

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 27 марта 2024 г. № 125

О присуждении Травкиной Ольге Сергеевне, гражданке Российской Федерации, 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» в виде рукописи по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 13 декабря 2023 г. (протокол заседания № 111) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Травкина Ольга Сергеевна, 09 апреля 1980 года рождения. В 2010 г. защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по теме: «Природные алюмосиликаты каолинитовой структуры в синтезе высокоэффективных цеолитных адсорбентов и катализаторов» в диссертационном совете Д 002.062.01 при Институте нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН, ныне ИНК УФИЦ РАН) по научной специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ (диплом серия ДКН № 119328), научный руководитель д.х.н. Павлов Михаил Леонардович.

В настоящее время Травкина О.С. работает в должности старшего научного сотрудника лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ИНК УФИЦ РАН).

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный консультант – Кутепов Борис Иванович, доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), профессор, 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.

Официальные оппоненты:

Ведягин Алексей Анатольевич - доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник отдела материаловедения и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»;

Голубева Ольга Юрьевна - доктор химических наук, заведующая лабораторией химии силикатных сорбентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук;

Егорова Светлана Робертовна - доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов Химического института им. А. М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация 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» представляет собой законченное научное исследование, в котором разработаны научные основы приготовления гранулированных цеолитов А, X, Y, морденита и ZSM-5 с иерархической структурой, установлены закономерности кристаллизации данных цеолитов с использованием аморфных алюмосиликатов природного и синтетического происхождения, определено влияние процедур катионного обмена, декатионирования и деалюминирования цеолитов на их химический и фазовый состав и характеристики пористой структуры, продемонстрировано преимущество применения синтезированных материалов в адсорбционных процессах осушки и очистки природного газа, а также в ряде каталитических процессов переработки углеводородного сырья, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области гетерогенного катализа и нефтепереработки. Представленная работа по актуальности тематики, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор - Травкина Ольга Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН) (г. Томск) в своем положительном отзыве, подписанном Кудряшовым Сергеем Владимировичем, доктором химических наук, заведующим лабораторией физико-химических методов исследования ИХН СО РАН и Величкиной Людмилой Михайловной, кандидатом химических наук, заведующей лабораторией каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН, утвержденном исполняющим обязанности директора ИХН СО РАН, доктором химических наук, профессором Восмериковым Александром Владимировичем, указала, что диссертация 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» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области гетерогенного катализа и нефтепереработки. Научная новизна диссертационного исследования заключается в создании нового подхода к синтезу гранулированных цеолитов А, X, Y, морденита 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 результаты не только расширяют теоретические представления о процессах формирования гранулированных цеолитов различного структурного типа, но и позволяют усовершенствовать технологии получения высококачественных адсорбентов и катализаторов для промышленно важных процессов. В заключении отмечается, что представленная работа «Гранулированные цеолиты А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе» отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Травкина Ольга Сергеевна, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Соискатель имеет **105** работ, в том числе по теме диссертации опубликованы **31** статья в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в Web of Science и Scopus, **2** главы в книгах, тезисы **23** докладов на международных и российских научно-практических конференциях, получено **17** патентов РФ. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, выносимые на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

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. 825- 836.
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, Olga.** Modern Syntheses and the Use of MOR Type Zeolite in Adsorption and Catalysis / Olga Travkina, K. Ramadan Ahmed, Boris Kutepov // *An introduction to aluminosilicates* / Ed. by Nero Regina Blevins. – USA: Nova science publishers, 2020. – P. 321-361. ISBN 978-1-53617-250-8
8. **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.
9. **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.
10. **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.

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

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

На автореферат диссертации поступило 8 отзывов от:

д-ра хим. наук, профессора, профессора кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» Алехиной Марины Борисовны; д-ра техн. наук, профессора, профессора кафедры «Технология нефти и газа» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Рахимова Марата Наврузовича; д-ра физ.-мат. наук, заведующего лабораторией сорбционных процессов им. М.М. Дубинина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук Фомкина Анатолия Алексеевича; д-ра хим. наук, старшего научного сотрудника кафедры материаловедения и физикохимии материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Жеребцова Дмитрия Анатольевича; д-ра хим. наук, заведующего лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук Милютин Виталия Витальевича; д-ра хим. наук, профессора, заведующего кафедрой общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» Брука Льва Григорьевича; д-ра техн. наук, заведующей кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Астраханский государственный технический университет» Пивоваровой Надежды Анатольевны; д-ра хим. наук, доцента, исполняющего обязанности заведующего кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО «Уфимский Университет Науки и Технологий» Гуськова Владимира Юрьевича.

