

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель Федерального
государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского
центра Российской академии наук,
доктор биологических наук



В.Б. Мартыненко
В.Б. Мартыненко

«04» июля 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

Диссертация «Гранулированные цеолиты А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе» выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН) в лаборатории приготовления катализаторов.

В период подготовки диссертации Травкина Ольга Сергеевна работала в должности научного сотрудника лаборатории приготовления катализаторов Учреждения Российской академии наук Института нефтехимии и катализа РАН (с 17.05.2011). С 01.02.2022 г. по настоящее время работает в должности

старшего научного сотрудника лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН.

В 2002 году Травкина Ольга Сергеевна окончила химический факультет Башкирского государственного университета с присуждением квалификации «Химик. Преподаватель по специальности «Химия». В период с 01.11.2006 г. по 01.06.2010 г. обучалась в очной аспирантуре при Учреждении Российской академии наук Институте нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН) по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ. В 2010 г. под руководством д-ра хим. наук Павлова Михаила Леонардовича защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему: ««Природные алюмосиликаты каолинитовой структуры в синтезе высокоэффективных цеолитных адсорбентов и катализаторов» по научной специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ (Химические науки) в диссертационном совете Д 002.062.01 при Институте нефтехимии и катализа РАН. Решением Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 08.10.2010 г. № 36к/73 Травкиной Ольге Сергеевне присуждена степень кандидата химических наук (диплом ДКН № 119328).

В 2022 году Травкиной Ольге Сергеевне приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 06.05.2022 № 486/нк-2 было присвоено учёное звание доцента по специальности «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» (аттестат ДОЦ № 009729).

Научный консультант – Кутепов Борис Иванович, доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), профессор (02.00.15 – Кинетика и катализ), главный научный сотрудник, заведующий лабораторией приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Травкиной О.С. является целостной, самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, и отвечает критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), предъявляемым к докторским диссертациям.

В диссертационной работе содержится решение научной проблемы в области получения новых высокоэффективных адсорбентов для осушки и очистки от сернистых соединений и CO_2 природного газа, а также катализаторов для ряда важных промышленных процессов на основе гранулированных цеолитных материалов различных структурных типов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Внедрение разработанных способов получения перечисленных материалов позволит заменить импортные цеолитсодержащие адсорбенты и катализаторы на более эффективные отечественные аналоги.

Наиболее существенные научные результаты, полученные лично соискателем

Личный вклад автора заключается в поиске и анализе литературных данных, посвященных вопросам синтеза гранулированных материалов на основе цеолитов А, X, Y, морденит и ZSM-5 с иерархической пористой структурой и использовании их в качестве адсорбентов и катализаторов, постановке задач для дальнейших исследований, выполнении ряда научных экспериментов, их описании, интерпретации и публикации полученных результатов. Все результаты, приведенные в диссертационной работе, получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Автором развито новое научное направление в области получения

высокоэффективных адсорбентов для осушки и очистки от сернистых соединений и CO_2 природного газа, а также катализаторов для ряда важных промышленных процессов на основе гранулированных цеолитных материалов различных структурных типов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, включающее разработку способов их синтеза и модифицирования с помощью постсинтетических обработок, а также исследования их адсорбционных и каталитических свойств. Автором предложен новый перспективный для практической реализации подход к синтезу гранулированных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, основанный на кристаллизации предварительно сформованных и прокаленных гранул, содержащих кристаллы порошкообразного цеолита требуемого структурного типа и частицы природного или синтетического аморфных алюмосиликатов, в растворах силиката натрия. Выполнена программа ориентированных фундаментальных исследований по изучению механизма кристаллизации перечисленных выше гранулированных цеолитных материалов и предложена стадийная схема, включающая стадии частичного растворения аморфных алюмосиликатов при их взаимодействии с полигидрооксикомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; превращения образовавшихся комплексов кремния и алюминия в силикаалюмогидрогель; кристаллизации силикаалюмогидрогеля по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах. Автором определены и предложены условия постсинтетических обработок (ионный обмен и деалюминирование), позволяющие регулировать адсорбционные и каталитические свойства получаемых адсорбентов и катализаторов на основе гранулированных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой.

При непосредственном участии автора проведено внедрение разработанной технологии приготовления цеолитных адсорбентов на основе

гранулированного цеолита А высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Реализация данной технологии обеспечила повышение адсорбционных характеристик производимых адсорбентов на площадке ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (ООО «ИСХЗК»).

