

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. № 6

О присуждении **Бровко Роману Викторовичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические характеристики трансформации спиртов в углеводороды на поверхности цеолита H-ZSM-5» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 18 апреля 2025 г., протокол №4, 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 – Бровко Роман Викторович, 17 июня 1994 года рождения, в 2018 году окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» с присвоением квалификации бакалавр по направлению 04.03.01 Химия, в 2020 году окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» с присвоением квалификации магистр по направлению 18.04.01 Химическая технология. В 2024 году соискатель окончил с отличием аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» по направлению 18.06.01 Химическая технология. В настоящее время Бровко Р.В. 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 – доктор химических наук, доцент Долуда Валентин Юрьевич, федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации.

Официальные оппоненты:

Голубина Елена Владимировна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»; Жукова Анна Ивановна, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», доцент кафедры физической и коллоидной химии, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), г. Москва, в своем **положительном отзыве**, утвержденном директором ИОХ РАН, член-корреспондентом РАН, д.х.н. Александром Олеговичем Терентьевым и составленном заведующим лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов, д.х.н., профессором Кустовым Леонидом Модестовичем, указала, что диссертационная работа Бровко Р.В. 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 52 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 16 работ, включая 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК и приравненных к ним, 3 тезисов докладов и 4 работы в прочих изданиях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Brovko R.V., Mikhailov S.P., Mushinsky L.S., Lakina M.E., Doluda V.Yu. Catalytic transformation of methanol on H-ZSM-5 zeolite under microfluidic flow conditions ChemChemTech. 2022. V. 65. № 3. p. 67-73.

2. Brovko R.V., Lakina M.E., Sulman M.G., Doluda V.Yu. Study of the effect of H-ZSM-5 zeolite acidity on the process of catalytic transformation of n-butanol into hydrocarbons ChemChemTech. 2022. V. 65. № 4. p. 87-92.

3. Brovko R.V., Sul'man M.G., Lakina N.V., Doluda V.Y. conversion of methanol to olefins: state-of-the-art and prospects for development Catalysis in Industry. 2022. V. 14. № 1. p. 42-55.

4. Brovko R.V., Doluda V.Yu., Latypova A.R., Mushinsky L.S., Sulman M.G., Matveeva V.G. Evaluation of H-ZSM-5 deactivation during dimethyl ether to hydrocarbons transformation process Chemical Engineering Transactions. 2021. V.

86. p. 877-882.

5. Doluda V.Y., Matveeva V.G., Lakina N.V., Sulman E.M., Sulman M.G., Brovko R.V. Modified zeolites in methanol to hydrocarbons transformation Chemical Engineering Transactions. 2019. V. 74. p. 499-504.

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

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов, все **отзывы положительные**:

1. Лефедовой Ольги Валентиновны, д.х.н., профессора кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет». В качестве замечания отмечено, что в автореферате встречаются неудачные выражения, в заключении отсутствует информация о перспективах развития выбранной тематики исследований. Вопросы по автореферату касались некоторых ошибок и неудачных выражений, а также общих перспектив развития технологии получения синтетических углеводородов из спиртов.

2. Сорокиной Светланы Анатольевны, к.х.н., ФГБУН Институт элементарноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. В качестве замечаний отмечено, что в тексте автореферата не указаны основные различия в образовании продуктов при использовании спиртов. Также возник вопрос, какие из определенных в ходе исследования продуктов реакции являются первичными, а какие образуются в результате вторичных реакций.

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 неясно как скажется изменение температуры на заключения, сделанные на основании процессов диффузии. Вопросы по автореферату касались изменений диффузионных процессов в зависимости от условий реакции, в частности температуры, расчетов значений скорости трансформации спиртов, обосновании эффективности катализаторов при обработке щелочью с различными концентрациями.

4. Коннова Станислава Владиславовича, к.х.н., ведущего научного сотрудника Лаборатории номер 5 Катализаторов нефтехимических процессов ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. В отзыве в качестве замечания отмечено, что в автореферате не приведены сведения о размере исходного кристалла до обработок цеолита щелочью и не указано, для каких образцов катализаторов получены зависимости показателей конверсии спиртов на рисунках 8-10. Не ясен вопрос, возможна ли конверсия этанола, изопропанола и бутанола в углеводороды посредством их дегидратации до олефинов.

5. Красных Евгения Леонидовича, д.х.н., профессора, заведующего кафедрой технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО

«Самарский государственный технический университет». В отзыве в качестве замечаний отмечено, что из автореферата не до конца ясно, как связаны выполненные термодинамические расчеты с собственно экспериментальными исследованиями, выполненными в кинетическом режиме. Вопросы по автореферату касались типа и структуры активных центров используемого цеолита, а также вклада в химическую реакцию внутренней и внешней поверхности цеолита, особенно в случае такого крупного субстрата как н-бутанол.