В положительных отзывах на автореферат имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

1) С. 11 автореферата. Расчеты удельной поверхности по БЭТ проводили при относительном давлении P/P_0 от 0,05 до 0,2. С чем это связано, так как обычно при определении $S_{уд}$ используют диапазон значений относительного давления от 0,05 до 0,3?

- 2) С. 24 автореферата. В тексте сказано, что «При концентрации CO_2 , равной 0,03 %об., на Na-форме цеолита X_{mmmm} адсорбируется в 1,5-2 раза больше CO_2 , чем на остальных обменных формах этих же цеолитов из-за её максимальной основности». Как определяли основность цеолитов? Почему у цеолита X_{mmmm} в Li-форме адсорбционная емкость по диоксиду углерода существенно ниже, чем у $\text{Na}X_{\text{mmmm}}$ при концентрации CO_2 в смеси с метаном 0,03 %об., а при концентрации CO_2 в смеси с метаном 70,0 %об. адсорбционная емкость по диоксиду углерода образцов 0,50 $\text{LiNa}X_{\text{mmmm}}$ и 0,61 $\text{LiNa}X_{\text{mmmm}}$ равна адсорбционной емкости $\text{Na}X_{\text{mmmm}}$.
- 3) В автореферате обсуждаются гранулированные цеолитные материалы, а конкретные размеры гранул отсутствуют.
- 4) В автореферате утверждается, что разработанные цеолитные материалы характеризуются более высокой механической прочностью, чем гранулированные цеолиты со связующим материалом. Однако в автореферате отсутствуют фактические значения механической прочности для гранулированных цеолитов Y, морденита и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой.
- 5) Не указаны температуры, при которых определяли значения предельных адсорбционных емкостей образцов.
- 6) Желательно пояснить, почему в таблице 4 удельная поверхность по БЭТ $S_{\text{уд}}$ для цеолита NaA_{mmmm} мала и составляет только 28-35 м²/г при относительно большом объеме микропор 0.23-0.24 см³/г, а для $\text{NaZSM-5}_{\text{mmmm}}$ получена обратная зависимость.
- 7) Стр. 26-37. Желательно пояснить, почему степень декатионирования кристаллических решеток цеолитов NaY_{mmmm} , $\text{NaMOR}_{\text{mmmm}}$, $\text{NaZSM-5}_{\text{mmmm}}$ зависит от количества ионообменных обработок в растворах хлорида аммония с последующей термообработкой при 540-550 °С.
- 8) 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.
- 9) В чем причина резкого снижения емкости по сероводороду и углекислому газу для цеолитов типа А в KNa-форме (рис.7а и 8а)? Для цеолитов типа X этого не наблюдается.
- 10) Чем вызвано использование относительно дорогой лимонной кислоты для модифицирования цеолитов? Возможно ли использование для этих целей более дешевых и доступных кислот?
- 11) В таблицах не приводятся погрешности определенных структурных и адсорбционных характеристик исследованных материалов, что не в полной мере показывает выявленные диссертантом закономерности.
- 12) Автором допущены ошибки при нумерации рисунков и таблиц (отсутствуют таблица 12 и рисунок 9).
- 13) Автор не объясняет, почему для проведения деалюминирования образцов была выбрана лимонная кислота? Проводились ли обработки минеральными кислотами?

