

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Травкиной Ольги Сергеевны «Гранулированные цеолиты А, Х, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Гранулированные цеолиты типов А и Х широко используются для очистки и осушки природного газа, воздуха и других газовых и жидких сред от воды, сернистых соединений,  $\text{CO}_2$ , а также для адсорбционного разделения смесей углеводородов. Цеолиты типа Y, морденит и ZSM-5 наиболее часто используют в промышленных процессах в качестве катализаторов в процессах нефтепереработки и нефтехимии. Все эти цеолиты обладают микропористой структурой с размером пор до 1-2 нм. Естественное замедление диффузии молекул в узких микропорах приводит к увеличению времени пребывания реагирующих молекул внутри каналов кристаллов цеолита и ускоренной дезактивации катализатора за счет «закоксовывания» его поверхности. Для уменьшения этих эффектов стремятся разработать способы синтеза наноразмерных кристаллов и кристаллов с иерархической пористой структурой. Промышленные цеолиты изготавливаются в гранулированном виде в смеси со связующим. Обычно, в качестве последнего, используются глины. Диссертационная работа Травкиной О. С. посвящена решению актуальной проблемы – разработке перспективных, для практической реализации, способов приготовления гранулированных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5, обладающих высокой степенью кристалличности и иерархической мезопористой структурой для газоподготовки, нефтехимии и нефтепереработки.

В работе Травкиной О.С. разработан новый подход к синтезу гранулированных цеолитов  $A_{\text{mmm}}$ ,  $X_{\text{mmm}}$ ,  $Y_{\text{mmm}}$ ,  $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ ,  $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$  с иерархической пористой структурой, что определяет научную новизну. Синтез проводится на основе кристаллизации при повышенных температурах в растворах силиката натрия, предварительно сформованных и прокаленных гранул, содержащих кристаллы порошкообразного цеолита требуемого структурного типа и частицы природных (метакаолин -  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) или синтетических ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=12.0$ ) 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. Полученные новые микро- и мезопористые материалы, названные  $A_{\text{mmm}}$ ,  $X_{\text{mmm}}$ ,  $Y_{\text{mmm}}$ ,  $\text{MOR}_{\text{mmm}}$ ,  $\text{ZSM-5}_{\text{mmm}}$  показали себя как высокоэффективные адсорбенты, а также катализаторы для процессов переработки углеводородного сырья.

Показано, что катионный обмен в цеолитах  $\text{NaA}_{\text{mmm}}$  и  $\text{NaX}_{\text{mmm}}$  на другие катионы позволяет регулировать их свойства в адсорбции паров воды, бензола и гептана, а также молекул  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ .

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

Практическая значимость работы Травкиной О.С. определяется тем, что разработаны перспективные для практической реализации способы приготовления цеолитов  $A_{\text{mmm}}$ ,  $X_{\text{mmm}}$ ,  $Y_{\text{mmm}}$ ,  $\text{MOR}_{\text{mmm}}$ ,  $\text{ZSM-5}_{\text{mmm}}$  на основе цеолитов  $A_{\text{mmm}}$  и  $X_{\text{mmm}}$  для промышленных процессов осушки и очистки от сернистых соединений природного газа, часть из которых уже внедрены в промышленную практику. Новые сорбенты более эффективны, чем

промышленные аналоги, гранулированные со связующими.

Синтезированные в работе цеолиты:  $Y_{\text{mmm}}$  в H-форме является перспективным катализатором в ряде важных реакций - трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол; олигомеризация легких, высших и циклических олефинов; получения пиридинов трехкомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком, а также 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком; ZSM-5<sub>mmm</sub> в H-форме.

Диссертационная работа Травкиной О.С является фундаментальным научным исследованием, содержащем 332 стр. текста, 93 рис, 115 таблиц, 16 схем. По теме опубликованы: 31 статья в журналах, рекомендованных ВАК; 2 главы в книгах; тезисы 55 докладов на научных конференциях; получено 17 патентов.

Замечания.

1. Желательно пояснить, почему в таблице 4 удельная поверхность по БЭТ  $S_{\text{уд}}$  для цеолита  $NaA_{\text{mmm}}$  мала и составляет только  $28-35 \text{ м}^2/\text{г}$  при относительно большом объеме микропор  $0.23-0.24 \text{ см}^3/\text{г}$ , а для  $NaZSM-5_{\text{mmm}}$  получена обратная зависимость.

2. Стр. 26-37. Желательно пояснить, почему степень декатионирования кристаллических решеток цеолитов  $NaY_{\text{mmm}}$ ,  $NaMOR_{\text{mmm}}$ ,  $NaZSM-5_{\text{mmm}}$  зависит от количества ионообменных обработок в растворах хлорида аммония с последующей термообработкой при  $540-550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

3. Из списка докладов автора следует, что при всем многообразии, к сожалению, результаты работы недостаточно обсуждались на Всероссийских конференциях по адсорбции и адсорбентам, которые проводятся ежегодно Научным советом РАН по физической химии (ИФХЭ РАН). Предметное обсуждение полученных результатов пошло бы на пользу представляемой работе.

Однако в целом, автореферат О.С. Травкиной дает наглядное представление о диссертации как научной работе, отличающейся убедительной логикой построения и изложения результатов. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, объему и достоверности полученных данных, полноте их анализа и обоснованности выводов, диссертационная работа 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», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ, представляет собой завершенное научное исследование и полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Автор работы – Травкина Ольга Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Заведующий

Лабораторией сорбционных процессов

им. М.М. Дубинина

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),

доктор физико-математических наук

Фомкин  
Анатолий Алексеевич

119071 Москва, Россия, Ленинский проспект 31, стр. 4.

Тел. +7(495)952-5681

e-mail: [fomkinaa@mail.ru](mailto:fomkinaa@mail.ru)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН);

Заведующий Лабораторией;

Специальность 1.4.4-Физическая химия.

Подпись Фомкина Анатолия Алексеевича «Заверяю»:

Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН  
кандидат химических наук



И.Г. Варшавская