

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.411.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 19.06.2025 г. № 5

О присуждении **Дмитриевой Анастасии Алексеевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термодинамические и кинетические закономерности деоксигенации анизола в сверхкритических условиях» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 18 апреля 2025 г., протокол №3, диссертационным советом 24.2.411.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ; адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33; приказ № 105/нк от 11 апреля 2012 г.

Соискатель – Дмитриева Анастасия Алексеевна, 06 мая 1995 года рождения, в 2016 году окончила с отличием федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» с присвоением квалификации бакалавр по направлению 04.03.01 Химия, в 2018 году окончила с отличием федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» с присвоением квалификации магистр по направлению 04.04.01 Химия. В 2023 году соискатель окончила аспирантуру федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет» по направлению 04.06.01 Химические науки. С 2023 года Дмитриева А.А. занимает должность специалиста по учебно-методической работе кафедры биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Степачёва Антонина Анатольевна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный

технический университет», доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации.

Официальные оппоненты:

Козловский Роман Анатольевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», заведующий кафедрой химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза; Паренаго Ольга Олеговна, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, и.о. заведующего лабораторией сверхкритических флюидных технологий, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва, в своем **положительном отзыве**, подписанном и утвержденном директором ИНХС РАН, член-корреспондентом РАН, д.х.н. Максимовым Антоном Львовичем, указала, что диссертационная работа Дмитриевой А.А. является законченной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям. Работа соответствует пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 30 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 10 работ, включая 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и приравненных к ним, 5 тезисов докладов на конференциях, 1 патент на изобретение.

Наиболее значимые **научные работы** по теме диссертации:

1. Dmitrieva A.A. Catalytic Conversion of Bio-Oil into Aromatic Compounds in Supercritical Propanol-2 / A.A. Dmitrieva, V.G. Matveeva, A.A. Stepacheva, M.A. Monzharenko, Y.Y. Kosivtsov, A.I. Sidorov, M.G. Sulman // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – Vol. 15, No. 7. – P. 1103-1106.

2. Дмитриева А.А. Функционализация поверхности сверхсшитого полистирола для создания катализаторов / А.А. Дмитриева, Е.О. Щипанская, А.А. Степачева, М.А. Монжаренко, М.Е. Маркова, М.Г. Сульман. В.Г. Матвеева // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2021. – № 3(45). – С. 49-57.

3. Dmitrieva A.A. Effect of Conditions on Anisole Deoxygenation in Supercritical n-Hexane in the Presence of a Palladium Catalyst / A.A. Dmitrieva, S.D. Emelyanova, A.A. Stepacheva, V.G. Matveeva, M.G. Sulman // Russian Journal

of Physical Chemistry B. – 2023. – Vol. 17, No. 7. – P. 1453-1457.

4. Соколов И.В. Фазовые равновесия в системе гексан-изопропанол в до-, суб-, около- и сверхкритической области / И.В. Соколов, А.А. Дмитриева, А.А. Степачева // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2024. – № 4(58). – С. 35-41.

Публикации соискателя в достаточной степени отражают содержание, новизну, практическую и теоретическую значимость диссертационного исследования. Подготовка публикаций выполнена соискателем совместно с научным руководителем Степачевой А.А. и соавторами работ.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов, все **отзывы положительные**:

1. Вутолкиной Анны Викторовны, к.х.н., ведущего научного сотрудника кафедры химии нефти и органического катализа ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». В качестве замечания отмечено, что в автореферате не представлены данные о характеристиках сверхсшитого полистирола марки MN-270; неясно, что автор подразумевает под композитом и нанесение чего осуществлялось в сверхкритических условиях, исходя из формулировки на с. 9 автореферата. Вопросы по автореферату касались локализации металла и корреляции между его содержанием в катализаторе и размером/дисперсностью частиц активного компонента, точности результатов каталитических испытаний, каталитической активности использованных композитов и продуктов деоксигенации анизола.

2. Голинского Дмитрия Владимировича, к.х.н., заместителя генерального директора по пуско-наладке ООО «РИОС-Инжиниринг». В качестве замечаний отмечено, что в тексте автореферата нет обоснования, почему для синтеза каталитических систем был выбран сверхсшитый полистирол марки MN-270; в предполагаемый механизм процесса деоксигенации не включена стадия десорбции продуктов реакции. В отзыве в качестве недочета указывается грамматическая ошибка. Вопросы по автореферату касались предполагаемого механизма диссоциативной адсорбции водорода и характеристик использованной каталитической системы.

3. Голубевой Елены Николаевны, д.х.н., профессора кафедры химической кинетики ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». В качестве замечания отмечено, что на ИК-спектрах диффузного отражения адсорбированного СО у пиков при 1934 см^{-1} и 2010 см^{-1} имеется явное плечо. Вопросы по автореферату касались обоснования выбора условий деоксигенации, особенностей учета паровой и жидкой фазы при исследовании парожидкостного равновесия, влияния различных веществ и катализатора на нахождение системы в сверхкритическом состоянии, расшифровки ИК-спектров диффузного отражения адсорбированного СО.

4. Кошеля Георгия Николаевича, д.х.н., профессора кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет». В отзыве в качестве замечания отмечено, что в автореферате удобнее было бы дать графические зависимости парожидкостного равновесия.

Вопросы по автореферату касались обоснования выбора объекта исследования, изучения и особенностей деоксигенации других модельных соединений и реальной бионефти.

