

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертаційну роботу
Миліна Артура Миколайовича
«Каталітичний синтез етиллактату і молочної кислоти на основі
гліцерину»

поданої до спеціалізованої Вченої ради Д 26.220.01
в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія

Одним з найважливіших трендів розвитку сучасної цивілізації є розробка та використання нових дружніх до довкілля процесів, матеріалів та технологій, Гліцерин, який зазвичай одержують з відновлюваної сировини з використанням біотехнологій, а в останні роки основним джерелом одержання якого є процес виробництва біодизеля, є доступною сировиною для одержання цінних продуктів, зокрема для каталітичного синтезу етиллактату і молочної кислоти. В свою чергу, молочну кислоту широко використовують для одержання полілактату, який легко піддається біологічному розкладу, тому його застосовують переважно для виробництва пакувальних матеріалів. Етиллактат як екологічно сприятливий розчинник може замінити етиленгліколь і хлоровані вуглеводні, крім того він може бути сировиною для одержання мономерного лактиду та етилакрилату.

Дослідження з каталітичної конверсії гліцерину у лактати проводяться у двох напрямках — через окиснення або дегідрування гліцерину. В основному це рідинно-фазні процеси з застосуванням каталізаторів на основі оксидів металів, які не завжди забезпечують необхідну для практичного використання продуктивність. Більш детально було досліджено каталітичний синтез похідних молочної кислоти з дигідроксиацетону, який одержують ферментацією гліцерину. Проте практично відсутні відомості щодо парофазної конверсії етанольних розчинів гліцерину у етиллактат. Саме тому дисертація Миліна А.М., яка присвячена пошуку і розробці селективних каталізаторів трансформації гліцерину у похідні молочної кислоти, є **актуальною** і важливою не лише в науковому, а й в практичному аспекті.

Актуальність дисертаційної роботи А. М. Миліна також підтверджується тим, що вона виконувалась в рамках плану науково-дослідних робіт Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України, а саме у рамках держбюджетних тем: «Каталітичне перетворення біоспиртів (етанол, гліцерин, сорбіт) у корисні хімічні продукти» (№ держреєстрації 0112U000391); «Каталітична конверсія гліцерину у хімічні продукти широкого застосування (пропіленгліколь, етиллактат, лактид)» (№ держреєстрації 0113U004574).

Основна мета роботи А. М. Миліна полягала у розробленні селективних каталізаторів та пошукові оптимальних умов реакції перетворення гліцерину та дигідроксиацетону в етиллактат і молочну кислоту.

Дисертантом здійснено підбір та аналіз літературних даних; особисто синтезовано всі зразки $ZrO_2 - TiO_2$, CeO_2/Al_2O_3 , та $Cu/MgO-ZrO_2$ оксидів та визначено характеристики їх поверхні; проведено каталітичні тестування та обробку одержаних результатів. Розроблення способу синтезу змішаних $Cu/MgO-ZrO_2$ оксидів та каталітичні експерименти з дегідратації етиллактату виконано у співпраці з співавторами опублікованих наукових робіт за темою дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота А. М. Миліна являє собою обґрунтоване, логічно побудоване, завершене наукове дослідження. Вона складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку цитованої літератури (171 найменування) та додатку. Робота викладена на 130 сторінках друкованого тексту (з титульною сторінкою та анотацією, без додатків) і містить 37 рисунків та 12 таблиць. Об'єм дисертації відповідає вимогам до таких робіт.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків, сформульованих у дисертації.

Експериментальні результати, представлені в роботі, отримані за допомогою сучасних фізико-хімічних методів дослідження: рентгено-фазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, ІЧ- та ЯМР- спектроскопія, десорбційна мас-спектрометрія, електронна мікроскопія, низько температурна адсорбція азоту. Достовірність результатів сумнівів не викликає. Висновки дисертаційної

роботи засновані на детальному співставленні власних експериментальних даних з відомими з літератури результатами.

Наукова новизна отриманих результатів.

Шляхом визначення фізико-хімічних властивостей встановлено оптимальні умови синтезу складних оксидних композицій $ZrO_2 - TiO_2$, та одержано композит, який має амфотерні характеристики. Визначено шляхи перетворення етанольних розчинів дигідроксиацетону на твердих кислотах ($ZrO_2 - SiO_2$ та Amberlyst-15) і синтезованому амфотерному композиті $ZrO_2 - TiO_2$ та показано, що у випадку перших основним продуктом є ацеталь піровиноградного альдегіду, тоді як на амфотерному каталізаторі – процес протікає з високою селективністю та виходом етиллактата. Вперше показано, що на $ZrO_2 - TiO_2$ зміна концентрації води в етанольному розчині дигідроксиацетону дозволяє регулювати селективність утворення молочної кислоти та етиллактату в процесі перетворення дигідроксиацетону.

