

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U000151

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 05-01-2024

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Гес Наталія Леонідівна

2. Hes Nataliia

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Фізична хімія

Дата захисту: 28-02-2024

Спеціальність за освітою: Хімічні технології та інженерія

Місце роботи здобувача: Державна організація Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05398131

Місцезнаходження: вул. Генерала Наумова, буд. 13, Київ, 03164, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

### III. Відомості про організацію, де відбувся захист

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** 4014

**Повне найменування юридичної особи:** Державна організація Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05398131

**Місцезнаходження:** вул. Генерала Наумова, буд. 13, Київ, 03164, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

### IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

**Повне найменування юридичної особи:** Державна організація Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05398131

**Місцезнаходження:** вул. Генерала Наумова, буд. 13, Київ, 03164, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

### V. Відомості про дисертацію

**Мова дисертації:** Українська

**Коди тематичних рубрик:** 31.15

**Тема дисертації:**

1. Конверсія фруктози до алкіллактатів та левулінової кислоти на SnO<sub>2</sub>-вмісних каталізаторах
2. Conversion of fructose to alkyl lactates and levulinic acid on SnO<sub>2</sub>-containing catalysts

**Реферат:**

1. Дисертаційна робота присвячена розробці ефективних каталізаторів для перетворення фруктози в алкіллактати та левулінову кислоту. Запропоновано спосіб одержання SnO<sub>2</sub> вмісних оксидів як каталізаторів для синтезу алкіллактатів з фруктози – поновлювальної сировини, простим методом просочення гранульованого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Зразки SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з різним вмістом діоксиду олова додатково було доповано такими оксидами металів як, ZnO, MgO, CoO, NiO, MoO<sub>3</sub>. Наведено структурні та текстурні характеристики зразків, які одержані методами рентгено-фазового аналізу та низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. За допомогою УФ спектроскопії дифузного відбиття було виявлено, що на поверхні зразків з вмістом SnO<sub>2</sub> 10 20 мас.% та зразків, додатково допованих 5 мас.% ZnO, знаходяться ізольовані тетраедрично координовані іони IVSn<sup>4+</sup>. Встановлено, що додавання 5 мас.% ZnO до SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидів дозволяє отримувати зразки із одночасно наявними як слабкими кислотними (H<sub>0</sub> = +3.3) так і слабкими основними

(H- = +7.2) центрами. В дисертаційній роботі досліджено використання синтезованих SnO<sub>2</sub>-вмісних оксидів як каталізаторів одержання алкіллактатів з концентрованих спиртових розчинів фруктози. Показано, що розроблені 20SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та 5ZnO-10SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатори здатні продукувати етиллактат з високим 50% виходом з концентрованих 13% розчинів фруктози у 98% етанолі при температурі 160 °C за 3 години в стаціонарному режимі, що може становити практичний інтерес. В роботі детально досліджено перетворення метанольного розчину фруктози до метиллактату в проточному режимі, який є більш придатним для промисловості. Як реакційну суміш використовували 1.6-9.5 мас.% розчини фруктози в 80% водному розчині метанолу. Встановлено, що додавання до початкового розчину фруктози в метанолі 0.03 мас.% карбонату калію приводить до збільшення селективності за метиллактатом на 15% при 100% конверсії фруктози. При цьому продуктивність каталізатора становить 2.0 ммоль C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>/млкат/год. Слід відмітити, що в результаті конверсії D-фруктози на SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі можна одержати рацемічну суміш L- та D-метиллактатів. Встановлено, що SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатор стабільно працює протягом 6 год при збереженні конверсія фруктози на рівні 100% та селективності за метиллактатом у 60%. Після регенерації каталізатор повністю відновлював свою активність. З метою уникнення додавання солей лужних металів, як каталізатор запропоновано використовувати SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксид, допований іонами цинку. Знайдено оптимальні умови проведення реакції, а саме використання 4.8% розчину фруктози у 80% метанолі, температура реакції 180 °C, тиск 3.0 МПа при навантаженні на 5ZnO-10SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатор у 1.5 ммоль C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>/млкат/год при часі контакту 11 хв, які дозволяють одержати метиллактат з високим виходом у 70% при 100% конверсії фруктози. Для підтвердження припущення, що саме іони IVSn<sup>4+</sup>, як L-центри, забезпечують перетворення дигідроксиацетону до алкіллактатів було досліджено реакцію перетворення метанольного розчину дигідроксиацетону до метиллактату в проточному режимі. Знайдено, що 5SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатор забезпечує повну конверсію дигідроксиацетону з виходом метиллактату у 80% при температурі 150 °C та тиску 1 МПа. Показано, що суперкислотний потрійний ZrO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> оксид (атомне співвідношення Zr:Si:Sn = 20:60:20) здатен протонувати молекули оцтового ангідриду з утворенням катіонів ацилію в реакції ацилювання толуолу в присутності оцтового ангідриду. Проведені експериментальні дослідження показують, що цей синтезований оксид ефективно каталізує реакцію ацилювання толуолу оцтовим ангідридом в проточному реакторі при температурі 150 °C з 45% конверсією ангідриду при практично 100% селективності за 4 метилацетофеноном. Припускається, що вища активність ZrO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> оксид (атомне співвідношення Zr:Si:Sn = 29:60:11) протестовано як каталізатор конверсії концентрованого водного розчину фруктози до левулінової та мурашиної кислот в стаціонарному режимі за температури 160-190 °C та атмосферного тиску протягом 1-5 годин. Встановлено, що цей суперкислотний каталізатор забезпечує 100% конверсію 20% водного розчину фруктози з виходом левулінової та мурашиної кислот до 80% та 90% від теоретичного відповідно, за оптимальних умов: температура 180 °C, 3.5 години.