6. Никитиной Лилии Евгеньевны, д.х.н., профессора, заведующей кафедрой общей и органической химии ФГАОУ ВО «Казанский государственный медицинский университет» Минздрава России. В отзыве в качестве замечания указывалось отсутствие обсуждения эффективного диаметра пор. Вопросы по автореферату касались расчета селективности образования легкой фракции углеводородов и неясности появления максимума селективности в диапазоне активных центров 0.8-1.1 ммоль/г.

7. Хельхаля Мохаммеда-Амина, к.х.н., доцента кафедры разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов ФГАОУ науки «Казанский (Приволжский) федеральный университет». В качестве замечаний и вопросов указано: уточнение причин изменения соотношения Si/Al в процессе трансформации спиртов в углеводороды, выбора хемосорбции аммиака для определения количества активных центров, не использования времени контакта для построения графиков.

Выбор ведущей организации обусловлен тем, что работающие в ней специалисты широко известны своими исследованиями в области физической химии, соответствующими тематике диссертации. Официальный оппонент д.х.н., доцент Голубина Е.В. является специалистом в области гетерогенного катализа. Официальный оппонент к.х.н. Жукова А.И. является специалистом в области физической химии и строения вещества.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **определены** оптимальные условия процесса трансформации спиртов в углеводороды на поверхности цеолита H-ZSM-5; температурный диапазон 300 – 350 °С, который дает наибольшее количество соединений ароматического ряда;
- **установлено**, что увеличение парциального давления исходных спиртов также способствует увеличению их скорости конверсии до 0.0045 моль(спирта)/(моль(а.ц.) ч), однако при этом снижается селективность по фракции легких ароматических углеводородов с 40-48% до 20-25%. Щелочная обработка цеолита ZSM-5 способствует увеличению площади поверхности мезопор, снижению площади поверхности микропор, уменьшению соотношения Si/Al и уменьшению количества брэнстедовских центров при сохранении соотношения количеств слабых и сильных брэнстедовских центров.
- **рассчитаны** значения соотношения количества столкновений «молекула-молекула», «молекула-стенка», «молекула-активный центр» для спиртов различного строения. Повышение доли соударений типа «молекула-молекула»

наблюдается при росте объемной молекулярной плотности заполнения канала цеолита более 15%. Полученные значения эффективных длин пор, достаточных для образования легких ароматических углеводородов, составили 30 - 80 нм при коэффициенте объемного заполнения каналов 5-10%.

- **впервые** показана взаимосвязь селективности процесса конверсии спиртов, её скорости от эффективной длины каналов цеолита типа H-ZSM-5. Экспериментально полученная максимальная скорость трансформации спиртов в углеводороды и селективность процесса по легким ароматическим углеводородам достигается при количестве активных брэнстедовских кислотных центров 1 – 1,1 моль(а.ц.)/кг (H-ZSM-5) и длине каналов микропор 50 - 100 нм.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что результаты работы дополняют теоретические представления, относящиеся к обоснованию процессов трансформации спиртов на поверхности цеолита H-ZSM-5 с образованием углеводородов различного строения.

Значение полученных соискателем **результатов исследования для практики** обусловлено тем, что полученные данные могут быть использованы в усовершенствовании технологий производства ароматической фракции углеводородов из спиртов, в том числе из изопропанола и бутанола, с возможностью регулирования селективности за счет изменения морфологии катализатора.

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 роли щелочной обработки в изменении морфологии катализатора и связи диффузионных процессов и количества активных центров.

Соискатель Бровка Р.В. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы, что при понижении кислотности катализатора, происходят изменения текстурных характеристик: увеличивается количество мезопор и уменьшается количество микропор. Это связано с вымыванием диоксида кремния с поверхности катализатора. Также отмечено, что реагирующие вещества диффундируют в порах, которые и являются активными центрами цеолита. Скорость реакции лимитируется диффузией реагентов от внешней к внутренней поверхности для реагирующих веществ и наоборот для продуктов.

Диссертация соответствует критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24.09.2013 г. в текущей редакции, а также паспорту специальности 1.4.4 физическая химия по пп. 6,7,12. На заседании 19 июня 2025 года диссертационный совет 24.2.411.02 принял решение **присудить** Бровка Р.В. ученую степень кандидата химических наук по

специальности 1.4.4. Физическая химия за решение задач по исследованию физико-химических особенностей трансформации спиртов на поверхности цеолита H-ZSM-5, определению основных путей процесса в присутствии модифицированных образцов цеолита и расчету термодинамических параметров основных стадий трансформации спиртов в углеводороды, физико-химическому исследованию конверсии метанола, этанола, изопропанола и бутанола, исследованию влияния условий проведения процесса трансформации спиртов на конверсию субстрата и выход продуктов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 11 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» – 11, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Орлов
Юрий Димитриевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Барабанова
Екатерина Владимировна

19.06.2025 г.