Вперше встановлено оптимальні умови перетворення гліцерину в етиллактат на синтезованому нанесеному каталізаторі CeO_2/Al_2O_3 , та запропоновано стадійний механізм цього процесу.

Встановлено, що цеолітні каталізатори каталізують реакцію парофазної дегідратації етиллактату до етилакрилату та показано, що найкращі показники можна досягнути при використанні Na-Y фожазиту.

Показано можливість одержання лактату натрію з лужного розчину гліцерину на $Cu/MgO-ZrO_2$ каталізаторі в проточному режимі, виявлені стан міді на поверхні каталізаторів і оптимальний склад каталізатора та умови стабільного проведення реакції.

Практичне значення отриманих результатів.

Запропоновані дисертантом спосіб одержання амфотерного $ZrO_2 - TiO_2$ та процес синтезу етиллактату з дигідроксиацетону на цьому каталізаторі при високому виході продукту, а також спосіб одержання етиллактату з етанольних розчинів гліцерину на розробленому нанесеному CeO_2/Al_2O_3 каталізаторі, які захищено двома патентами України, а також ряд інших одержаних практично важливих результатів, зокрема ефективний $Cu/MgO-ZrO_2$ каталізатор

одержання лактату натрію з лужних розчинів гліцерину, який забезпечує 100 % конверсію гліцерину з 80 % виходом $C_3H_5O_3 \cdot Na$., можуть розглядатись як основа для розробки відповідних технологічних процесів.

Структура роботи.

Дисертаційна робота Миліна А.М. викладена на 130 сторінках, складається зі вступу, огляду літератури з виокремленням проблемних питань і постановкою завдань для їх вирішення, характеристики вихідних реагентів та методів досліджень, п'яти розділів (чотирьох розділів власних досліджень), висновків, списку використаної літератури з 171 найменувань та 1 додатку.

У *вступі* обґрунтовано тему роботи та її актуальність, сформульовано мету, задачі та предмет дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

Огляд літератури за темою дисертації, представлений *в першому розділі*, достатньо повно відображає сучасний стан проблеми. Тут подано огляд даних літератури щодо пошуку нових напрямків каталітичного перетворення гліцерину. Наведено огляд відомих способів одержання молочної кислоти та етиллактату. На основі аналізу літературних даних обґрунтовано доцільність розробки твердих каталізаторів конверсії гліцерину у молочну кислоту та етиллактат.

У *другому розділі* описано об'єкти і методи досліджень, методики, устаткування та обладнання, які використовували у роботі.

Третій розділ присвячено одержанню етиллактату та молочної кислоти з дигідроксиацетону на амфотерному $ZrO_2 - TiO_2$ каталізаторі. Дисертантом проведено синтез $ZrO_2 - TiO_2$ зразків з різним співвідношенням компонентів та визначені їх фізико-хімічні характеристики із застосуванням сучасних методів аналізу. Визначені каталітичні властивості синтезованих зразків в реакції перетворення дигідроксиацетону в етанольних розчинах в етиллактат. Встановлено вплив умов проведення реакції та її показники і показано, що найкращі показники досягаються на зразку з співвідношенням $Ti/Zr = 3$. Проведено співставлення результатів активності каталізатора в автоклаві та проточному реакторі, та показано переваги останнього. Представлено

результати дослідження впливу реакції перетворення дигідроксиацетону в етанолі з різним вмістом води на процес одночасного одержання етиллактату та молочної кислоти. Показано, що збільшення вмісту води веде до збільшення селективності утворення кислоти, а також, що приблизно однакова селективність по цим продуктам може бути одержана при 35 мас. % води.

У четвертому розділі викладено результати по парофазному окисненню етанольних розчинів гліцерину в етиллактат на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі та дегідратації етиллактату до етилакрилату на Na-Y фожазиті. Вивчення значної кількості каталізаторів показало, що в присутності оксиду церію вихід етиллактату у прямій реакції перетворення гліцерину значно підвищується. Тому було синтезовано ряд зразків з оксидом церію нанесеним на оксид алюмінію. Синтезовані зразки досліджено різними фізико-хімічними методами. Встановлено оптимальний склад каталізатору та умови проведення процесу окиснення гліцерину з метою одержання етиллактату. Запропоновано механізм цієї реакції. В цьому ж розділі розглянуто результати дослідження дегідратації етиллактату до етилакрилату на цеолітних каталізаторах. Встановлено, що найкращі показники досягаються при використанні Na-Y фожазиту. Досліджено вплив умов проведення реакції на показники процесу.

У п'ятому розділі викладено результати щодо рідинно-фазної конверсії лужних розчинів гліцерину у лактат натрію на $\text{Cu}/\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ каталізаторі. Досліджено властивості мідь-вмісних нанесених каталізаторів на різних за природою носіях, показано, що оптимальним є $\text{Cu}/\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ каталізатор.

Повнота викладення матеріалу дисертаційної роботи у наукових публікаціях.

Наведений список опублікованих праць за темою дисертації підтверджує повноту оприлюднення отриманих експериментальних даних та сформульованих висновків. Отримані результати, що висуваються на захист, повністю відображені у наукових виданнях, патентах, конференціях.

Загалом за матеріалами дисертаційної роботи отримано 2 патенти України на винаходи і опубліковано 14 наукових праць, з яких 5 статей у провідних фахових журналах і 7 тез доповідей в матеріалах конференцій.

Автореферат повністю відображує зміст дисертації.

9. Зауваження і побажання:

1. C.41. Яким чином одержували водний розчин $TiCl_4$?

Про вміст якого SeO_2 в $Se(NO_3)_3$ йде мова? Це помилка чи щось інше?

2. C58. (до рис.3.2) Викликає великі сумніви, що, далі цитата: «Як видно, для обох зразків спостерігається пологий максимум в діапазоні 280-450 °C». Де тут пологий максимум? Згідно кривих ТГ в цьому діапазоні температур відбувається досить суттєва втрата маси, а на кривій ДТГ, наприклад для $ZrTi_3$, спостерігається малоінтенсивний екстремум, якому відповідає сходинка на кривій ТГ. Щось тут наплутано.

3. C. 59 Тут йде мова про включення кластерів (чому кластерів ? який їх розмір?) анатазу з піками в області кутів 2θ 30° та 55 ° в зразках $ZrTi_2$, $ZrTi_3$, $ZrTi_6$?

4. Стосовно агломератів на рис.3.4. Це агломерати частинок TiO_2 та ZrO_2 чи TiO_2/ZrO_2 ? Частинки на рисунку мають різну форму та розміри? Де знаходяться пори- в аморфній чи кристалічній частині? (чи там і там?)

5. c.61. Яка температура кальцинування використана для зразків в таблиці 3.1? Якщо 450 °C – то все зрозуміло. Якщо ж ні, то про що йде мова ?

6. C.62. Щось пропущено в кінці першого речення.

7. c.62. Цитата : «Значення показників кислотної та основної функції центрів поверхні синтезованих зразків TiO_2-ZrO_2 корелюють з їх активністю в тестовій реакції розкладання 2 –метил-3-бутил-2-олу» Який коефіцієнт цієї кореляції? Тут мабуть треба говорити , можливо, про зміни активності симбатно чи

антибатно із зростанням відповідних показників кислотності. Крім того цікаво було б дізнатись чи залежить, а якщо так, то як залежить, активність від текстурних характеристик? від вмісту анатазу? від розмірів кристалітів?

8. В тексті зустрічаються також ряд невдалих речень, редакційних неточностей.

Зроблені зауваження не применшують цінності роботи і не впливають на її позитивну оцінку в цілому. Робота виконана на високому експериментальному та теоретичному рівні. Достовірність наукових висновків визначається застосуванням сучасних, взаємодоповнюючих методів дослідження, що свідчить про високу кваліфікацію дисертанта.

Дисертаційна робота А.М. Миліна є завершеною кваліфікаційною науковою роботою та містить низку нових наукових результатів. За актуальністю обраної теми, науковим рівнем та обсягом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів, їх практичним значенням, обґрунтованістю висновків і рекомендацій, дисертаційна робота **“Каталітичний синтез етиллактату і молочної кислоти на основі гліцерину”** 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 постановою Кабінету Міністрів України №656 від 19 серпня 2015 року), які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор **Милін Артур Миколайович**, без сумніву, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія.

Офіційний опонент
Завідувач відділу фізико-неорганічної хімії
Інституту фізичної хімії
ім. Л. В. Писаржевського НАН України
доктор хімічних наук, ст.нс.



П.А. Манорик

Підпис зав.відділом д.х.н. П.А. Манорика засвідчую

Вчений секретар Інституту, к.х.н.



Л.Ю.Долгіх