

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА  
на диссертацию **Жириной 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

**1. Актуальность темы диссертации**

В настоящее время цеолиты структурного типа MWW занимают особое место среди слоистых цеолитных материалов, обладающих уникальными кислотными и структурными свойствами, которые определяют их использование в качестве катализаторов таких процессов нефтехимии как алкилирование, ацилирование, изомеризация, гидроизомеризация и крекинг. Особый интерес представляет цеолит МСМ-22, структура которого характеризуется наличием двух независимых поровых систем и присутствием на внешней поверхности «чаш». Совокупность указанных структурных элементов обеспечивает цеолиту уникальную геометрическую селективность, а также повышенную устойчивость к дезактивации. Благодаря данным особенностям цеолит МСМ-22 находит широкое применение в крупнотоннажных процессах алкилирования бензола олефинами, прежде всего при промышленном производстве этилбензола и кумола – ключевых продуктов, используемых при получении полистирола, фенола и ацетона. Однако широкое промышленное применение данного цеолита ограничивается отсутствием эффективного и технологически приемлемого метода получения гранулированной формы катализатора, соответствующей требованиям эксплуатации в реакторах с неподвижным слоем катализатора.

Несмотря на значительное количество публикаций, посвящённых разработке методов синтеза высококристаллического порошкообразного цеолита МСМ-22, существующие сведения о способах получения его гранулированной формы, способной сохранять исходные структурные характеристики и одновременно отвечать требованиям к промышленным катализаторам для реакторов с неподвижным слоем, остаются ограниченными и разрозненными. В литературных источниках, как правило, приводятся данные по гидротермальному синтезу порошкообразного цеолита МСМ-22 и исследованию его физико-химических и каталитических свойств. При этом механизм и условия процесса кристаллизации аморфных алюмосиликатов в цеолит МСМ-22 изучены недостаточно. Кроме того, в литературе содержится мало информации, касающейся методов получения гранулированного цеолита МСМ-22 с высокой степенью кристалличности.

Таким образом, разработка способа получения гранулированного цеолита МСМ-22 представляет собой достаточно сложную задачу, требующую одновременной оптимизации

кристаллической структуры, текстурных характеристик и механической прочности материала.

В связи с этим не вызывает сомнения актуальность диссертационной работы Жирновой Е.Д., целью которой является разработка перспективного для практической реализации способа приготовления гранулированного цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности и с пористой структурой, состоящей из микро-, мезо- и макропор, и создание на его основе каталитической системы для реакции алкилирования бензола пропиленом.

## **2. Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных и сформулированных в диссертационной работе**

На основании экспериментальных данных установлены основные закономерности влияния природы кремнийсодержащего сырья на процессы зародышеобразования и кристаллизации цеолита МСМ-22. Обнаружено, что использование высокодисперсных источников кремния приводит к получению цеолита высокой фазовой чистоты. Определены оптимальные условия получения высококристаллического порошкообразного цеолита МСМ-22 на основе предварительно осажденного синтетического аморфного алюмосиликата. Впервые показана возможность получения гранулированной формы цеолита МСМ-22 в растворе силиката натрия и гексаметилендиамина, содержащем порошкообразный цеолит МСМ-22 и аморфный алюмосиликат. Полученный образец характеризуется иерархической микро-мезо-макропористой структурой и обладает высокой степенью кристалличности и механической прочностью. Установлено, что гранулированный цеолит содержит большое количество сильных брэнстедовских кислотных центров и проявляет повышенную каталитическую активность в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (РФА, СЭМ, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-спектроскопия, термопрограммируемая десорбция аммиака), проведением каталитических испытаний. Все приведенные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные результаты исследований опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, а также были представлены в 6 докладах на научных конференциях различного уровня, получен 1 патент РФ.

## **3. Ценность диссертационной работы для науки и практики**

Научная ценность диссертационной работы заключается в установлении закономерностей формирования цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности и

фазовой чистоты в зависимости от природы кремнийсодержащего сырья, в разработке способа получения порошкообразного цеолита MCM-22 из силикаалюмогидрогеля, гранулированного цеолита MCM-22h с иерархической пористой структурой и высокой степенью кристалличности.

