

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
д-р хим. наук, профессор

А.В. Восмериков

2024 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу **Травкиной Ольги Сергеевны** «Гранулированные цеолиты А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность выбранной темы исследования.

Синтетические цеолитсодержащие материалы широко используются как адсорбенты для осушки и очистки от сернистых соединений и CO_2 различных газовых и жидких смесей, для адсорбционного разделения смесей углеводородов, а также во многих крупнотоннажных процессах нефтепереработки и нефтехимии. Несмотря на высокий интерес исследователей и большое количество научных публикаций, посвящённых способам синтеза высокодисперсных цеолитов различного структурного типа, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов, остаются актуальными вопросы, связанные с исследованием как механизма кристаллизации природного алюмосиликата (метакаолина) в высокодисперсные цеолиты с иерархической пористой структурой, так и с созданием или совершенствованием существующих технологий производства на их основе более эффективных адсорбентов и катализаторов. В связи с этим диссертационная работа Травкиной О.С., посвященная разработке способов получения гранулированных цеолитов типа А, X, Y, морденита и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой и созданию на их основе высокоэффективных

адсорбентов и катализаторов, является актуальной и имеет важное практическое значение.

Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

– предложен новый перспективный для практической реализации подход к синтезу гранулированных цеолитов NaA_{mmm} , NaX_{mmm} , NaY_{mmm} , $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ и $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$ с иерархической пористой структурой;

– впервые установлено, что процесс кристаллизации гранул в единые сростки кристаллов цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmm}}$ протекает через ряд стадий, приводящих к формированию материалов с микро-мезо-макропористой структурой;

– показано, что максимальные значения степеней обмена в цеолитах A_{mmm} и X_{mmm} катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} в растворах их хлоридов достигаются после трех обменных обработок с сохранением высокой степени кристалличности и фазовой чистоты цеолитов;

– впервые установлены закономерности удаления алюминия из каркасов цеолитов HNaY_{mmm} , HMOR_{mmm} и $\text{HZSM-5}_{\text{mmm}}$ при взаимодействии с растворами лимонной кислоты, термopаровой обработке и комбинированном воздействии. Определены условия комбинированной обработки цеолитов, которые позволяют за счет деалюминирования кристаллического каркаса увеличить их алюмосиликатный модуль при неизменной степени кристалличности;

– разработаны новые высокоэффективные адсорбенты для осушки и очистки от сернистых соединений и CO_2 природного газа, а также катализаторы для процессов трансалкилирования 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 $\text{ZSM-5}_{\text{mmm}}$.

Таким образом, теоретическая значимость результатов диссертационной работы заключается в получении новых сведений о закономерностях кристаллизации гранулированных цеолитных материалов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, представляющих собой единые сростки, в том числе наноразмерных, кристаллов цеолитов А, Х, Y, MOR и ZSM-5. Выполненная соискателем работа характеризуется высоким научным уровнем. Полученные автором результаты имеют фундаментальный характер и, одновременно, обладают высоким потенциалом практического применения.

Значимость для производства результатов диссертационных исследований автора.

Практическая значимость заключается в том, что разработаны перспективные для промышленной реализации способы синтеза гранулированных цеолитных материалов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, а также разработаны методики получения опытно-промышленных партий образцов NaA, NaX и NaY с целью их применения в качестве адсорбентов и катализаторов, что подтверждается Актами внедрения результатов научно-исследовательских работ в ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов». Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании новых цеолитов для современных нефтехимических процессов.

Высокая практическая значимость диссертационного исследования подтверждается 17 полученными патентами РФ.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования (РФА, ЯМР спектроскопия на ядрах ^{27}Al , ТПД аммиака, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина, ПЭ-СЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ртутная порометрия, газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопия и др.), обсуждением установленных закономерностей на тематических всероссийских и международных научных мероприятиях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Основное содержание диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 332 страницах, включая 3 страницы приложений, содержит 93 рисунка, 115 таблиц, 16 схем и библиографию из 308 наименований.

Во введении показана актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту, апробация работы и научные публикации, вклад автора в выполненные исследования.

В первой главе приведены результаты анализа литературных источников по теме диссертации. Обобщены сведения о закономерностях синтеза, физико-химических, адсорбционных и каталитических свойствах гранулированных цеолитов различных структурных типов высокой степени кристалличности.

