

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

*о диссертационной работе 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 к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ

**Актуальность темы.** Цеолиты играют важнейшую роль в процессах нефтепереработки и нефтегазохимии. Кроме того, они широко используются в качестве адсорбентов, в процессах газопереработки и газоразделения. Во всех этих технологических процессах цеолитные материалы необходимо использовать в гранулированной форме, что приводит к снижению ряда характеристик материалов относительно исходных порошкообразных цеолитов. Кроме того, структурная микропористость цеолитов также приносит ряд проблем, в частности – ведёт к невозможности проведения ряда каталитических реакций с участием молекул, размеры которых превышают радиус входных окон цеолитов. Поэтому разработка научно-обоснованных подходов к получению гранулированных цеолитов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой является безусловно актуальной задачей, направленной на повышение эксплуатационных характеристик важнейших материалов для адсорбции и катализа. В связи с этим актуальность темы диссертационной работы Травкиной О.С. сомнений не вызывает.

**Научная новизна и практическая значимость исследований.** В диссертации Травкиной О.С. представлен ряд результатов, обладающих научной новизной и имеющих практическую значимость. В качестве наиболее значимых результатов можно выделить следующие:

- Получены новые научные знания и разработаны подходы к синтезу цеолитов с использованием каолина в качестве источника кремния и алюминия;
- Разработаны подходы к синтезу гранулированных цеолитов со структурами А, X, Y, морденит и ZSM-5 с иерархической пористой структурой;

- Разработаны новые цеолитные адсорбенты для осушки и очистки природного газа от сернистых соединений и углекислого газа;
- Разработаны эффективные катализаторы на основе гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой для процессов трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации различных олефинов, получения пиридинов, гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, синтеза хинолинов.
- Показана возможность применения разработанной технологии и подходов на производстве – к диссертационной работе приложены акты внедрения результатов научно-исследовательской работы, в частности полученные результаты были использованы на ООО “Ишимбайский специализированных химический завод катализаторов” при совершенствовании технологии приготовления цеолитных адсорбентов NaA без связующего, при наработке опытно-промышленной партии гранулированного цеолита NaX высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, а также при наработке опытно-промышленной партии катализаторов трасалкилирования бензола диэтилбензолом в этибензол на основе гранулированного цеолита NaY высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой.

**Обоснованность и достоверность защищаемых положений, полнота решения задач.** Обоснованность и достоверность полученных результатов обусловлена большим объёмом взаимодополняющих экспериментальных исследований, проведенных с применением современных физико-химических методов. Диссертант выносит на защиту ряд новых систематизированных научных положений, включающих экспериментально полученные закономерности, а также методики и технологические решения. Положения, выносимые на защиту, прошли рецензирование в ведущих российских и зарубежных журналах, обсуждены на научных конференциях. Выносимые на защиту положения по своему научного содержанию и методическому исполнению сомнений не вызывают.

**Краткая характеристика основного содержания диссертации.** Диссертация О.С. Травкиной состоит из введения и пяти глав, заключения,

выводов, списка условных обозначений, списка литературы и трёх приложений. Работа изложена на 332 страницах, содержит 93 рисунка, 115 таблиц, 16 схем и 308 ссылок на литературу.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражены цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, описаны апробация результатов и личный вклад соискателя.

В главе 1 представлен обзор литературы, посвященный описанию современных тенденций в синтезе и применении цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов. Диссертантом дано очень подробное и тщательное описание имеющихся в литературе подходов к синтезу гранулированных цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов, в частности – способов синтеза адсорбентов на основе гранулированных цеолитов А, Х и ZSM-5 без связующих веществ. Также представлено описание процессов адсорбционной осушки, очистки и разделения газовых и жидких среда на цеолитсодержащих адсорбентах. Отдельный раздел посвящён описанию каталитических процессов переработки углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах. В конце главы 1 представлено заключение, позволяющее обосновать актуальность работы диссертанта.

В главе 2 описаны объекты исследования, методы их получения и инструментальные методы их исследования.

В главе 3 представлены экспериментальные результаты научно-исследовательской работы, посвящённой разработке способов кристаллизации порошкообразных и гранулированных цеолитов А, Х, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Представлены результаты сравнительного исследования физико-химических свойств калинов различных месторождений. Экспериментально показано, что с использованием каолинов можно синтезировать порошкообразные цеолиты высокой степени кристалличности и фазовой чистоты. Разработан систематический подход для гранулированных цеолитов выбранных структурных

типов с иерархической пористой структурой. Определены стадии кристаллизации гранулированных цеолитов.

В главе 4 описана разработка цеолитсодержащих адсорбентов на основе полученных цеолитов для осушки и очистки природного газа. Представлены результаты систематического исследования процесса обмена катионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  в синтезированных цеолитах. Представлены результаты, показывающие эффективность разработанных адсорбентов на основе синтезированных цеолитов для процессов осушки и очистки природного и попутного газов от сернистых соединений.

Глава 5 посвящена разработке катализаторов на основе полученных гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой. Установлена зависимость степени декатионирования кристаллических решеток цеолитов от количества ионообменных обработок. Проведено систематическое изучение основных закономерностей удаления алюминия из каркасов исследуемых цеолитов при различных обработках, определены оптимальные условия обработок. Представлены результаты разработки ряда новых каталитических систем.

В конце диссертации представлено заключение и основные выводы.

В качестве приложений представлены три акта внедрения результатов исследования на ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”.

В целом диссертация О.С. Травкиной является законченным исследованием, направленным на решение актуальной проблемы разработки эффективных катализаторов и адсорбентов, предложены технологические решения, внедрение которых может внести значительный вклад в развитие технологического суверенитета Российской Федерации и решения проблемы импортозамещения.