При участии автора были наработаны опытно-промышленные партии:

- цеолитного адсорбента (1 тонна) на основе гранулированного цеолита Х высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой для осушки и очистки от сернистых соединений природного газа;
- цеолитного катализатора трансалкилирования бензола диэтилбензолом в этилбензол (10 тонн) на основе гранулированного цеолита Y высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой.

Достоверность полученных результатов

Представленные в диссертационной работе Травкиной О.С. научные положения, выводы и обобщения являются достоверными и обоснованными. Они основываются на глубоком анализе литературы в изучаемой и смежных областях исследований, а также использованием современных физико-химических методов исследования (рентгенофазовый анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопия, электронная сканирующая микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, термопрограммированная десорбция предварительно адсорбированного аммиака), воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием сертифицированных реактивов и материалов, публикацией результатов работы в ведущих рецензируемых изданиях. На способы получения гранулированных цеолитов различных структурных типов с иерархической пористой структурой и их применения получено 17 патентов.

Научная новизна полученных результатов

Предложен новый, перспективный для практической реализации подход к синтезу гранулированных цеолитов А, Х, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (NaA_{mmmm} ,

NaX_{mmm}, NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm}). Он основан на кристаллизации при повышенных температурах в растворах силиката натрия предварительно сформованных и прокаленных гранул, содержащих кристаллы порошкообразного цеолита требуемого структурного типа и частицы природного (метакаолин - Al₂Si₂O₇) или синтетического (SiO₂/Al₂O₃ = 12,0) аморфных алюмосиликатов. Образующиеся в результате гранулы, представляют единые сростки, в том числе и наноразмерных кристаллов, формирование которых обусловлено высоким локальным пересыщением по зародышам на поверхности кристаллов затравки. Благодаря неполному срастанию кристаллов различных размеров, между ними формируются мезо- и макропоры в гранулах.

Впервые установлено, что процесс кристаллизации упомянутых выше гранул в единые сростки кристаллов цеолитов A_{mmm}, X_{mmm}, Y_{mmm}, MOR_{mmm} и ZSM-5_{mmm} осуществляется через следующие стадии: частичное растворение аморфных алюмосиликатов при их взаимодействии с полигидрооксикомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; превращение образовавшихся комплексов кремния и алюминия в силикаалюмогидрогель; кристаллизация силикаалюмогидрогеля по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах.

В результате систематического изучения процесса обмена в цеолитах A_{mmm} и X_{mmm} катионов Na⁺ на катионы K⁺, Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ и La³⁺ в растворах их хлоридов показано, что максимальные значения степеней обмена достигаются после трех обменных обработок. При этом сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая чистота, характеристики вторичной пористой структуры гранул не изменяются. При приготовлении HNa-форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} со степенью обмена более 0,5 термообработкой NH₄Na-форм наблюдается частичная аморфизация их кристаллической решетки, которая в большей степени характерна для цеолита A_{mmm}.

Установлено, что при осушке и очистке CH_4 максимальные значения адсорбционной активности: по парам H_2O , равные 228-247 мг/г, наблюдаются у цеолита A_{mmm} в Ca- и Mg-формах и у цеолита X_{mmm} в Li- и La-формах; по H_2S , равные 18-20,5 мг/г - у цеолита X_{mmm} в Li-, Na- и K-формах; по CO_2 , равные 104-118 мг/г - у цеолита A_{mmm} в Ca-форме.

Найдена зависимость степени декатионирования цеолитов NaY_{mmm} , $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ и $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$ от количества ионообменных обработок в растворах хлорида аммония с последующей термообработкой при 540-550°C и на ее основе определены условия приготовления упомянутых выше цеолитов с максимальной концентрацией «сильных» (температура десорбции предварительно адсорбированного аммиака в интервале от 350 до 550°C) кислотных центров.

