

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Жирновой Евгении Дмитриевны «Разработка способа приготовления гранулированного цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы диссертации

Актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью развития способов получения высокоэффективных отечественных гранулированных катализаторов на основе цеолита МСМ-22, в том числе, используемых при производстве кумола. При этом важно, чтобы полученный МСМ-22, обладал одновременно высокой степенью кристалличности и развитой иерархической пористой структурой, обеспечивающей беспрепятственную диффузию объёмных молекул реагентов к активным кислотным центрам и обратную диффузию продуктов реакции. Проведенный автором обзор литературы показал, что описание методик, обеспечивающих в совокупности у одного образца всех этих характеристик, отсутствует.

Научная новизна выполненных исследований

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении влияния природы кремнийсодержащего сырья на кинетику его растворения в щелочной среде и последующие процессы зародышеобразования и роста кристаллов цеолита МСМ-22. Впервые разработан способ синтеза цеолита МСМ-22h, который основан на кристаллизации гранул, содержащих кристаллы цеолита и частицы синтетического аморфного алюмосиликата, в растворах силиката натрия

Научной новизной обладают результаты, связанные с определением влияния условий кристаллизации синтетических аморфных алюмосиликатов в водных растворах силиката натрия на морфологию и физико-химические характеристики формирующихся кристаллов цеолита МСМ-22.

Доказано, что иерархическая пористая структура гранулированного цеолита МСМ-22, синтезированного новым способом, позволяет значительно увеличить его каталитическую активность и селективность по кумолу в сравнении с аналогами, полученными грануляцией цеолита со связующими веществами.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых физико-химических закономерностей процесса кристаллизации силикаалюмогидрогеля и аморфного алюмосиликата в цеолит МСМ-22 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты.

Практическая значимость работы заключается в получении перспективного для промышленной реализации способа синтеза порошкообразного цеолита МСМ-22, осуществляемый без механического перемешивания реакционной смеси и обеспечивающий получение продукта высокой фазовой чистоты со степенью кристалличности, и созданием на его основе катализатора реакции алкилирования бензола пропиленом.

Основное содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения и списка литературы, содержащего 173 ссылки. Материалы представленной работы были изложены на 128 страницах машинописного текста и содержат 55 рисунков и 19 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования.

В **первой главе** выполнен анализ литературных данных по тематике диссертационной работы. Рассмотрены значение процесса алкилирования бензола пропиленом в нефтеперерабатывающей промышленности мира и России, и история развития процесса. Особое внимание уделено представлениям, имеющимся в разных источниках информации, о механизме реакции алкилирования бензола пропиленом, разновидности катализаторов. Представлены основные сведения об основных подходах синтеза цеолитов типа МСМ-22.

В конце первой главы сделаны основные выводы и обобщения, на основании которых сформулирована цель работы.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования, обоснован выбор подходов к способу получения гранулированного образца МСМ-22 с иерархической пористой структурой. В качестве методов исследования использованы: рентгенофлуоресцентная спектроскопия, РФА, РСА, сканирующая электронная микроскопия и др. Характеристики пористой структуры образцов определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

В качестве реального каталитического процесса рассмотрен процесс алкилирования бензола пропиленом.

Третья глава посвящена результатам изучения закономерностей и механизмов процесса кристаллизации порошкообразного цеолита MCM-22. Подробно изучены и установлены оптимальные параметры синтеза 3-х цеолитных систем: порошкообразного цеолита MCM-22 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности; порошкообразного цеолита MCM-22 на основе синтетического алюмосиликата; гранулированного цеолита MCM-22h.

В первом случае исследование было продиктовано необходимостью определения условий, позволяющих кристаллизовать порошкообразный цеолит из щелочного алюмокремнегеля в статических условиях, как этап, предшествующий получению цеолита в гранулированном виде.

Во втором случае автору удалось закрыть пробел в данных о закономерностях синтеза порошкообразного цеолита MCM-22 с использованием в качестве сырья синтетических алюмосиликатов. Определить условия, позволяющие кристаллизовать цеолит MCM-22 с $\approx 100\%$ степенью кристалличности.

В третьем случае не только определены условия синтеза гранулированного гранулированного цеолита MCM-22h без связующего, но и показаны его преимущества над порошкообразными образцами. Сделан подробный анализ пористой структуры и кислотных центров на поверхности всех образцов.