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а также то, что автор диссертационной работы - Травкина Ольга Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), доцент, главный научный сотрудник отдела материаловедения и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» **Ведягин Алексей Анатольевич** является ведущим специалистом в области синтеза цеолитных катализаторов и исследования их каталитических свойств в промышленно важных процессах, в том числе автором статей по схожей тематике. Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, заведующая лабораторией химии силикатных сорбентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук **Голубева Ольга Юрьевна** является ведущим специалистом в области изучения физико-химических и адсорбционных свойств природных и синтетических алюмосиликатов. Доктор химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов Химического института им. А. М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» **Егорова Светлана Робертовна** является ведущим специалистом в области гетерогенного катализа на оксидных бифункциональных катализаторах.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск) на протяжении многих лет проводятся исследования, связанные с синтезом, модифицированием и исследованием каталитической активности цеолитных катализаторов в промышленных процессах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложен новый, перспективный для практической реализации подход к синтезу гранулированных цеолитов А, X, Y, морденита и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, основанный на кристаллизации при повышенных температурах в растворах силиката натрия предварительно сформованных и прокаленных гранул, содержащих кристаллы порошкообразного цеолита требуемого структурного типа и частицы природных или синтетических аморфных алюмосиликатов;

обнаружено, что формирование наноразмерных кристаллов при кристаллизации обусловлено высоким локальным пересыщением по зародышам на поверхности кристаллов затравки. Мезо- и макропоры в гранулах являются пустотами, образовавшимися благодаря неполному срастанию кристаллов различных размеров;

впервые установлено, что процесс кристаллизации гранул в единые сростки кристаллов цеолитов А, X, Y, морденита и ZSM-5 осуществляется через стадии частичного растворения аморфных алюмосиликатов 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;

разработаны условия для достижения максимальных значений степеней обмена в цеолитах A_{mmmm} и X_{mmmm} катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} в растворах их хлоридов с сохранением высоких степеней кристалличности, фазовой чистоты и вторичной пористой структуры гранул;

установлено, что при осушке и очистке CH_4 максимальные значения адсорбционной активности: по парам H_2O наблюдаются у цеолита А в Са- и Mg-формах и у цеолита X в Li- и La-формах; по H_2S - у цеолита X в Li-, Na- и K-формах; по CO_2 - у цеолита А в Са-форме;

найдена зависимость степени декатионирования гранулированных цеолитов Y, морденита и ZSM-5 с иерархической пористой структурой от количества ионообменных обработок в растворах хлорида аммония с последующей термообработкой, и на ее основе определены условия приготовления указанных материалов с максимальной концентрацией «сильных» кислотных центров;

определены условия комбинированной обработки гранулированных цеолитов Y, морденита и ZSM-5 в H-форме, которые позволяют за счет деалюминирования кристаллического каркаса увеличить 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/н-гептан, синтеза хинолинов взаимодействием анилина с глицерином на основе гранулированных цеолитов А, X, Y, морденита и ZSM-5 с иерархической пористой структурой.

Теоретическая значимость исследования заключается в разработке нового подхода к синтезу гранулированных цеолитных материалов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, представляющих собой единые сростки, в том числе наноразмерных, кристаллов цеолитов А, X, Y, морденита и ZSM-5, заключающегося в кристаллизации при повышенных температурах в растворах силиката натрия предварительно сформованных и прокаленных гранул, содержащих один из цеолитов, а также метакаолин или синтетический аморфный алюмосиликат. В результате

изучения механизма кристаллизации гранулированных цеолитов А, X, Y, морденита или ZSM-5 показано, что стадии кристаллизации гранул предшествуют стадии растворения аморфного алюмосиликата, входящего в состав исходных гранул, и образования рентгеноаморфного силикаалюмогидрогеля. Установлено, что катионный обмен в гранулированных цеолитах NaA и NaX 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 гранулированных цеолитов Y, морденита и ZSM-5 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.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны перспективные для практической реализации способы приготовления гранулированных цеолитов А, X, Y, морденита и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой;

разработаны и внедрены адсорбенты для промышленных процессов осушки и очистки от сернистых соединений природного газа на основе гранулированных цеолитов А и X. Новые сорбенты более эффективны, чем аналоги, гранулированные со связующими веществами;

предложена перспективная каталитическая система на основе гранулированного цеолита Y в H-форме для следующих химических превращений: трансалкилирование 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 гранулированный морденит с иерархической пористой структурой, промотированный 0.3%мас. Pt, которая позволяет при практически полной конверсии бензола и *n*-гептана достигать наибольшей селективности образования метилциклопентана и изогептанов;

выявлена высокая каталитическая активность гранулированного цеолита ZSM-5 в H-форме в синтезе хинолинов взаимодействием анилина с глицерином.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для экспериментальных работ по установлению состава и структуры полученных образцов, а также по исследованию морфологии кристаллов и характеристик пористой структуры использовались методы рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, ртутной порометрии и низкотемпературной адсорбции азота.