При изучении основных закономерностей удаления алюминия из каркасов цеолитов HNaY_{mmm} , HMOR_{mmm} и $\text{HZSM-5}_{\text{mmm}}$ при взаимодействии с растворами лимонной кислоты, водяным паром (ТПО) при 500-540°C и комбинированной обработке (сначала ТПО, затем обработка 0,9-1,0 н раствором лимонной кислоты) установлено, что кислотная обработка образцов, не подвергнутых термопаровой обработке, приводит к их деалюминированию и частичной аморфизации кристаллической решетки, особенно цеолита Y_{mmm} . Определены условия комбинированной обработки цеолитов HNaY_{mmm} , HMOR_{mmm} и $\text{HZSM-5}_{\text{mmm}}$, которые позволяют за счет деалюминирования кристаллического каркаса увеличить модуль (мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) при неизменной степени кристалличности. При этом концентрация кислотных центров уменьшается, но их сила возрастает. Интервал, характеризующий распределение пор по размеру, расширяется, и наблюдается увеличение объема мезопор в цеолитах HY_{mmm} с 0,15 до 0,20 $\text{см}^3/\text{г}$, HMOR_{mmm} с 0,18 до 0,23 $\text{см}^3/\text{г}$ и $\text{HZSM-5}_{\text{mmm}}$ с 0,20 до 0,23 $\text{см}^3/\text{г}$, за счет уменьшения объема микропор.

Разработаны новые высокоэффективные адсорбенты для осушки и очистки от сернистых соединений и CO_2 природного газа, а также

катализаторы для процессов диспропорционирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации различных олефинов, получения пиридинов трехкомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком, 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком, гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, синтеза хинолинов взаимодействием анилина с глицерином на основе цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$.

Практическая значимость результатов

Практическая значимость работы определяется тем, что разработаны перспективные для практической реализации способы приготовления цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$.

На основе цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} разработаны адсорбенты для промышленных процессов осушки и очистки от сернистых соединений природного газа, часть из которых уже внедрены в промышленную практику. Новые сорбенты более эффективны, чем все известные аналоги.

Синтезированный в данной работе цеолит Y_{mmm} в H-форме является перспективной каталитической системой для следующих превращений: диспропорционирование диэтилбензолов и бензола в этилбензол; олигомеризация легких, высших и циклических олефинов; получение пиридинов трехкомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком, а также 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком.

Предложена каталитическая система для гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, представляющая собой деалюминированный MOR_{mmm} , промотированный 0.3%мас. Pt, которая позволяет при практически полной конверсии бензола и *n*-гептана достигать наибольших селективностей образования метилциклопентана и изо-гептанов.

Синтезированный в данной работе цеолит $ZSM-5_{\text{mmm}}$ в H-форме является перспективным кислотным носителем для приготовления

каталитических систем для синтеза хинолинов взаимодействием анилина с глицерином.

Практическая значимость работы подтверждена тремя актами внедрения.

Ценность научных работ соискателя

Решена научная проблема, касающаяся получения гранулированных цеолитных материалов с иерархической пористой структурой, позволяющих повысить эффективность их использования в адсорбции и катализе. Решение заключается в разработке нового подхода в синтезе гранулированных цеолитных материалов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, представляющих собой единые сростки, в том числе наноразмерных, кристаллов цеолитов А, Х, Y, морденит и ZSM-5. Он предполагает кристаллизацию при повышенных температурах в растворах силиката натрия предварительно сформованных и прокаленных при 550-600⁰С гранул, содержащих один из цеолитов (А, Х, Y, морденит или ZSM-5), а также метакаолин или синтетический аморфный алюмосиликат. В результате кристаллизации образуются гранулы, представляющие единые сростки, в том числе и наноразмерных кристаллов указанных выше цеолитов.

Получены новые данные о процессе кристаллизации упомянутых выше гранул в единые сростки кристаллов цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$. Установлено, что кристаллизация протекает через следующие стадии: частичное растворение аморфных алюмосиликатов при их взаимодействии с полигидрооксикомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; превращение образовавшихся комплексов кремния и алюминия в силикаалюмогидрогель; кристаллизация силикаалюмогидрогеля по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах.

Показано, что дальнейший катионный обмен в цеолитах NaA_{mmm} и NaX_{mmm} на другие катионы позволяет регулировать их свойства в адсорбции

паров воды, бензола и гептана, а также молекул сероводорода и углекислого газа.