**Рекомендации по использованию результатов диссертации.** Автором диссертации был предложен ряд научно-обоснованных технологических решений, которые уже были частично использованы при наработке опытно-промышленной партии образцов в ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”. Можно порекомендовать осуществлять дальнейшее внедрение

полученных результатов на данном предприятии. Полученные автором результаты могут представлять интерес и для других предприятий, занимающихся выпуском цеолитных катализаторов и адсорбентов, например, для ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», Салаватском катализаторном заводе, ЗАО «Нижегородские сорбенты» и др.

Результаты, полученные в диссертации, могут быть использованы при подготовке студентов и аспирантов по специальностям «Физическая химия», «Технология неорганических веществ», «Кинетика и катализ», «Экология» в научных лабораториях и учреждениях, занимающихся синтезом функциональных материалов для решения проблем катализа и экологии. Научные результаты работы могут быть использованы целым рядом научных организаций и учреждений, таких как ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный технологически институт (Технический университет), ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургский государственный университет и др.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие **замечания и вопросы:**

1. Часть работы связана с синтезом цеолитов различных структурных типов. При этом результаты исследований синтезированных образцов, доказывающих получение цеолитов именно данных структурных типов, представлены не везде (например, нет ни одной дифрактограммы цеолиты NaA, раздел 3.1.2 диссертации) либо они представлены в виде, не позволяющем полноценно оценить фазовый состав получаемых образцов. В ряде случаев (например, рис. 3.9 стр. 108 диссертации, рис. 3.22, стр. 127 диссертации) на дифрактограммах присутствуют рефлексы примесных фаз, о чем автор упоминает в тексте. Однако, полноценный фазовый анализ не проведён. В некоторых случаях, утверждение автора о том, что получен цеолит высокой фазовой чистоты (например, на стр. 109) вызывает

некоторые сомнения именно в силу отсутствия результатов полноценного фазового анализа. Имело бы смысл приводить штрих-диаграммы стандартов на дифрактограммах, что снимало бы все возникающие вопросы по фазовой чистоте и фазовому составу образцов.

2. В продолжение предыдущего замечания – на стр. 100, 104, 115 автор делает вывод о том, что процесс кристаллизации метакаолина в цеолиты протекает через стадию образования рентгеноаморфной фазы алюмосиликата натрия. При этом подтверждений этого в виде результатов исследования образцов методом рентгеновской дифракции не представлено.

3. На стр. 121 диссертации упоминаются результаты рентгеноструктурного анализа, которых нет в диссертации.

4. Не совсем ясно, каким образом автором был использован метод ИК-спектроскопии для оценки степени кристалличности образцов (стр. 126).

5. Не совсем понятна фраза на стр. 172 о том, что “содержание фазы морденита выросло на 6 %” со ссылкой на рис. 3.46. Из данного рисунка сложно сделать такой вывод. Как это было установлено?

6. На основании результатов, представленных на стр. 215-216, автор делает вывод о том, что заменой катионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  в гранулированном цеолите А можно варьировать значения адсорбционных ёмкостей по парам воды, а по сути – снижать их. Есть ли какая-то практическая необходимость в таком регулировании адсорбционной ёмкости?

7. В таблицах, содержащих значения адсорбционной ёмкости исследуемых образцов по воде, не приведены погрешности. Такое же замечание можно сделать по результатам оценки адсорбционной активности цеолитов при очистке природного газа от примесей углекислого газа.

8. Адсорбционная ёмкость гранулированных цеолитов с иерархической пористостью, как показал автор, ниже, чем у дисперсных цеолитов. Автор связывает это с тем, что гранулы представляют собой сростки кристаллов и часть внутрикристаллического пространства недоступна для молекул адсорбата. В некотором смысле это несколько обесценивает усилия автора, направленные на получение цеолитных гранул с иерархической пористостью. Возможно, имело

смысл проводить сравнение не с дисперсными порошкообразными цеолитами, а с гранулированными микропористыми цеолитами, которые непосредственно используются в промышленности в настоящее время.

Приведенные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы О.С. Травкиной. Отдельно хочется отметить высокое качество подготовки диссертации и автореферата, написанных чётко и грамотно, хорошим научным языком. Диссертация Травкиной О.С. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой решена крупная научная проблема, связанная с разработкой физико-химических и технологических основ изготовления гранулированных цеолитов с иерархической системой пор для процессов адсорбции и катализа. Результаты диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, так как работа направлена на поиск новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов, в ней рассмотрены научные основы приготовления катализаторов, а также их физико-химические свойства и строение.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации прошли необходимую апробацию. Результаты диссертационной работы О.С. Травкиной опубликованы в 31 статье в рецензируемых журналах, входящих в список изданий, рекомендуемых ВАК для защиты диссертаций, в том числе входящих в международные научные базы Scopus и Web of Science, а также в двух главах в книгах. Автором диссертации получено 17 патентов. Результаты диссертации были представлены на большом количестве научных конференций.

Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы.

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”, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24

сентября 2013 г. (раздел II, пункты 9-14), а ее автор Травкина Ольга Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.

Официальный оппонент

главный научный сотрудник  
зав. лабораторией химии силикатных сорбентов  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Ордена Трудового Красного  
Знамени Института химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

доктор химических наук (специальность 02.00.04-  
физическая химия)

Голубева Ольга Юрьевна Голубева 20.02.2024

Почтовый адрес: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2

Телефон: (812)325-21-11

E-mail: olga\_isc@mail.ru

Подпись Голубева О.Ю.

удостоверяю

Специально по управлению персоналом



Голубева О.Ю.