тощо.

Зроблені зауваження не стосуються, однак, основних положень дисертаційної роботи, не зменшують її наукову та практичну значущість, а тому не впливають на високу оцінку дисертації в цілому.

Автореферат і опубліковані роботи адекватно передають зміст дисертаційної роботи.

Таким чином, дисертаційна робота А.М. Миліна „*Каталітичний синтез етиллактату і молочної кислоти на основі гліцерину*“, є завершеним з точки зору сформульованої мети та поставлених задач дослідженням, характеризується актуальністю, має теоретичне і практичне значення, а за об'ємом експериментальних досліджень, складністю обраних об'єктів, запропонованими методичними підходами та рівнем наукового обговорення одержаних результатів повністю відповідає вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій пп. 11, 12, 13 Положення «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року (зі змінами внесеними згідно з постановою Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року), а її автор, **Милін Артур Миколайович**, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія.

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

Л.К. Патриляк