Значимость результатов диссертационной работы Жирновой Е.Д. для практики состоит в разработке способов получения порошкообразного и гранулированного цеолита MCM-22 высокой фазовой чистоты. Приготовленные катализаторы проявляют высокую активность в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом, что позволяет перейти к разработке отечественной технологии производства гранулированного цеолита MCM-22 и катализаторов на его основе для процессов алкилирования ароматических углеводородов. Практическая ценность результатов исследования подтверждается полученным патентом РФ.

#### **4. Оценка содержания диссертации в целом и замечания к оформлению диссертации**

Диссертационная работа Жирновой Е.Д. состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 128 страницах и включает 56 рисунков, 18 таблиц, 173 ссылки на литературные источники.

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, представлены цель и задачи работы, охарактеризована научная новизна работы, ее теоретическая и практическая значимость, указаны методология и методы исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, представлена апробация работы, указан личный вклад автора.

**В первой главе** диссертации приводится обзор литературы по теме исследования. Подробно описаны химический состав, структурные особенности, физико-химические свойства цеолита MCM-22 и других материалов структурного типа MWW. Рассмотрены основные способы его получения. Отмечены подходы к приготовлению гранулированного цеолита MCM-22. Приводятся общие сведения о применении цеолитов структурного типа MWW в катализе и смежных областях.

**Вторая глава** представляет собой экспериментальную часть работы, в которой описаны методики приготовления порошкообразного цеолита MCM-22, синтеза гранулированного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности и физико-химические методы исследования их свойств, включающие РФА, ртутную порометрию, низкотемпературную адсорбцию-десорбцию азота, СЭМ, температурно-программируемую десорбцию аммиака и др., методику исследования каталитических свойств полученных катализаторов в реакции алкилирования бензола пропиленом.

**Третья глава** посвящена синтезу порошкообразного и гранулированного цеолитов МСМ-22 высокой фазовой чистоты и изучению их физико-химических свойств. Автором приготовлена и подробно изучена серия порошкообразного цеолита МСМ-22. Исследование влияния природы кремнийсодержащего сырья показало, что цеолит МСМ-22 высокой фазовой чистоты получается при использовании высокодисперсных источников кремния и обусловлено увеличением скорости растворения. Автор это связывает с ускоренным образованием алюмосиликатных комплексов в реакционной среде, приводящее к сокращению периода зародышеобразования, и, соответственно, к снижению продолжительности кристаллизации конечного продукта.

Диссертантом исследовано влияния количества вводимой кристаллической затравки на скорость кристаллизации цеолита и показано, что добавление кристаллической затравки в количестве 5-10 мас. % позволяет сократить продолжительность синтеза цеолита МСМ-22 более чем в 1,5 раза. Изучено влияние количества органического структурообразователя (ГМИ) на скорость кристаллизации и морфологию частиц образующегося цеолита. Обнаружено, что при кристаллизации реакционной смеси с мольным соотношением ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ =5 фазовочистый цеолит МСМ-22 не образуется. Увеличение соотношения ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к получению цеолита МСМ-22 с высокой степенью кристалличности и снижению времени кристаллизации.

Автором предложен способ прямого синтеза высококристаллического МСМ-22 с микро-мезопористой структурой с использованием предварительно осаждённого синтетического аморфного алюмосиликата. Применение современных физико-химических методов исследования позволило автору определить размер и морфологию частиц, из которых сформирована пористая структура цеолита.