Автор отмечает, что за последние 10-15 лет разработаны перспективные способы получения гранулированных цеолитов без связующих веществ структурных типов LTA, FAU, MOR и MFI. При этом

наиболее подробно описаны в литературе синтеза низкомолекулярных цеолитов типов А и Х. Определены условия их кристаллизации, позволяющие синтезировать продукты, которые по степени кристалличности и адсорбционной емкости микропористой структуры близки к высокодисперсным цеолитам тех же структурных типов. По механической прочности гранулированные цеолиты без связующих веществ значительно превосходят цеолиты, гранулированные с ними. Однако пористая структура таких материалов, в основном, сформирована из микропор, поэтому в проточных системах при малых временах контакта они менее эффективны, чем гранулированные цеолиты со связующим материалом. В связи с этим актуальна разработка перспективных для практической реализации способов приготовления гранулированных цеолитов типа А Х, Y, морденита и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой и на их основе производство высокоэффективных адсорбентов и катализаторов для процессов переработки углеводородного сырья.

Во второй главе приведены методики синтеза, постсинтетических обработок и анализа физико-химических, адсорбционных и каталитических свойств порошкообразных цеолитов NaA, NaX, NaY, NaMOR и NaZSM-5, а также гранулированных цеолитов NaA_{mmm}, NaX_{mmm}, NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm}.

Для изучения свойств полученных цеолитов автором использовался комплекс современных физических и физико-химических методов исследования. Каталитические свойства синтезированных цеолитов были изучены в процессах трансалкилирования бензола смесью диэтилбензолов в этилбензол, гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, олигомеризации различных олефинов, синтезе N-гетероциклических соединений, в том числе пиридинов и хинолинов. Испытания катализаторов осуществлялись в проточных реакторах с неподвижным слоем катализатора и терморегулируемых непрерывно вращающихся автоклавах.

В третьей главе приведены результаты исследования закономерностей кристаллизации порошкообразных и гранулированных цеолитов A_{mmm}, X_{mmm}, Y_{mmm}, MOR_{mmm} и ZSM-5_{mmm} с использованием природных (каолины) и синтетических источников алюминия и кремния. На основе полученных данных автором разработаны способы получения указанных цеолитных материалов с высокой степенью кристалличности и фазовой чистоты. Разработан систематический подход для гранулированных цеолитов выбранных структурных типов с иерархической пористой структурой. Определены стадии кристаллизации гранулированных цеолитов.

В четвертой главе приведены результаты исследований, связанных с разработкой эффективных адсорбентов на основе цеолитов NaA_{mmm} и NaX_{mmm} для осушки и очистки природного газа от сернистых соединений и CO₂. Выполнены исследования процесса обмена катионов Na⁺ на катионы K⁺,

Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} в цеолитах A_{mmm} и X_{mmm} и показано, что максимальные значения степеней обмена достигаются после трех обработок. При этом сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая чистота, характеристики вторичной пористой структуры гранул не изменяются. На основе цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} в различных катионообменных формах разработаны более эффективные адсорбенты для промышленных процессов осушки и очистки от сернистых соединений природного и попутного газов, чем аналоги со связующими материалами.

В пятой главе приводятся результаты исследований влияния количества ионообменных обработок в растворах хлорида аммония с последующей термообработкой на степень декатионирования цеолитов NaY_{mmm} , $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ и $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$ и их кислотные свойства. Автором установлены основные закономерности удаления алюминия из каркасов цеолитов HNaY_{mmm} , HMOR_{mmm} и $\text{HZSM-5}_{\text{mmm}}$ при взаимодействии с растворами лимонной кислоты, водяным паром и комбинированной обработке. Испытание приготовленных каталитических систем проведены в процессах трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации различных олефинов, синтеза пиридинов и хинолинов, гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан. Показано, что разработанные каталитические системы более эффективны, чем все известные аналоги.

Выводы, сделанные на основании результатов исследований, соответствуют научным положениям, цели и задачам диссертационной работы.

Публикации автора. По теме диссертационной работы опубликовано 105 печатных работ, в том числе 31 статья в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в системах научного цитирования Web of Science, Scopus и РИНЦ, главы в 2 монографиях, 55 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях, получено 17 патентов РФ.

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации. Автореферат диссертации по своей структуре и содержанию соответствует диссертации и достаточно полно её отражает.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций и возможные конкретные пути их использования. Материал диссертационной работы Травкиной О.С. представляет интерес для специалистов, занимающихся исследованиями в области синтеза и изучения свойств молекулярных сит различной природы, а также поиском направлений возможного применения адсорбентов и катализаторов, полученных на их основе, и может быть использован в следующих научных организациях и высших учебных заведениях: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова

СО РАН», Институт химии нефти СО РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Самарский государственный технический университет и других учреждениях, а также на промышленных предприятиях газо- и нефтехимического профиля: ПАО «Газпром», ПАО «СИБУР Холдинг, ООО «ВНИИГАЗ», ПАО «НК «Роснефть», ООО «Салаватский катализаторный завод» и др.