Обнаружено, что при декатионировании и деалюминировании цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$ формируются системы, в которых концентрация и доступность каталитически активных центров выше, чем в гранулированных со связующим материалом цеолитсодержащих каталитических системах, из-за большей концентрации цеолита, наличия нанодисперсных кристаллов и иерархической пористой структуры.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

По материалам диссертации опубликована **105** работ, из которых **31** статья в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, **2** главы в книгах, тезисы **55** докладов на международных и российских научно-практических конференций, а также **17** патентов РФ.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

– в главах книг:

1. **Travkina Olga**, An introduction to aluminosilicates: Modern Syntheses and the Use of MOR Type Zeolite in Adsorption and Catalysis / Olga Travkina, K. Ramadan Ahmed, Boris Kutepov.– USA: Nova science publishers, 2020. – P. 321-361. Edited by Nero Regina Blevins. ISBN 978-1-53617-250-8

2. **Травкина, О.С.** Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза: Катализаторы на основе морденита. Синтез и свойства. / **О.С. Травкина**, Р.З. Куватова, Б.И. Кутепов – Уфа: Изд-во Нефтегазовое дело, 2017. – С. 104-124. Под ред. Р.Н. Бахтизина. ISBN 978-5-7831-1554-7

– в научных изданиях, входящих в Международные базы данных (Scopus, WoS):

1. **Travkina, O.S.** Mass Transfer between Liquid and Solid Phases in the Synthesis of High-Crystallinity Granular ZSM-5 with Hierarchical Porous

Structure. / **O.S. Travkina**, R.Z. Kuvatova, A.K. Ishkildina, I.N. Pavlova, D.Sh. Sabirov // Petroleum Chemistry.– 2022.– V. 62.– P. 813–819

2. Григорьева, Н.Г. Возможности микропористых и иерархических цеолитов MFI в синтезе азотгетероциклических соединений / Н.Г. Григорьева, **О.С. Травкина**, С.В. Бубеннов, Н.А. Филиппова, А.С. Артемьева, А.В. Байбуртли, Р.З. Куватова, Б.И. Кутепов // Кинетика и катализ.– 2022.– Т. 63, № 6.– С. 1–12

3. Grigorieva, N.G. Synthesis of Quinolines by the Skraup Reaction: Hierarchical Zeolites vs Microporous Zeolites / N.G. Grigorieva, A.V. Bayburtli, **O.S. Travkina**, S.V. Bubenov, R.Z. Kuvatova, A.S. Artem'eva, B.I. Kutepov // Chemistry Select.– 2022. –Т. 7, № 11. – С. e202103532.

4. **Travkina, O.S.** Crystallization of zeolite X from kaolins of various deposits used in adsorbents for drying and removing hydrogen sulfide in natural and associated petroleum gas / **O.S. Travkina**, B.I. Kutepov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – Vol. 58, No. 4.– P. 642-647.

5. **Травкина, О.С.** Современное состояние промышленного производства и применения цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов в России / **О.С. Травкина**, М.Р. Аглиуллин, Б.И. Кутепов // Катализ в промышленности.– 2021.– Т. 21, №5.– С. 297-307.

6. Khazipova, A.N. Modification of the physicochemical properties of high-crystallinity granular Y zeolite by steam heating and acid treatment / A.N. Khazipova **O.S., Travkina**, M.R. Agliullin I.N., Pavlova, B.I. Kutepov, V.A. Dyakonov // Petroleum Chemistry.– 2021.– Т. 61, № 3.– P. 284-291.

7. **Travkina, O.S.** Development of synthesis of granular ZSM-5 with a hierarchical porous structure / **O.S. Travkina**, R.Z. Kuvatova, K.R. Ahmed, V.I. Zaripov, A.H. Ishkildina, B.I. Kutepov // International Conference on Advanced Science and Engineering.– 2020.- № 20.– P. 49-52.

8. Куватова, Р.З. Синтез микро-мезопористого цеолита ZSM-5 с использованием природного алюмосиликата / Р.З. Куватова, **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов // Катализ в промышленности.– 2020.– Т. 20, № 5.– С. 328-334.

9. **Travkina, O.S.** Kinetics of mass transfer between liquid and solid phases during crystallization of high crystallinity granular mordenite with hierarchical pore structure / **O.S. Travkina**, I.N. Pavlova, B.I. Kutepov // *Petroleum Chemistry.*– 2020.– Т. 60, № 4.– P. 437-443.

10. Kutepov, B.I. High-crystallinity granular zeolites of LTA, FAU, and MOR structural types with hierarchical porous structure: Synthesis and properties / B.I. Kutepov, **O.S. Travkina**, M.R. Agliullin, A.N. Khazipova, I.N. Pavlova, S.V. Bubennov, S.A. Kostyleva, N.G. Grigor'eva // *Petroleum Chemistry.*– 2019.– Т. 59, №. 3.– P. 297–309.

