

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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 темы диссертации**

Цеолиты А, X, Y, морденит, ZSM-5 широко применяют в каталитических и адсорбционных технологиях ввиду особенностей их кристаллической структуры, сочетания молекулярно-ситового эффекта, высокой удельной поверхности, микропористой системы, сильных кислотных центров. Катион-декатенированные формы цеолитов проявляют каталитические свойства в реакциях кислотно-основного типа, используются в крупнотоннажных процессах газохимии, нефтехимии, нефтепереработки, органического синтеза. Синтетические цеолиты в промышленных масштабах производятся в виде дисперсных кристаллических порошков, в микропористой системе которых часто возникают диффузионные ограничения, что снижает эффективность каталитических процессов. В связи с этим, возникает необходимость получения более крупных гранул либо путем стандартной формовки с использованием связующих материалов, что снижает сорбционную емкость и часто негативно отражается на механической прочности получаемых гранул, либо путем кристаллизации цеолитов в гранулах из синтетических и природных алюмосиликатов, не применяя связующих соединений. Данный процесс является многостадийным, сложным и с точки зрения аппаратного оформления, и регулирования процесса, характеризуется большим количеством сточных вод. При этом после кристаллизации в получаемых цеолитах необходимая вторичная пористая система не формируется.

Поэтому важно совершенствование существующих и разработка новых более эффективных способов синтеза гранулированных цеолитов А, X, Y, морденит, ZSM-5 с необходимым фазовым и химическим составом, кислотными свойствами поверхности, текстурой, сочетающей наряду с микропористой, также мезо- и макропористую составляющие. Для этого необходимо проведение фундаментальных исследований, направленных на установление особенностей и закономерностей процессов кристаллизации цеолитов с иерархической пористой системой, изучение влияния катионного обмена, dealюминирования на их структуру и состав, текстуру, что позволит синтезировать на их основе высокоэффективные каталитические системы для проведения соответствующих химических реакций и адсорбенты. В связи с этим диссертационная работа Травкиной О.С., направленная на разработку нового способа получения

гранулированных цеолитов А, X, Y, морденит, ZSM-5 с иерархической пористой структурой и получение перспективных катализаторов и адсорбентов на их основе, несомненно, является актуальной, имеет большое практическое значение.

### **Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы**

Результаты диссертационной работы Травкиной О.С., научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена их воспроизводимостью, использованием современных физико-химических методов исследования и оборудования, обоснованием и сопоставлением полученных результатов с данными, представленными в научной и патентной литературе. В результате выполненного исследования синтезированы гранулированные цеолиты А, X, Y, морденит, ZSM-5 с иерархической пористой структурой, с необходимым набором специфических свойств (высокой адсорбционной емкостью, высокой степенью кристалличности, высоким объемом мезо- и макропор), и на их основе получены катализаторы для процессов трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации олефинов, получения пиридинов, гидроизомеризации смеси бензол/н-гептан, синтеза хинолинов и адсорбентов для осушки и очистки от сернистых соединений и CO<sub>2</sub> природного газа, показавшие высокую эффективность.

Результаты исследований обсуждались на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты диссертации опубликованы в 105 работах, в числе которых 31 статья в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, 2 главы в книгах. По теме диссертационной работы получено 17 патентов РФ.

**Целью данной диссертационной работы** является разработка перспективных для промышленной реализации способов приготовления цеолитов A<sub>mmm</sub>, X<sub>mmm</sub>, Y<sub>mmm</sub>, MOR<sub>mmm</sub> и ZSM-5<sub>mmm</sub>, создание на их основе высокоэффективных адсорбентов для осушки и очистки природного газа от H<sub>2</sub>S, RSH и CO<sub>2</sub>, а также катализаторов для ряда процессов переработки углеводородного сырья.

Достижение этой цели автором осуществляется поэтапно. В главах 3, 4 и 5 он отражает результаты решения поставленных задач, обладающих научной новизной. Автором при выполнении работы были поставлены и решены следующие задачи:

- разработка способов приготовления цеолитов A<sub>mmm</sub>, X<sub>mmm</sub>, Y<sub>mmm</sub>, MOR<sub>mmm</sub> и ZSM-5<sub>mmm</sub>;

- выяснение влияния катионного обмена на химический и фазовый состав, характеристики пористой структуры цеолитов  $A_{mmm}$ ,  $X_{mmm}$ ,  $Y_{mmm}$ ,  $MOR_{mmm}$  и  $ZSM-5_{mmm}$ ;
- установление влияния декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры цеолитов  $Y_{mmm}$ ,  $MOR_{mmm}$  и  $ZSM-5_{mmm}$ ;
- изучение адсорбционных свойств цеолитов  $A_{mmm}$  и  $X_{mmm}$  в различных катионообменных формах в осушке и очистке природного газа от  $H_2S$ ,  $RSH$  и  $CO_2$ ;
- исследование каталитических свойств катион-декатионированных и деалюминированных цеолитов  $Y_{mmm}$ ,  $MOR_{mmm}$  и  $ZSM-5_{mmm}$  в реакциях трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации различных олефинов, синтеза пиридинов и хинолинов, гидроизомеризации смеси бензол/гептан.