Теоретическая часть работы построена на известных данных и фактах, согласующихся с ранее опубликованными материалами по теме диссертации;

идея работы базируется на анализе современной отечественной и зарубежной литературы по способам получения и модификации гранулированных цеолитов различных типов;

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рекомендованных ВАК рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (Clarivate Analytics)).

Личный вклад соискателя состоит в разработке идеи создания общего подхода к синтезу гранулированных цеолитов различных структурных типов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, заключающегося в формировании в исходных гранулах, содержащих кристаллическую и аморфную составляющую, большого количества наноразмерных кристаллов, при этом препятствуя их срастанию. Автором выполнена основная часть эксперимента, сбор и обработка литературных данных, интерпретация и анализ полученных результатов, подготовка научных статей к публикации, апробация результатов исследований.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

1. При анализе современного состояния научной проблемы по теме исследования автор часто прибегает к источникам десятилетней давности.
2. Не все методики, перечисленные в экспериментальной части, описаны достаточно детально. Например, имело бы смысл дать описание метода определения прочности гранул. Расчетные формулы имело бы смысл пронумеровать.
3. Неясно, как соотносятся между собой данные, представленные в таблицах 3.5. и 3.6. Почему для всех метакаолинов после термической обработки при 600 °С значения адсорбционных емкостей по парам воды (A_{H_2O}) равны 10 мг/г, а для этих же каолинов (140 °С) и метакаолинов (650 °С) значения уже существенно меньше?
4. На Рисунках 3.11 и 3.18 представлены снимки СЭМ. Имело бы смысл указать, при каких конкретно условиях были получены данные образцы цеолитов.
5. Как можно объяснить, что в результате синтеза цеолита X (Таблица 3.16) и цеолита Y (Таблица 3.22) при разных реакционных условиях были получены материалы с полностью идентичными характеристиками (СК, A_{H_2O} , $A_{C_6H_6}$)?
6. На стр. 137 автор пишет, что для получения цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности необходимо использовать не менее 5 мас.% кристаллической заправки, хотя из данных Рисунка 3.28, следует, что необходимо 10 мас.%.
7. Почему значения $A_{C_6H_6}$ в Таблицах 3.38 (строка 4) и 3.39 (строка 5), соответствующие одному и тому же образцу, не совпадают?
8. С чем связаны отличия в ИК-спектрах образцов HMOR и HMOR_{mmm}(60), представленных на Рисунке 3.41а?
9. В большинстве случаев значения адсорбционной емкости у гранулированных образцов ниже, чем у высокодисперсных образцов, что автор логично объясняет внутридиффузионными ограничениями в гранулах цеолитов. Поскольку цеолиты

представляют собой сростки наноразмерных кристаллов, то часть внутрикристаллического пространства становится недоступной для молекул адсорбата. Почему эта закономерность нарушается для цеолита LiNaX (Таблица 4.19)?