Замечания и вопросы по диссертационной работе. По тщательно выполненной и хорошо написанной работе, тем не менее, следует сделать следующие замечания.

1. Почему в табл. 16 автореферата сумма значений объема микро- и мезопор не совпадает с общим объемом пор?

2. В работе нет данных по изучению продуктов уплотнения (кокса), образующихся в ходе протекания рассмотренных реакций, в том числе в процессе гидроизомеризации смеси бензола и *n*-гептана с участием катализатора Pt/K-4, где исследовалась продолжительность его работы. Проводились ли такие исследования? Почему всё-таки не продолжили испытание катализатора Pt/K-4 более длительное время, когда наблюдалось бы падение его активности?

3. В диссертационной работе приводятся данные о процессе олигомеризации линейных α -олефинов в присутствии цеолитного катализатора $\text{H}\gamma_{\text{mmm}}$, из которых видно, что использование данного катализатора позволяет достигать высоких показателей конверсии исходного сырья и выхода целевого продукта. При этом указывается, что высокие показатели процесса достигаются при довольно высоком содержании катализатора в реакционной смеси (10-30 % масс.). Рассчитывался ли удельный расход катализатора на определенное количество получаемого целевого продукта? Проводились ли оценочные расчеты эффективности использования созданного катализатора по сравнению с используемыми в рассматриваемых процессах традиционными кислотными катализаторами?

4. В работе встречаются повторы предложений и слов, например, на стр. 65, 248 и др., пропуски букв, наблюдается несовпадение данных, приведенных в таблицах, и указанных в тексте (например, на стр. 89, 138, 263-264 и др.), на стр. 167 не верно указана полоса поглощения, относящаяся к брэнстедовским кислотным центрам (1490 см^{-1} вместо 1540 см^{-1}).

Приведенные замечания не ставят под сомнение защищаемые положения и основные выводы диссертации, не снижают значимость полученных при выполнении диссертационной работы результатов.

Заключение о соответствии диссертационной работы критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней.

Диссертационная работа Травкиной О.С. «Гранулированные цеолиты А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе» соответствует п. 3. «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности» и п. 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» паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

По критериям актуальности, научной новизны, практической значимости, обоснованности научных положений и выводов диссертация Травкиной Ольги Сергеевны отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ № 335 от 21.04.2016 г.), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук.

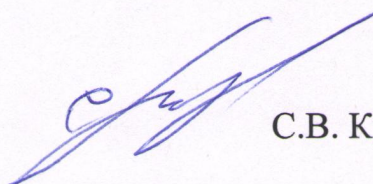
Диссертация «Гранулированные цеолиты А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе» является законченной научно-квалификационной работой, посвященной разработке гранулированных цеолитов А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой для применения их в качестве активных компонентов высокоэффективных адсорбентов для осушки и очистки природного и попутного газов от сернистых соединений и углекислого газа и каталитических систем для процессов переработки различного углеводородного сырья. Полученные автором результаты расширяют теоретические представления о процессах формирования гранулированных цеолитов различного структурного типа и позволяют усовершенствовать технологии получения высоковольтостребованных адсорбентов и катализаторов для промышленно важных процессов.

Сформулированные на основании полученных результатов выводы вносят существенный вклад в развитие теории адсорбции и катализа, расширяя знания о механизме кристаллизации гранулированных цеолитов типа А, X, Y, MOR и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой и их возможностях применения в производстве высокоэффективных адсорбентов и каталитических систем, используемых в промышленных процессах.

Автор диссертационной работы – Травкина Ольга Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

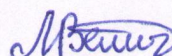
Диссертационная работа Травкиной О.С. и отзыв на неё обсуждены и одобрены на научном семинаре «Химия нефти и нефтехимия, химические аспекты рационального природопользования и экологии» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), протокол № 46 от 5 марта 2024 г.

Заведующий лабораторией физико-химических методов исследования ИХН СО РАН, д-р хим. наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)



С.В. Кудряшов

Заведующий лабораторией каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН, канд. хим. наук, доцент (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)



Л.М. Величкина

Тел. (3822) 491-623; <http://petroleum.su/>

E-mail: canc@ipc.tsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Почтовый адрес: 634055, г. Томск, пр. Академический, 4