Названия пунктов глав 3, 4 и 5 соответствуют поставленным задачам. Таким образом, цель диссертационной работы и вытекающие из нее задачи сформулированы корректно, являются значимыми для теории и практики, реализуемыми для решения. Теоретической основой диссертационного исследования стали работы отечественных и зарубежных ученых в области синтеза и применения цеолитов в адсорбции и катализе, изложенные и проанализированные в главе 1 (литературном обзоре).

**Научная новизна работы** заключается в разработке новых способов синтеза гранулированных цеолитов  $NaA_{mmm}$ ,  $NaX_{mmm}$ ,  $NaY_{mmm}$ ,  $NaMOR_{mmm}$  и  $NaZSM-5_{mmm}$  с иерархической пористой структурой путем кристаллизации в растворах силиката натрия гранул, содержащих кристаллы порошкообразного цеолита требуемого структурного типа и частицы природных или синтетических аморфных алюмосиликатов. Установлено, что кристаллизация гранул осуществляется через стадии частичного растворения аморфных алюмосиликатов при их взаимодействии с полигидрооксикомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия, превращения их в силикаалюмогидрогель с последующей кристаллизацией по механизму ориентированного наращивания на поверхности цеолита, содержащегося в исходных гранулах. Выявлено число необходимых ионообменных обработок в цеолитах  $A_{mmm}$  и  $X_{mmm}$  для максимального обмена катионов  $Na^+$  на катионы  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $La^{3+}$  в растворах их хлоридов с сохранением кристалличности и фазовой чистоты, вторичной пористой структуры гранул. Отмечена частичная аморфизация кристаллической решетки цеолитов  $A_{mmm}$  и  $X_{mmm}$  при термообработке их  $NH_4Na$ -форм. Установлены максимальные значения адсорбционной активности при осушке и очистке  $CH_4$  по парам  $H_2O$  для  $Ca$ - и  $Mg$ -форм цеолита  $A_{mmm}$  и  $Li$ - и  $La$ -форм цеолита  $X_{mmm}$ , по  $H_2S$  для  $Li$ -,  $Na$ - и  $K$ -форм цеолита  $X_{mmm}$ , по  $CO_2$  для  $Ca$ -формы цеолита  $A_{mmm}$ . Найдена зависимость степени декатионирования цеолитов  $NaY_{mmm}$ ,

NaMOR<sub>mmm</sub> и NaZSM-5<sub>mmm</sub> от количества ионообменных обработок в растворах хлорида аммония с последующей термообработкой, определены условия приготовления цеолитов с максимальной концентрацией «сильных» кислотных центров. Показаны возможные направления деалюминирования цеолитов HNaY<sub>mmm</sub>, HMOR<sub>mmm</sub> и HZSM-5<sub>mmm</sub> при взаимодействии с растворами лимонной кислоты, термопаровой обработке и комбинации этих обработок, увеличивающие мольное соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при неизменной степени кристалличности с уменьшением концентрации кислотных центров, увеличением их силы, увеличением объема мезопор за счет уменьшения объема микропор. Разработаны новые высокоэффективные адсорбенты для осушки и очистки от сернистых соединений и CO<sub>2</sub> 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<sub>mmm</sub>, X<sub>mmm</sub>, Y<sub>mmm</sub>, MOR<sub>mmm</sub> и ZSM-5<sub>mmm</sub>.

**Практическая ценность диссертационной работы** заключается в том, что полученные результаты вносят значительный вклад в теорию и практику приготовления гранулированных цеолитов A, X, Y, морденит, ZSM-5 с иерархической пористой структурой и каталитических систем на их основе 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, адсорбентов для осушки и очистки от сернистых соединений и CO<sub>2</sub> природного газа, расширяют представления о механизме кристаллизации гранул цеолитов без связующих соединений. С выводами диссертанта можно полностью согласиться, более того, результаты данной работы могут послужить основой для внедрения данной разработки в промышленность. Это еще раз подчеркивает практическую значимость проведенных исследований. В результате выполнения работы получены новые данные о подходах к управлению функциональными свойствами цеолитов A, X, Y, морденит, ZSM-5 путем направленного регулирования их физико-химических характеристик в процессе кристаллизации и последующих обработок. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в производстве промышленных цеолитов, катализаторов, адсорбентов.

### **Объем и содержание диссертационной работы**

Диссертация представляет собой завершённый научный труд, в котором решены поставленные задачи, вытекающие из актуальности темы. Диссертационная работа включает в себя введение, пять глав, заключение и список из 308 источников, содержит 93 иллюстрации, 115 таблиц, 16 схем. Объем диссертации – 332 страницы.

Автореферат достаточно полно отражает защищаемые научные положения диссертационной работы.

### **Замечания и вопросы по диссертационной работе**

Несмотря на общее положительное впечатление о данной работе, по содержанию диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Какими величинами ограничиваются «высокая степень кристалличности» и «высокая фазовая чистота» синтезируемых цеолитов, которыми оперирует автор по тексту диссертации?