10. На основании чего сделано заключение, что замена катионов Na^+ на катионы Mg^{2+} на 45 % позволяет увеличить доступность больших полостей цеолита, что приводит к повышению адсорбционной активности по H_2S по сравнению с Na-формой? Из данных Таблицы 4.23 следует, что адсорбционная активность образца MgNaA ниже.
11. Имело бы смысл проиллюстрировать в виде схемы влияние катионного обмена на скорость диффузии H_2S , доступность внутрикристаллических полостей цеолита и появление кислотных центров.
12. В Таблице 4.24 представлены данные сравнительных испытаний гранулированных адсорбентов. Основной недостаток этой таблицы в том, что данные представлены в обобщенном виде. Но даже в таком виде численные показатели для динамических емкостей существенно превышают ранее представленные значения. Следует обратить внимание, что использована размерность $\text{мг}/\text{см}^3$. С учетом насыпной плотности $0.66 \text{ г}/\text{см}^3$ эти значения оказываются еще более завышенными. Например, максимальное значение D_{CO_2} было получено для цеолитов CaNaA_{mmm} и находится на уровне $95 \text{ мг}/\text{г}$ (Рисунок 4.21). Неясно, откуда появился интервал значений $104\text{-}118 \text{ мг}/\text{см}^3$. Эти же цифры с другой размерностью ($104\text{-}118 \text{ мг}/\text{г}$) далее появляются в первом выводе.
13. ИК-спектры адсорбированного пиридина для цеолитов 0.75HNa-Y-m-S (Рисунок 5.4б) и HZSM-5mm (Рисунок 5.7(2)) полностью идентичны. Почему различаются численные значения концентраций БКЦ и ЛКЦ?
14. В разделе 5.2.2 имело бы смысл привести схему реакции. Иначе неясно, какую роль играют термодинамические ограничения осуществления реакции гидрирования бензола до циклогексана, упоминаемые при интерпретации полученных результатов.
15. При описании степени разработанности темы имело бы смысл указать ссылки на упомянутые работы.
16. На стр. 46 представлены табличные данные, не оформленные в виде таблицы.
17. Подпись к Рисунку 4.6 требует корректировки.
18. При нумерации таблиц допущена ошибка – Таблица 4.24 встречается на стр. 230 и 235.
19. В тексте имеется ряд опечаток (стр. 19, 23, 31, 76, 78, 83, 128, 133, 160, 166, 167, 168, 201, 213, 226, 229, 230 и 232).
20. Повторы текста присутствуют на стр. 65 и 273-274.
21. Пунктуационные ошибки встречаются на стр. 22, 27, 44, 47, 69, 125, 137, 183 и 233.
22. В ряде случаев в тексте приведены численные значения, не соответствующие таковым в таблицах (стр. 138, 149, 282).
23. Две ссылки в списке литературы, 181 и 222, оформлены некорректно и являются дублирующими.
24. Автором допущены ошибки при нумерации рисунков и таблиц. Например, отсутствуют Таблица 12 и Рисунок 9.
25. На Рисунке 8а представлена зависимость адсорбционной активности по углекислому газу от типа обменного катиона в цеолите A_{mmm}. Значение для цеолита CaNaA_{mmm} не

соответствует значению, представленному в тексте диссертации (Рисунок 4.21). Аналогично, несколько значений на Рисунке 8б автореферата превосходят таковые, представленные на Рисунках 4.22 и 4.23 диссертации.

26. 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 цеолита 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.
27. 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.
28. На стр. 121 диссертации упоминаются результаты рентгеноструктурного анализа, которых нет в диссертации.
29. Не совсем ясно, каким образом автором был использован метод ИК-спектроскопии для оценки степени кристалличности образцов (стр.126).
30. 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?
31. На основании результатов, представленных на стр. 215-216, автор делает вывод о том, что заменой катионов Na^+ на Li^+ , K^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 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?
32. 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.
33. 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.

34. Какими величинами ограничиваются «высокая степень кристалличности» и «высокая фазовая чистота» синтезируемых цеолитов, которыми оперирует автор по тексту диссертации?
35. 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?
36. Возможно ли использование в качестве исходного сырья для синтеза цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} , $ZSM-5_{mmm}$ каолинов марок КЧ-2 и КР-2 после их дополнительного диспергирования и уменьшения среднего размера частиц?
37. Позволяют ли разработанные способы синтеза цеолитов регулировать объем и диаметр вторичных мезо- и макропор и в каких диапазонах?
38. Какой из параметров - объем или диаметр вторичных пор - является определяющим для обеспечения требуемой механической прочности гранулированных цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} , $ZSM-5_{mmm}$?
39. «Сильные» кислотные центры, как известно, обуславливают протекание побочных реакций крекинга и коксообразования. Как влияют на дезактивацию формирующиеся на поверхности HY_{mmm} , $NMOR_{mmm}$, $HZSM-5_{mmm}$ «сильные» кислотные центры?
40. При каком давлении проводили реакцию олигомеризации фракции амиленов на цеолите $H-Y_{mmm}$?
41. Какие побочные продукты формируются в процессе жидкофазного трансалкилирования бензола смесью диэтилбензолов в присутствии цеолита $H-Y_{mmm}$? Каков межрегенерационный период работы катализатора? Как соотносятся каталитические показатели с промышленными марками катализаторов?
42. Каким методом синтезировали платиновые катализаторы гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан в смесь *i*-гептанов и метилциклопентана? Какой предшественник платины использовали при синтезе катализаторов? Оценивалась ли дисперсность нанесенной платины?
43. К сожалению, в работе встречаются описки 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 $HZSM-5m-TiO-2-0,3H$, составляет 445 °С, тогда как в таблице 5.17 - 435 °С.
44. Каолины какого месторождения вы использовали?
45. Оказывали ли воздействие примеси в составе каолинов на свойства кристаллизующихся цеолитов?
46. Существует ли метод стандартизации свойств цеолитов?

47. Вы испытывали адсорбенты при очистке от сероводорода только природного газа, а можно ли использовать их для очистки попутных газов?
48. Что в дальнейшем делать с отработанным адсорбентом, насыщенным сероводородом?
49. Какова емкость ваших адсорбентов по сероводороду?
50. Есть ли связь между содержанием мезопор и отношением Si/Al в цеолите?
51. Полученные цеолиты вы обрабатываете кислотами, претерпевает ли цеолит при этом какие-то трансформации?
52. При проведении реакции синтеза хинолинов по Скраупу у вас очень жесткие условия, очень высокие температуры. Могут ли ваши катализаторы конкурировать с гомогенными катализаторами?
53. Что является движущей силой протекания реакции, например, синтеза пиридинов при взаимодействии малых молекул?
54. Вы приводите значения динамической емкости, а что вы можете сказать о статической емкости?
55. Гранулированные адсорбенты со связующими материалами - это промышленные образцы?
56. Ваши образцы, приведенные на слайде, промышленные или лабораторные?
57. Что вы можете сказать об изменении свойств ваших адсорбентов при масштабировании синтеза и внедрения в промышленность?
58. Вы полученные катализаторы испытывали только в тех реакциях, которые были приведены на слайдах? Или были и другие процессы?
59. Вы синтезируете гранулированный цеолит, добавляя 60% мас. цеолита. Можно ли уменьшить содержание цеолита в исходных гранулах?
60. Можно ли использовать ультразвуковое облучение для получения нанодисперсных кристаллов?

Соискатель согласился с замечаниями 2, 4, 9, 11, 13-24, 26, 43 на остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1, 3, 5-8, 10, 12, 25, 27-42, 44-60):

Ответ на вопрос 1: первые работы в области синтеза гранулированных цеолитов без связующих веществ проводились в СССР в Грозненском научно-исследовательском институте Мирским Яковом Вольфовичем и Мегедь Неллей Филипповной, поэтому я сочла необходимым сослаться в своей работе на их публикации.

Ответ на вопрос 3: в таблице 3.5 диссертации приведены адсорбционные характеристики каолинов до проведения термообработки, в таблице 3.6 приведены характеристики каолинов, подвергнутых термообработкам, при которых протекает фазовый переход и кристаллическая слоистая структура каолина аморфизуется. Этот переход отражается на значениях адсорбционной емкости.

Ответ на вопрос 5: это опечатка. В то же время хотелось отметить, что цеолиты X и Y принадлежат к одному структурному типу (фожазиты) и имеют близкие объемы микропористого пространства кристаллической решетки. Поэтому характеристики A_{H_2O} и $A_{C_6H_6}$ близки.

Ответ на вопрос 6: при продолжительности кристаллизации 96 часов для получения цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности достаточно добавлять в реакционную смесь 5 мас.% кристаллической затравки. Для уменьшения продолжительности кристаллизации до 72 часов требуется использовать 10 мас.% затравки.

Ответ на вопрос 7: различие в значениях лежит в диапазоне погрешности измерения.

Ответ на вопрос 8: в высокодисперсном образце HMOR кислотные центры более доступны для молекул пиридина, чем в гранулированном образце HMOR_{mmm}(60) из-за диффузионных ограничений.

Ответ на вопрос 10: заключение, что замена катионов Na⁺ на катионы Mg²⁺ на 45 % позволяет увеличить доступность больших полостей цеолита, сделано на основании того, что катион Mg заменяет два катиона Na. Однако основность образца NaA_{mmm} выше, чем основность образца 0,45MgNaA_{mmm}, поэтому последний адсорбирует меньше H₂S, обладающего кислотными свойствами.

Ответ на вопрос 12: эти различия появились в результате перевода одной размерности в другую.

Ответ на вопрос 25: различия в значениях адсорбционной емкости по углекислому газу находятся в пределах ошибки измерения.

Ответ на вопрос 27: рентгенофазовый анализ образующегося алюмосиликата натрия был проведен, но в диссертации рентгенограмма не была приведена.

Ответ на вопрос 28: в тексте диссертации была допущена ошибка, полный рентгеноструктурный анализ для полученных образцов не проводили.

Ответ на вопрос 29: при наличии аморфной фазы в алюмосиликатном цеолите в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения 960 см⁻¹ и 3720–3740 см⁻¹. Их отсутствие в спектрах позволило нам сделать вывод о высокой степени кристалличности наших образцов.

Ответ на вопрос 30: при исследовании кинетики массообмена при кристаллизации гранулированного морденита отбирали пробы через равные промежутки времени и подвергали полному анализу физико-химических характеристик. На основании полученных результатов был сделан вывод о высокой степени кристалличности.

Ответ на вопрос 31: да, есть. В цеолите NaA размеры входных окон в большие полости составляет 0,4 нм, в цеолите KA – 0,3 нм, в цеолите CaA – 0,5 нм. Такое различие обуславливает области их применения: цеолит KA используют для осушки этилена и пропилена, так как адсорбирует только молекулы воды; цеолит CaA применяют в процессе Parax при разделении n- и изо-парафинов, содержащихся во фракциях дизельного топлива.

Ответ на вопрос 32: погрешность определения адсорбционных характеристик не превышает 5%.

Ответ на вопрос 33: сравнение с гранулированными цеолитами со связующими материалы было проведено и гранулированные цеолиты с иерархической пористой структурой показали высокую эффективность.

Ответ на вопрос 34: степень кристалличности для полученных в работе материалов варьируется от 92 до 98 %, высокая фазовая чистота означает полное отсутствие в фазовом составе примесных фаз.

Ответ на вопрос 35: да, практически сохраняются. Наблюдается небольшое снижение содержания только Fe_2O_3 , в связи с переходом ионов железа в кристаллизационный щелочной раствор.

Ответ на вопрос 36: да, возможно.

Ответ на вопрос 37: да, позволяют. В зависимости от типа цеолита объем мезопор варьируется в диапазоне от 0,10 до 0,19 $\text{см}^3/\text{г}$, а объем макропор – от 0,11 до 0,30 $\text{см}^3/\text{г}$. Размер мезопор варьируется в диапазоне от 4 до 28 нм.

Ответ на вопрос 38: чем больше средний диаметр вторичных пор, тем больше объем вторичных пор и, соответственно, меньше механическая прочность.

Ответ на вопрос 39: действительно, наличие большого количества «сильных» кислотных центров приводит к быстрой дезактивации катализатора и протеканию побочных реакций. Поэтому для увеличения селективности и стабильности катализатора проводили частичное деалюминирование указанных цеолитов.

Ответ на вопрос 40: реакцию олигомеризации фракции амиленов на цеолите H-Y_{mm} проводили при давлении 0,2-3 МПа.

Ответ на вопрос 41: процесс жидкофазного трансалкилирования осуществляется при температурах 200-240 °С, и побочные реакции протекают с низкими скоростями, поэтому межрегенерационный период работы катализатора составляет 1 год. Разработанный и внедренный катализатор работает с такой же эффективностью, что и импортные катализаторы трансалкилирования.

Ответ на вопрос 42: платиновый катализатор на основе гранулированного морденита получали путем пропитки полученного деалюминированного гранулированного морденита раствором гексахлорплатиновой кислоты из расчета по водопоглощению, затем образец сушили и подвергали термообработке в токе водорода. Дисперсность нанесенной платины не оценивали.

Ответ на вопрос 44: в работе использовали каолины различных месторождений, например, Просьяновского, Кыштымского и др.

Ответ на вопрос 45: примеси, содержащиеся в составе каолина, составляют около 2% мас., поэтому существенного влияния на свойства цеолитов они не оказывают.

Ответ на вопрос 46: производство цеолитов осуществляется согласно действующим техническим условиям, в которых заложены основные характеристики получаемых продуктов.

Ответ на вопрос 47: испытания полученных адсорбентов мы проводили при очистке модельной смеси, содержащей различное количество сероводорода или углекислого газа в метане. Наши адсорбенты можно использовать и для очистки попутных газов.

Ответ на вопрос 48: отработанный адсорбент подвергается высокотемпературной окислительной регенерации, при которой сероводород десорбируется из пор и разлагается на диоксид серы и воду.

Ответ на вопрос 49: емкость по сероводороду составляет 1,8-2 л на 1 л адсорбента.

Ответ на вопрос 50: нет, прямой связи нет, так как отношение Si/Al в цеолите относится к его химическому составу, а мезопоры образуются между кристаллами цеолита в гранулах.

Ответ на вопрос 51: конечно, претерпевает. При обработке цеолита кислотами происходит извлечение атомов алюминия из кристаллической решетки, что приводит к увеличению отношения Si/Al, появлению дополнительных мезопор и снижению кислотности.

Ответ на вопрос 52: с гомогенными катализаторами сложно конкурировать, но если сопоставить пользу и вред, то предпочтение будет отдано гетерогенным катализаторам. Синтез хинолинов по Скраупу проводится при большом количестве серной кислоты и окислителей, при этом выход хинолинов не превышает 18%, при использовании цеолитных катализаторов удается достичь выхода 95%.

Ответ на вопрос 53: движущей силой протекания реакций на цеолитах является присутствие на их поверхности кислотных центров различной силы и концентрации.

Ответ на вопрос 54: статическая емкость цеолитов определяется полным насыщением мезопор цеолита парами адсорбата и для каждого типа цеолита она имеет свое конкретное значение.

Ответ на вопрос 55: да, промышленные.

Ответ на вопрос 56: на данном слайде приведены характеристики наших образцов, полученных в опытно-промышленном масштабе на площадке Ишимбайского завода катализаторов.

Ответ на вопрос 57: всегда очень сложно переходить от лабораторных условий к промышленным. Например, при масштабировании синтеза цеолитов А и X мы столкнулись с появлением в их фазовом составе примесных фаз, таких как содалит и филлипсит, которые ухудшают свойства продукта. Эти проблемы решаются во время проведения опытно-промышленного пробега путем изменения условий синтеза или других технологических параметров.

Ответ на вопрос 58: я привела только небольшую часть каталитических испытаний для иллюстрации работы полученных нами катализаторов. Конечно, они были испытаны и в других процессах.

Ответ на вопрос 59: прежде чем прийти к выводу, что в гранулах должно содержаться 60%мас. цеолита, нами был проведен ряд экспериментов, в которых мы меняли содержание цеолита в исходных гранулах от 10 до 60%мас. Экспериментальным путем было установлено, что для формирования мезопор необходимо образование большого количества нанодисперсных кристаллов, а они образуются лишь в случае содержания в гранулах не менее 50%мас. цеолита.

Ответ на вопрос 60: использование ультразвукового облучения возможно и будет эффективно только на стадии получения порошкообразного цеолита, использование его при кристаллизации гранул считаю бесполезным.

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» полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-14 «Положения о присуждении

ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 27 марта 2024 г. диссертационный совет принял решение: за развитие нового научного направления 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, что является существенным научным достижением в области гетерогенного катализа и нефтепереработки, присудить Травкиной Ольге Сергеевне ученую степень доктора химических наук по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.14. Кинетика и катализ) участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 16, против – нет, воздержавшихся – нет.

Председатель диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор



Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор

/ Шарипов Глюс Лябибович

27 марта 2024 г.