11. **Travkina, O.S.** New method of synthesis of hierarchical mordenite of high crystallinity and its application in hydroisomerization of benzen-n-heptan mixture / **O.S. Travkina**, M.R. Agliullin, R.Z. Kuvatova, I.N. Pavlova, Narender Nama, B.I. Kutepov // *Journal of Porous Materials.*– 2019.– Т. 26, № 4.– P. 995-1004.

12. Ahmed, K.R. Catalytic activity of mordenite from natural source in the dimerization of α -methylstyrene / K.R. Ahmed, **O.S. Travkina**, N.G. Grigor'eva, B.I. Kutepov // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.*– 2018.– 454.– P. 1-6.

13. **Travkina, O.S.** Physicochemical and catalytic properties of granular mordenites of high crystallinity degree with a hierarchical porous structure: Influence of post-synthetic treatment / **O.S. Travkina**, A.N. Khazipova, I.N. Pavlova, A.F. Akhmetov, B.I. Kutepov L.S. Galyautdinova // *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry.*– 2018.– Т. 17, № 1.– P. 1-9.

14. **Travkina, O.S.** Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro–meso–macroporous structure / **O.S. Travkina**, M.R. Agliullin, N.A. Filippova, A.N. Khazipova, I.G. Danilova, N.G. Grigor'eva, Nama Narender, M.L. Pavlov, B.I. Kutepov // *RSC Advances.*– 2017, № 7.– P. 32581–32590.

15. Павлов, М. Л. Синтез и исследование катализаторов алкилирования бензола этиленом на основе цеолита ZSM-5 / М.Л. Павлов,

Д.А. Шавалеев, Б.И. Кутепов, **О.С. Травкина**, И.Н. Павлова, Р.А. Басимова, А.С. Эрштейн, И.М. Герзелиев // Нефтехимия.– 2016.– Т. 56, № 2.– С. 171-177.

16. **Травкина, О.С.** Изомеризация н-гексана в присутствии катализатора на основе гранулированного морденита без связующих веществ / **О.С. Травкина**, Р.З. Куватова, И.Н. Павлова, К.Р. Ахмед, А.Ф. Ахметов, Б.И. Кутепов // Нефтехимия.– 2016.– Т. 56, № 1.– С. 41-45.

17. Павлов, М.Л. Синтез высокодисперсного и гранулированного без связующих веществ цеолита Y из каолина/ М.Л. Павлов, **О.С. Травкина**, А.Н. Хазипова, Р.А. Басимова, Н.Н. Шавалеева, Б.И. Кутепов// Нефтехимия.– 2015.– Т. 55, № 5.– С. 406-410.

18. Григорьева, Н.Г. Микро- и микро-мезопористые цеолитные катализаторы в синтезе пиридинов / Н.Г. Григорьева, Н.А. Филиппова, А.Н. Хазипова, **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов // Катализ в промышленности.– 2015, – Т.15, №4.– С. 42-48.

19. Кутепов, Б.И. Новые адсорбенты и катализаторы кислотного основного типа на основе гранулированных цеолитов типов LTA и FAU без связующих веществ/ Б.И. Кутепов, **О.С. Травкина**, И.Н. Павлова, А.Н. Хазипова, Н.Г. Григорьева, М.Л. Павлов // Журнал прикладной химии.– 2015.– Т. 88, № 1.– Р. 70-77.

20. Горшунова, К.К. Влияние условий синтеза на адсорбционные и каталитические свойства цеолита типа морденита / К.К. Горшунова, Ахмед Канаан Рамадан, **О.С. Травкина**, И.Н. Павлова, Н.Г. Григорьева, М.Л. Павлов, Б.И. Кутепов // Нефтехимия.– 2014.– Т. 54, № 2.– С. 136–141.

21. Горшунова, К.К. Синтез гранулированного цеолита типа морденита без связующих веществ с иерархической пористой структурой / К.К. Горшунова, **О.С. Травкина**, М.Л. Павлов, Б.И. Кутепов, Р.З. Куватова, Н.А. Аминова // Журнал прикладной химии.– 2013.– Т. 86, № 12.– С. 1857–1862.