2. Сохраняются ли в составе синтезируемых иерархических цеолитов присутствующие в исходных метакаолинах примеси  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$ , содержание которых достигает 1,31 и 1,30 масс. % соответственно?

3. Возможно ли использование в качестве исходного сырья для синтеза цеолитов  $A_{mmm}$ ,  $X_{mmm}$ ,  $Y_{mmm}$ ,  $Mo_{mmm}$ ,  $ZSM-5_{mmm}$  каолинов марок КЧ-2 и КР-2 после их дополнительного диспергирования и уменьшения среднего размера частиц?

4. Позволяют ли разработанные способы синтеза цеолитов регулировать объем и диаметр вторичных мезо- и макропор пор и в каких диапазонах?

5. Какой из параметров - объем или диаметр вторичных пор - является определяющим при обеспечении требуемой механической прочности гранулированных цеолитов  $A_{mmm}$ ,  $X_{mmm}$ ,  $Y_{mmm}$ ,  $Mo_{mmm}$ ,  $ZSM-5_{mmm}$ ?

6. «Сильные» кислотные центры, как известно, обуславливают протекание побочных реакций крекинга и коксообразования. Как влияют на дезактивацию формирующиеся на поверхности  $H-Y_{mmm}$ ,  $H-Mo_{mmm}$ ,  $H-ZSM-5_{mmm}$  «сильные» кислотные центры?

7. При каком давлении проводили реакцию олигомеризации фракции амиленов на цеолите  $H-Y_{mmm}$ ?

8. Какие побочные продукты формируются в процессе жидкофазного трансалкилирования безола смесью диэтилбензолов в присутствии цеолита  $H-Y_{mmm}$ ? Каков межрегенерационный период работы катализатора? Как соотносятся каталитические показатели с промышленными марками катализаторов?

9. Каким методом синтезировали платиновые катализаторы гидроизомеризации смеси бензол/н-гептан с смесь i-гепанов и метилциклопентана? Какой предшественник платины использовали при синтезе катализаторов? Оценивалась ли дисперсность нанесенной платины?

10. К сожалению, в работе встречаются опiski и неудачные выражения: на стр. 244 опечатка: «Максимальная степень деалюминирования образца составляет 0,24 (Таблица 5.3) при увеличении концентрации азотной кислоты до 0,1 н», тогда как в таблице 5.3 для данного образца степень деалюминирования составляет 0,26. На стр. 264 опечатка: по тексту температура максимума, отмечаемая на профиле температурно-программируемой десорбции аммиака для образца HZSM-5m-ТПО-2-0,3н, составляет 445 °С, тогда как в таблице 5.17 – 435 °С.

Однако данные замечания либо не очень существенны, либо носят дискуссионный характер, не затрагивая сути и выводов работы, и не снижают ее высокий научный уровень и важное значение для практики.

#### **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней**

##### **Соответствие диссертации п. 10 и п. 14 Положения о присуждении ученых степеней**

Диссертация написана автором самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.

В диссертации приводятся сведения о практическом использовании полученных автором научных результатов.

Предложенные автором в диссертации новые научно обоснованные решения аргументированы и оценены по сравнению с другими известными решениями.

В диссертации имеются ссылки на авторов, источники заимствования материалов и отдельных результатов. Отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

В диссертации соискателем отмечается использование результатов научных работ, выполненных лично и в соавторстве, имеются ссылки на соавторов.

##### **Оценка диссертации в соответствии с требованиями п. 9 Положения о присуждении ученых степеней**

Диссертация Травкиной Ольги Сергеевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных исследований решена следующая научная проблема: разработаны научные подходы к формированию гранулированных цеолитов А, X, Y, морденит, ZSM-5 с иерархической пористой структурой, которые позволяют получать высокоэффективные каталитические системы и адсорбенты на их основе.

Оппонируемая диссертационная работа по критериям актуальности, научной новизны и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г, а ее автор, Травкин Ольга Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент, ведущий научный сотрудник  
лаборатории сорбционных и каталитических процессов  
Химического института им. А.М. Бутлерова, Федеральное  
государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Казанский (Приволжский)  
федеральный университет» (420008, г. Казань,  
ул. Кремлевская, д. 18), доцент, доктор химических наук,

 Светлана Робертовна Егорова

Егорова Светлана Робертовна – доктор химических наук  
по специальности 1.4.14. (02.00.15) Кинетика и катализ  
(диплом: серия ДНД №012496, выдан 12.12.2018 г.),  
доцент по специальности 1.4.14. (02.00.15) Кинетика и катализ,  
тел.: 8-917-898-78-03, e-mail: Segorova@rambler.ru

Я, официальный оппонент, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Травкиной Ольги Сергеевны, и их дальнейшую обработку.

 Светлана Робертовна Егорова

Подпись Егоровой Светланы Робертовны

заверяю, 



 тхуллина

Дата составления отзыва 20.02.2024г