5. Хайрутдинова Венера Фаилевича, д.т.н., доцента, и.о. заведующего кафедрой теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». В отзыве в качестве замечаний отмечено, что из автореферата не до конца ясно, как именно исследовалось парожидкостное равновесие, и что обозначения рисунков 1 (а) и 1 (б) идентичны. Вопросы по автореферату касались подтверждения определения фазовых переходов систем в сверхкритическую область, установления критических термодинамических параметров для изученных систем, отличия и подтверждения установления околокритической и сверхкритической областей.

6. Чередниченко Александра Генриховича, д.х.н., заведующего кафедрой физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы». В отзыве в качестве недочета указывается ряд незначительных технических ошибок. Вопросы по автореферату касались стабильности полимерного носителя и каталитических систем в условиях процесса деоксигенации, причин отличия величин удельной площади поверхности катализаторов, полученных методом пропитки и в сверхкритической воде.

Выбор ведущей организации обусловлен тем, что работающие в ней специалисты широко известны своими исследованиями в области физической химии и деоксигенации кислородсодержащих соединений биомассы, соответствующими тематике диссертации. Официальный оппонент д.х.н., профессор Козловский Р.А. является специалистом в области технологии основного органического и нефтехимического синтеза, а также в области химической кинетики и моделирования химических процессов. Официальный оппонент к.х.н. Паренаго О.О. является специалистом в области сверхкритических флюидных технологий.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **определены** термодинамические параметры парожидкостного равновесия в системах н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол (коэффициент сжимаемости, энтальпии испарения и смешения, энтропия и энергия Гиббса смешения, термодинамические коэффициенты активности) в диапазонах температур 30-100, 100-150, 150-230, 230-300 °С; найдено, что для эффективного перехода реакционной системы в сверхкритическое состояние соотношение н-гексан-пропанол-2 не должно превышать 1:2 по объему, а содержание анизола не должно превышать 4,5 мол. %;
- **изучен** состав и морфология палладийсодержащих композитов для деоксигенации анизола: синтез композитов методом осаждения в субкритической воде позволяет получать палладий-полимерные микро-мезопористые системы (средний размер мезопор – 10-20 нм, средний диаметр

микропор – 1,5-2 нм) с высокой удельной площадью поверхности (1276 м²/г); палладий в восстановленных системах представлен в основном в форме Pd(0) и PdO в соотношении 6,5:1.

- **рассчитаны** кинетические (энергия активации, порядок реакции) и термодинамические (ΔC_p , ΔH_T , ΔS_T , ΔG_T) параметры деоксигенации анизола в сверхкритических условиях.

- **предложена** гипотеза о механизме и формально-кинетическая модель деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащих композитов: процесс деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя в присутствии 1%Pd/MN-270 протекает через стадии деметоксилирования, деметилирования, трансметилирования и деоксигенации, с последующим гидрированием образующихся продуктов; пропанол-2 частично подвергается дегидрированию и служит донором атомарного водорода для деоксигенации анизола, водород диссоциирует по гомолитическому механизму.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что результаты работы дополняют теоретические представления, относящиеся к некаталитическому и каталитическому процессу деоксигенации модельных соединений бионефти и реальной бионефти, а также к применению сверхкритических флюидов в ходе получения возобновляемых топлив.

Значение полученных соискателем **результатов исследования для практики** обусловлено тем, что получение новых каталитически активных композитов и данные, касаемые изучения процесса деоксигенации анизола в среде комплексного сверхкритического растворителя, применимы с целью последующего развития процессов каталитического обогащения бионефти.

Достоверность результатов работы обеспечивается: применением современного аналитического оборудования, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами исследования.

Личный вклад соискателя заключается в том, что результаты диссертации получены автором самостоятельно. Кроме того, автором работы совместно с научным руководителем выполнены постановка задач, обсуждение результатов экспериментов, интерпретация данных физико-химического исследования катализаторов и подготовка публикаций.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания и вопросы о том, каким реакциям в процессе деоксигенации соответствуют значения вычисленных энергий активации, и о связи размера частиц Pd с процессом получения катализатора.

Соискатель Дмитриева А.А. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы, что это средняя энергия активации для нескольких параллельных процессов – для расходования субстрата и накопления продуктов реакции.

Также при синтезе методом пропитки по влагоемкости удельная площадь поверхности снижается, а размер частиц палладия увеличивается. Соответственно, восстанавливаемость в этом случае снижается в объеме, а на

поверхности остается такой же. В случае метода синтеза в субкритической воде размер частиц палладия оказался гораздо меньше, было также отмечено более равномерное его распределение по объему, что не приводит к закупорке пор. Таким образом, и восстанавливаемость выше для метода осаждения в субкритической воде в отличие от метода пропитки.

Диссертация соответствует критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24.09.2013 г. в текущей редакции и паспорту специальности 1.4.4 физическая химия по пп. 2,3,7,12. На заседании 19 июня 2025 года диссертационный совет 24.2.411.02 принял решение **присудить** Дмитриевой А.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия за решение задач по исследованию парожидкостного равновесия систем н-гексан–пропанол-2 и н-гексан–пропанол-2–анизол в различных диапазонах температур, по синтезу и тестированию металлополимерных композитов в деоксигенации анизола, определению основных путей процесса в присутствии синтезированных каталитических систем и расчету термодинамических параметров основных стадий деоксигенации анизола, физико-химическому исследованию каталитически активных систем, исследованию влияния условий проведения процесса деоксигенации анизола на конверсию субстрата и выход продуктов, выводу формально-кинетической модели на основании гипотезы о механизме деоксигенации анизола.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек (из них 7 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)), участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 13, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Орлов
Юрий Дмитриевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Барабанова
Екатерина Владимировна

19.06.2025 г.