22. Павлова, И.Н. Обменные формы гранулированных цеолитов А и Х без связующих веществ. Синтез и свойства / И.Н. Павлова, Р.С. Илибаев, **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов // Нефтехимия.– 2013.– Т. 53, № 2.– С. 118-125.

23. **Travkina, O.S.** Synthesis and properties exchange forms of granulated binder-free zeolite X / **O.S. Travkina**, I.N. Pavlova, B.I. Kutepov, K.R. Ahmed, A.F. Akhmetov// International Journal of Materials Engineering.– 2012.– Т. 2, № 6.– P. 80-83.

24. Павлов М. Л. Гранулированные цеолиты без связующих веществ – синтез и свойства / М.Л. Павлов, **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов // Катализ в промышленности.– 2011, № 4.– С. 42-51.

25. Павлова, И.Н. Адсорбция H_2O , CO_2 , C_6H_6 и $n-C_7H_{16}$ на Са, Mg, К, Н-формах гранулированного цеолита Х без связующих веществ / И.Н. Павлова, **О.С. Травкина**, Р.С. Илибаев // Журнал прикладной химии.– 2011.– Т. 84, №5.– С. 752-755.

26. **Травкина, О.С.** Синтезы порошкообразных цеолитов типов LTA и FAU из каолинов Просьяновского, Глуховского и Кыштымского месторождений / **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов, М.Л. Павлов // Химическая технология.– 2011, № 6.– С. 332-336.

– в изданиях в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки РФ:

1. Шавалеев, Д. А. Синтез гранулированного цеолита NaY высокой степени кристалличности / Д. А. Шавалеев, М. Л. Павлов, Р. А. Басимова, **О.С. Травкина**, И. Н. Павлова, Л. Ф. Габдураманова, И. Е. Алехина // Вестник Башкирского университета – 2020. - Т.25, №1. - С.93-98.

2. Шавалеев, Д. А. Синтез и исследование физико-химических свойств каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 / Д. А. Шавалеев, **О.С. Травкина**, И. Е. Алехина, А. С. Эрштейн, Р. А. Басимова, М. Л. Павлов // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т. 20, №. 1. – С. 58-65

3. Саликаев, В.А. Катализаторы на основе высокомолекулярного цеолита типа MOR / В.А. Саликаев, Р.З. Куватова, И.Н. Павлова, **О.С.**

Травкина, А.Т. Гильмутдинов // Нефтегазовое дело – 2014. – № 1. – С. 232-247

4. Павлов, М.Л. Совершенствование способов синтеза порошкообразного цеолита типа морденит / М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, **О.С. Травкина**, Ахмед Канаан Рамадан, А.А. Имашева // Нефтегазовое дело. – 2012. – №2. – С. 447-458.

5. **Травкина, О.С.** Синтезы порошкообразных цеолитов типов LTA И FAU из каолинита / **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов, Н.А. Аминева, К.К. Горшунова // Вестник Башкирского университета.– 2011.– Т. 16, № 4.– С. 1170-1174.

– в патентах РФ:

1. Патент РФ № 2767452. Способ получения 2,4,6-триметилпиридина в присутствии иерархического цеолитного катализатора H-Ymm / Дьяконов В.А., Пармон В.Н., Анаников В.П., Филиппова Н.А., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., **Травкина О.С.**, Куватова Р.З. // Оpubл. 17.03.2022, Бюл. № 8.

2. Патент РФ № 2755892 Способ получения катализатора и способ алкилирования бензола этиленом с его использованием/ Павлов М.Л., Басимова Р.А., Алябьев А.С., Файрузов Д.Х., Хабибуллин А.М., Ахметшин А.З., Максимов А.Л., Шавалеев Д.А., Кутепов Б.И., **Травкина О.С.** // Оpubл. 22.09.2021, Бюл. № 27.

3. Патент РФ № 2759567 Способ получения 2,4,6-триметилпиридина в присутствии иерархического цеолитного катализатора H-Ymm / Дьяконов В.А., Пармон В.Н., Анаников В.П., Филиппова Н.А., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., **Травкина О.С.**, Куватова Р. З // Оpubл. 15.11.2021, Бюл. № 32.

4. Патент РФ № 2739350 Гранулированный цеолит ZSM-5 без связующего и способ его получения / **Травкина О.С.**, Куватова Р.З., Кутепов Б.И, Аглиуллин М.Р, Павлова И.Н. // Оpubл. 23.12.2020, Бюл. № 36

5. Патент РФ № 2713449 Гранулированный цеолит ZSM-5 без связующего и способ его получения / **Травкина О.С.**, Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Шавалеев Д.А. // Оpubл. 05.02.2020, Бюл. № 4.