Четвертая глава имеет ярко выраженный практический результат. В ней отражаются исследования кислотных и каталитических свойств гранулированного цеолита MCM-22h, подтверждающих преимущество разработанного способа приготовления каталитической системы над имеющимися аналогами. Суть которого в практически полном переносе каталитических свойств порошка на гранулированный материал. При этом полученная каталитическая система, сочетает высокую активность, селективность и стабильность в реакции алкилирования бензола пропиленом, не уступает порошкообразным аналогам.

В разделе **заключения** сформулированы основные результаты, полученные автором. Выводы в полной мере отражают содержание работы, имеют полное соответствие цели и поставленным задачам.

Достоверность результатов и выводов

С позиции достоверности результатов у оппонента к автору нет претензий: все методики расчета апробированы, надежны, причем интерпретация полученных результатов

базируется на большом объеме взаимодополняющих экспериментальных исследований, выполненных с применением современных физико-химических методов. Это, несомненно, является достоинством диссертационной работы.

Вопросы и замечания по диссертации

1. На странице 49, 50, 51 и тд. указан состав реакционной смеси применяемой для гидротермальной кристаллизации цеолита. В частности, на одну молекулу Al_2O_3 указаны 1347 молекул воды, это опечатка? Если да, то где запятую ставить? 13,47 – это слишком мало, а 134,7 – много, так как получается сильно разбавленных раствор.
2. Какая дисперсность порошка цеолита, используемого для каталитических испытаний?
3. Поясните методику расчёта степени кристалличности по данным рентгеновской дифрактометрии. В таблице 3.1 приведены очень высокие значения, а в таблице 3.7 вообще кристалличность равна 100 %. Какой материал был выбран в качестве эталона?
4. Исследовались ли в работе прочностные свойства цеолита: прочность, истирание? Каков размер гранул? Для формования в работе использовали экструдер, поэтому точнее было бы использовать термин экструдат, а не гранулят.
5. Как проводилась подготовка образца для ИК-спектроскопии? В каком режиме выполнялась ИК-спектроскопия? Могли ли линии, показанные на рисунке 4.3, отвечать за воду сорбированную из воздуха при хранении образца?
6. Чем промышленно выпускаемый цеолит MCM-22 отличается от синтезированного в работе? Если отличий по структуре и химическому, фазовому составу нет, то с какой целью были проведены испытания по каталитической активности для процесса получения кумола? Сравнивали ли селективность по кумолу ваших цеолитов с промышленными образцами?
7. Корректное обозначение «массовая доля» (в русскоязычной технической и научной литературе) – мас.%, а не используемое повсеместно автором – масс. %.
8. В диссертационной работе автор часто упоминает, что разработанный способ синтеза гранулированного цеолита MCM-22h отличается упрощённым аппаратным оформлением по сравнению с традиционными методиками, требующими непрерывного перемешивания, и сокращённой продолжительностью кристаллизации. Заявление голословно и не подтверждено. Так, автором не проводился подбор оборудования, а данные сопоставления новой методики синтеза и способов, приведенных разделе 1 на стр. 35-37 не позволяют сделать однозначный вывод. Требуется более тщательный сравнительный анализ.

При этом стоит отметить, что перечисленные замечания не влияют на положительную общую оценку работы.

Заключение по работе

Диссертационная работа Жирновой Евгении Дмитриевны на тему «Разработка способа приготовления гранулированного цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой» является законченной научно-квалификационной работой, в которой получено решение актуальной проблемы – решение вопросов импортозамещения в области создания отечественных технологий синтеза высокоэффективных катализаторов на основе цеолита МСМ-22 для алкилирования бензола пропиленом.

По актуальности темы, степени обоснованности научных положений, достоверности полученных результатов, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Жирновой Евгении Дмитриевны соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Считаю, что соискатель заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

доктор технических наук, специальность
2.6.7. Технология неорганических веществ,
ректор, профессор кафедры технологии
неорганических веществ
e-mail: gordinane@mail.ru
8-910-987-15-78

Гордина Наталья Евгеньевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7
Контактные телефоны: телефон: +7 (4932) 32-92-41; Факс: +7 (4932) 41-79-95
Адреса электронной почты: rector@isuct.ru

Достоверность сведений об оппоненте *Гординой Наталье Евгеньевне* подтверждаю:

Проректор по учебной работе ИГХТУ



Смирнова О.П.