2. The thesis is devoted to the development of efficient catalysts for the transformation of fructose into alkyl lactates and levulinic acid. A method for obtaining SnO<sub>2</sub>-containing oxides as catalysts for the synthesis of alkyl lactates from fructose – a renewable feedstock, was proposed using a simple method of impregnating granulated  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples with varying tin dioxide content were additionally doped with metal oxides such as ZnO, MgO, CoO, NiO, MoO<sub>3</sub>. Structural and textural characteristics of the samples obtained by X-ray phase analysis and low-temperature nitrogen adsorption-desorption methods are provided. UV-Vis diffuse reflectance spectra revealed that on the surfaces of samples with 10-20 wt.% SnO<sub>2</sub> and samples additionally doped with 5 wt.% ZnO, isolated tetrahedrally coordinated IVSn<sup>4+</sup> ions are present. It was established that the addition of 5 wt.% ZnO to SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides allows obtaining samples with both weak acidic (H<sup>+</sup> = +3.3) and weak basic (H<sup>-</sup> = +7.2) sites simultaneously. The use of synthesized SnO<sub>2</sub>-containing oxides as catalysts for obtaining alkyl lactates from concentrated alcoholic solutions of fructose was investigated. It was demonstrated that the developed 20SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5ZnO-10SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts are capable of producing ethyl lactate with a high 50% yield from concentrated 13% fructose solutions in 98% ethanol at a temperature of 160 °C for 3 hours under stationary

conditions, which may be of practical interest. The work extensively investigates the transformation of a methanol solution of fructose into methyl lactate in a flow regime, which is more suitable for industrial applications. Reaction mixtures consisting of 1.6–9.5 wt.% fructose solutions in an 80% aqueous methanol solution were used. It was established that the addition of 0.03 wt.% potassium carbonate to the initial fructose solution in methanol leads to a 15% increase in selectivity towards methyl lactate with 100% fructose conversion. The catalyst productivity under these conditions is 2.0 mmol C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>/mlcat/h. It should be noted that the conversion of D-fructose on the SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst can result in a racemic mixture of L- and D-methyl lactates. The SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was found to operate stably for 6 hours while keeping fructose conversion at 100% and methyl lactate selectivity at 60%. After regeneration, the catalyst completely restored its activity. To avoid the addition of alkali metal salts, the catalyst proposed for use is SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide doped with zinc ions. Optimal reaction conditions were identified, including the use of a 4.8% fructose solution in 80% methanol, a reaction temperature of 180 °C, a pressure of 3.0 MPa, and a loading of 5ZnO-10SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at 1.5 mmol C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>/mlcat/h with a contact time of 11 minutes. These conditions allow obtaining methyl lactate with a high yield of 70% at 100% fructose conversion. It is demonstrated that the superacid ternary ZrO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub> SnO<sub>2</sub> oxide (atomic ratio Zr:Si:Sn = 20:60:20) is capable of protonating acetic anhydride molecules, forming acylium cations in the toluene acylation reaction in the presence of acetic anhydride. Experimental investigations indicate that the synthesized oxide efficiently catalyzes the toluene acylation reaction with acetic anhydride in a continuous-flow reactor at 150 °C, achieving a 45% conversion of the anhydride with practically 100% selectivity towards 4-methylacetophenone. It is suggested that the higher activity of the ZrO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub> SnO<sub>2</sub> oxide, compared to zeolites in this reaction, is associated with the presence of superacidic sites, as well as a more developed specific surface area and larger pore size. The superacid ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> oxide (atomic ratio Zr:Si:Sn = 29:60:11) has been tested as a catalyst for the conversion of concentrated aqueous fructose solution into levulinic and formic acids under stationary conditions at temperatures ranging from 160 to 190 °C and atmospheric pressure for 1–5 hours. It was found that this superacid catalyst provides 100% conversion of a 20% aqueous fructose solution with the yield of levulinic and formic acids reaching 80% and 90% of the theoretical, respectively, under optimal conditions: temperature of 180 °C for 3.5 hours.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:** Нові речовини і матеріали