6. Патент РФ № 2568219. Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа NaY высокой фазовой чистоты/ Шавалеев Д.А., Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеева Н. Н., Эрштейн А. С., **Травкина О.С.**, Кутепов Б.И. // Оpubл. 10.11.2015, Бюл. № 31.

7. Патент РФ № 2557610. Способ получения гранулированного без связующих веществ высокомодульного фожазита/ Шавалеев Д.А., Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеева Н. Н., Эрштейн А. С., **Травкина О.С.**, Кутепов Б.И. // Оpubл. 27.07.2015, Бюл. № 21.

8. Патент РФ № 2553876. Способ получения высокомодульного фожазита без связующих веществ/ Шавалеев Д.А., Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеева Н. Н., Эрштейн А. С., **Травкина О.С.**, Кутепов Б.И. // Оpubл. 20.06.2015, Бюл. № 17.

9. Патент РФ № 2553256. Способ получения катализатора и способ трансалкилирования бензола диэтилбензолами с его использованием / Шавалеев Д.А., Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеева Н. Н., Эрштейн А. С., **Травкина О.С.**, Кутепов Б.И. // Оpubл. 10.06.2015, Бюл. № 16.

10. Патент РФ № 2540086 Способ получения гранулированного без связующего цеолита NaY / Павлов М. Л., **Травкина О.С.**, Кутепов Б. И., Басимова Р. А., Эрштейн А. С., Шавалеева Н. Н. // Оpubл. 27.01.2015, Бюл. № 3.

11. Патент РФ № 2504533. Способ получения 1,3-диметиладамантана / Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Кислицина К.С., Борисова К.О., Кутепов Б.И., Хазипова А.Н., **Травкина О.С.** // Оpubл. 20.01.2014 Бюл. № 2.

12. Патент РФ № 2459794. Способ получения диамантана (пентацикло[7.3.1.1^{4,12}.0^{2,7}.0^{6,11}]тетрадекан) / Джемилев У.М., Хуснутдинов

Р.И., Щаднева Н.А., Кислицина К.С., Кутепов Б.И., **Травкина О.С.**, Хазипова А.Н. // Оpubл. 27.08.2012 Бюл. № 24.

13. Патент РФ № 2456238. Способ получения высокомолекулярного фожазита без связующих веществ / Павлов М.Л., **Травкина О.С.**, Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Басимова Р.А., Хазипова А.Н. // Оpubл. 20.07.2012, Бюл. № 20.

14. Патент РФ № 2425801. Способ получения гранулированного без связующего цеолита А / Павлов М.Л., **Травкина О.С.**, Кутепов Б.И., Павлова И.Н. // Оpubл. 10.08.2011, Бюл. № 22.

15. Патент РФ № 2420457. Способ получения гранулированного без связующего цеолитного адсорбента структуры А и Х высокой фазовой чистоты / Павлов М.Л., **Травкина О.С.**, Кутепов Б.И., Павлова И.Н. // Оpubл. 10.06.2011, Бюл. № 16.

16. Патент РФ № 2420456. Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа А высокой фазовой чистоты / Павлов М.Л., **Травкина О.С.**, Кутепов Б.И., Павлова И.Н. // Оpubл. 10.06.2011, Бюл. № 16.

17. Патент РФ № 2412903. Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа NaY высокой фазовой чистоты / Павлов М.Л., Басимова Р.А., Кутепов Б.И., Джемилев У.М., **Травкина О.С.**, Мячин С.И., Прокопенко А.В. // Оpubл. 27.02.2011, Бюл. № 6.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа Травкиной О.С. соответствует паспорту научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (Химические науки), а именно пунктам 3 – «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности»; 5 - «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных


катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах»

Диссертация «Гранулированные цеолиты А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе» Травкиной О.С. рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 32 человека. Результаты голосования: «за» – 32, «против» – нет, «воздержались» - нет, протокол № 8 от 29.06.2023 года.

Председатель объединенного научного семинара ИНК УФИЦ РАН, д.х.н.

 Сабиров Д.Ш.

Секретарь объединенного научного семинара ИНК УФИЦ РАН, к.ф.-м.н.

 Тухбатуллин А.А.