В результате проведенных исследований разработан оригинальный способ получения гранулированного цеолита МСМ-22 с иерархической пористой структурой, основанный на гидротермальной кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит и аморфный алюмосиликат. Полученный цеолит характеризуется высокой степенью кристалличности и представляет собой единый сросток кристаллов с развитой иерархической пористостью. На основании результатов сравнительных исследований физико-химических свойств полученного автором гранулированного цеолита МСМ-22 и образца, гранулированного со связующим веществом, установлено, что синтезированный гранулированный цеолит обладает более высокой механической прочностью, удельной поверхностью и развитостью пористой структуры. Структура представлена множеством тонких, изогнутых и переплетённых пластинчатых частиц, формирующих хаотичную трехмерную сетку с большим количеством межчастичных пор и пустот, что обеспечивает хорошую доступность

внутренней поверхности цеолита и более развитую систему транспортных пор по сравнению с образцом, содержащим связующее вещество.

**В четвертой главе** приводятся результаты исследований кислотных и каталитических свойств полученных образцов цеолита МСМ-22 в реакции алкилирования бензола пропиленом. Показано, что гранулированный образец проявляет высокую активность и стабильность в исследуемом процессе. Автор это связывает с наличием высокой концентрации сильных бренstedовских кислотных центров.

В целом, диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование с возможной перспективой практического использования её результатов. Автором разработан и научно обоснован способ получения гранулированного цеолита МСМ-22 с высокой фазовой чистотой и иерархической структурой, что создаёт предпосылки для импортозамещения в одной из ключевых областей нефтехимии – производстве кумола.

При ознакомлении с результатами исследований, изложенными в диссертации, возникли некоторые вопросы и замечания.

1. Какие из рассмотренных факторов (природа источника кремния, количество вводимой кристаллической затравки, количество органического структурообразователя) оказывают наиболее существенное влияние на физико-химические и каталитические свойства синтезируемых катализаторов МСМ-22?

2. В разделе 3.3 приводятся характеристики пористой структуры гранулированного катализатора МСМ-22 и показано наличие микро-, мезо- и макропор. За счет каких процессов при гидротермальной кристаллизации гранул формируются мезо- и макропоры, какова роль аморфного алюмосиликата в формировании этих пор?

3. Почему испытания катализаторов проводилось в течение 50 часов? В работе, к сожалению, нет данных по количеству и природе коксовых отложений, образующихся на поверхности катализатора в ходе этих испытаний. Проводилась ли оценка изменений его структурных и механических характеристик после проведения каталитических испытаний?

4. Восстанавливает ли свои каталитические свойства гранулированный цеолит МСМ-22 после проведения его окислительной регенерации или требуется замена на свежий образец? Проводились ли испытания катализатора в нескольких циклах «реакция-регенерация»?

5. Можно ли оценить, что вносит более существенный вклад в повышение каталитической активности гранулированного цеолита МСМ-22 – высокая концентрация сильных бренstedовских кислотных центров или наличие развитой вторичной пористости?

6. Автору необходимо было сделать обобщающие заключения после Глав 3 и 4, чтобы можно было провести сравнение и оценку важности полученных результатов.

7. В заключении делается вывод о перспективности применения разработанного катализатора не только в алкилировании бензола пропиленом, но и в других процессах. Проводились ли такие исследования?

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают её основное содержание.

Материал, представленный в диссертации, логично выстроен, структура работы выдержана по всему тексту. Исследование выполнено на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием большого количества современных физико-химических методов анализа и стандартизированных методик.

## 5. Заключение

Считаю, что диссертационная работа Жирновой Евгении Дмитриевны «Разработка способа приготовления гранулированного цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему и на высоком научном уровне. Работа содержит новые научные и практические результаты и полностью отвечает квалификационным требованиям ВАК РФ пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Жирнова Евгения Дмитриевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), доктор химических наук (1.4.12 – Нефтехимия).



Восмерикова Людмила Николаевна

634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4.

Тел.: +7 (3822) 491-623; e-mail: [canc@ipc.tsc.ru](mailto:canc@ipc.tsc.ru); <http://petroleum.su/>

Дата составления отзыва «17» сентября 2026 г.

Подпись Восмериковой Л.Н. заверяю:

Ученый секретарь ИХН СО РАН,

кандидат химических наук




Степанов Андрей Александрович