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:** Не застосовується

**Підсумки дослідження:** Нове вирішення актуального наукового завдання

**Публікації:**

- 1. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over a supported SnO<sub>2</sub>-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Colloids Interfaces*. – 2019. – V. 3 (16). – P. 1-8.  
<https://doi.org/10.3390/colloids3010016>
- 2. Прудіус С.В., Гес Н.Л., Трачевський В.В., Брей В.В. Синтез та дослідження нового суперкислотного ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> оксиду // *Доповіді НАН України*. – 2019. – 11. – С. 73-80. 10.15407/dopovidi2019.11.073
- 3. Прудіус С.В., Гес Н.Л., Милін А.М., Брей В.В. Конверсія фруктози в метиллактат на SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі в проточному режимі // *Каталіз та нафтохімія*. – 2020. – 30. – С. 43-47.  
<https://doi.org/10.15407/kataliz2020.30.043>
- 4. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO<sub>2</sub>-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Journal of Chemistry and Technologies*. – 2021. – V. 29(1). – P. 1-9.  
<https://doi.org/10.15421/082107>
- 5. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Y., Brei V.V. Superacid ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> mixed oxide: synthesis and study // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2021. – V. 15(3). – P. 336-342.  
<https://doi.org/10.23939/chcht15.03.336>

- 6. Hes N.L., Prudius S.V., Mylin A.M. Catalytic Production of Levulinic and Formic Acids from Fructose over Superacid ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> // Colloids Interfaces. – 2022. – V. 6 (1). – P. 1-9. <https://doi.org/10.3390/colloids3010016>
- 7. Prudius S.V., Hes N.L., Inshyna O.I., Khyzhun O.Y. Synthesis and investigation of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> oxide alloyed with Sn(IV) ions. Materials Science. – 2022. –V.58(1). – P. 80-88. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00634-6>

**Наукова (науково-технічна) продукція:** матеріали

**Соціально-економічна спрямованість:** створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту

**Охоронні документи на ОПВ:**

**Впровадження результатів дисертації:** Впровадження не планується

**Зв'язок з науковими темами:** 0117U002158, 0122U000237

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Прудіус Світлана Володимирівна
2. Svitlana V. Prudius

**Кваліфікація:** к.х.н., с.н.с., 01.04.18

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-2783-027X

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Державна організація Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05398131

**Місцезнаходження:** вул. Генерала Наумова, буд. 13, Київ, 03164, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

## **VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів**

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Патриляк Любов Казимирівна
2. Liubov K. Patryliak

**Кваліфікація:** д.х.н., с.н.с., 02.00.13

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-8049-9811

### **Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря  
Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 03563790

**Місцезнаходження:** вул. Академіка Кухаря, буд. 1, Київ, 02094, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

### **Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Борисенко Микола Васильович

2. Borysenko Mykola V.

**Кваліфікація:** к.х.н., с.н.с., 01.04.18

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

### **Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 03291669

**Місцезнаходження:** вул. Генерала Наумова, буд. 17, Київ, 03164, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

### **Рецензенти**

#### **Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Романова Ірина Вікторівна

2. Iryna V. Romanova

**Кваліфікація:** д. х. н., с.н.с., 02.00.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-1437-2329

#### **Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Державна організація Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05398131

**Місцезнаходження:** вул. Генерала Наумова, буд. 13, Київ, 03164, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

- Халамейда Світлана В'ячеславівна
- Svitlana V. Khalameida

**Кваліфікація:** к.х.н., с.н.с., 02.00.15

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-5174-6043

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Державна організація Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05398131

**Місцезнаходження:** вул. Генерала Наумова, буд. 13, Київ, 03164, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

## VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
голови ради**

Малетін Юрій Андрійович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
головуючого на засіданні**

Малетін Юрій Андрійович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

Халамейда Світлана В'ячеславівна

**Реєстратор**

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна