

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр

«Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения Российской
академии наук», академик РАН

Бухтияров В. И.

«18» сентября 2026 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К.

Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» на

диссертацию Жирновой Евгении Дмитриевны «Разработка способа

приготовления гранулированного цеолита МСМ-22 высокой степени

кристалличности с иерархической пористой структурой», представленную

на соискание учёной степени кандидата химических наук по

специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ (химические науки)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ ИК СО РАН), 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, утверждено ведущей организацией по диссертации Е.Д. Жирновой решением диссертационного совета 24.1.218.02 от 01.07.2026 (письмо № 17101-931.1-1125). Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании объединённого семинара ФИЦ ИК СО РАН 18.09.2026 г.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

Диссертационная работа Е.Д. Жирновой выполнена на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ) и в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа — обособленного

структурного подразделения ФГБНУ «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук» (ИНК УФИЦ РАН). Научный руководитель — доктор химических наук, доцент Травкина Ольга Сергеевна, ведущий научный сотрудник ИНК УФИЦ РАН. Официальные оппоненты — доктор технических наук, доцент, ректор Ивановского государственного химико-технологического университета Гордина Наталья Евгеньевна и доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии нефти СО РАН Восмерикова Людмила Николаевна. Защита диссертации назначена на 14 октября 2026 г. на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе УФИЦ РАН.

Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста и включает введение, четыре главы (Глава 1 «Литературный обзор»; Глава 2 «Объекты и методы исследования»; Глава 3 «Синтез и исследование физико-химических свойств порошкообразного и гранулированного цеолитов MCM-22 высокой степени кристалличности»; Глава 4 «Кислотные и каталитические свойства цеолита MCM-22»), заключение, выводы, список сокращений и условных обозначений, список литературы из 173 наименований и приложение; содержит 56 рисунков и 18 таблиц. По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 4 статьи в журналах, определённых ВАК РФ, тезисы 6 докладов на международных и всероссийских конференциях, получен 1 патент РФ на изобретение (RU 2825324).

2. АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Актуальность темы обусловлена значимостью цеолита MCM-22 (структурный тип MWW) для крупнотоннажных процессов алкилирования бензола олефинами (производство этилбензола и кумола — сырьё для полистирола, фенола и ацетона), а также расширяющимся кругом его применений (дегидрирование пропана, МТО, олигомеризация лёгких олефинов, гидрокрекинг возобновляемого сырья, мембранное разделение газов, носитель фотокатализаторов). Ключевым сдерживающим фактором промышленного использования MCM-22 является отсутствие технологичных способов его

грануляции без блокирования микропор инертным связующим — это проблема, преодолению которой и посвящена диссертационная работа.

3. СТЕПЕНЬ ОБОСНОВАННОСТИ НАУЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ И ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достоверность результатов обеспечена комплексом современных физико-химических методов: рентгенофлуоресцентная спектрометрия — химический состав; рентгенофазовый анализ — фазовый состав и степень кристалличности; сканирующая электронная микроскопия — морфология; низкотемпературная адсорбция-десорбция азота и ртутная порометрия — пористая структура; ТПД- NH_3 и ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина — кислотные свойства; метод Bulk Crushing Strength (SMS-1471) — механическая прочность гранул; проточные каталитические установки — каталитические испытания в алкилировании бензола пропиленом.

Научная новизна отражена в следующих результатах:

1. влияние природы (дисперсности) кремнийсодержащего сырья на кинетику его растворения в щелочной среде и последующие зародышеобразование и рост кристаллов цеолита MCM-22 (высокодисперсные «белая сажа» $720 \text{ м}^2/\text{г}$ и молотый силикагель $500 \text{ м}^2/\text{г}$ обеспечивают степень кристалличности $\sim 98\text{--}100\%$);
2. оптимальные условия кристаллизации аморфного синтетического алюмосиликата в фазовочистый цеолит MCM-22 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=2,7$; ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3=15$; 20 масс. % затравки; 96 ч, 150°C);
3. впервые показанная возможность кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит и аморфный алюмосиликат, в растворе силиката натрия и гексаметиленмина с формированием гранулированного цеолита MCM-22h с иерархической микро-мезо-макропористой структурой без дополнительных связующих веществ;
4. сохранение гранулированным иерархическим цеолитом H-MCM-22h высокой концентрации сильных бренстедовских кислотных центров (354

мкмоль/г), на 26–54 % превышающей аналогичный показатель образца традиционной грануляции со связующим.

4. НАУЧНАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ, ЗНАЧИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ОТРАСЛИ НАУКИ

Теоретическая ценность работы состоит в развитии представлений о закономерностях гидротермальной кристаллизации цеолитов типа MWW, в том числе о влиянии дисперсности кремнийсодержащего сырья на зародышеобразование и рост кристаллов. Практическая ценность заключается в разработке технологического способа получения гранулированного цеолита MCM-22h без связующих веществ, обладающего высокой механической прочностью (5,39 Н/мм²), развитой пористостью (531 м²/г, 0,86 см³/г) и каталитической активностью в алкилировании бензола пропиленом (конверсия пропилена 92,7 %, селективность по кумолу 85,5 %), практически не уступающей порошкообразному аналогу и превосходящей традиционные образцы со связующим. Результаты создают научно-технологическую базу для импортозамещения в производстве кумола и могут быть распространены на другие цеолитные системы, требующие сочетания высокой кислотности, селективности и эффективного массопереноса. Данные результаты вносят весомый вклад в развитие научных основ гранулирования цеолитных материалов, значимых для внедрения новых катализаторов на российских предприятиях.

5. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДОВ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация имеет выраженный прикладной характер (разработка технологического способа приготовления промышленного катализатора), результаты работы (способ синтеза порошкообразного цеолита MCM-22 из синтетического алюмосиликата и способ приготовления гранулированного MCM-22h без связующего) рекомендуются к использованию на предприятиях нефтехимической промышленности при разработке и модернизации технологий алкилирования бензола олефинами и диспропорционирования толуола; в

научно-исследовательских организациях, занимающихся разработкой гранулированных цеолитных катализаторов (в том числе для иных структурных типов, помимо MWW), в том числе в Институте катализа им. Г.К. Борескова; в учебном процессе при подготовке магистрантов и аспирантов по направлениям «Кинетика и катализ» и «Нефтехимия».

6. СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ПО ГЛАВАМ

Глава 1 (Литературный обзор). Рассмотрены химический состав, структура и физико-химические свойства цеолита MCM-22 и материалов структурного типа MWW; известные способы получения порошкообразного и иерархического MCM-22; подходы к грануляции; применение в алкилировании бензола олефинами и других каталитических процессах.

Глава 2 (Объекты и методы исследования). Описаны методики синтеза порошкообразного и гранулированного цеолита MCM-22, приготовления H-форм и методы исследования физико-химических и каталитических характеристик.

Глава 3 (Синтез и исследование физико-химических свойств, разделы 3.1–3.4). Изложены закономерности кристаллизации порошкообразного цеолита MCM-22 из силикаалюмогидрогеля и из синтетического алюмосиликата; разработан способ кристаллизации гранулированного MCM-22h; приведено сравнение физико-химических характеристик гранулированных образцов, полученных разными способами.

Глава 4 (Кислотные и каталитические свойства). Представлены результаты исследования кислотных свойств (ТПД-NH₃, ИК-спектроскопия пиридина) и каталитических испытаний порошкообразного и гранулированных образцов в реакции алкилирования бензола пропиленом, включая оценку стабильности в течение 50 ч.

Заключение и выводы. Обобщают результаты работы; шесть пунктов выводов в целом соответствуют положениям, выносимым на защиту.

7. ЗАМЕЧАНИЯ ПО ДИССЕРТАЦИИ

Несмотря на высокий научный уровень диссертационной работы, при прочтении текста и автореферата возникли некоторые комментарии и вопросы, не снижающие общей положительной оценки работы.

1. Используемый в работе общий подход к грануляции без связующего (гидротермальная кристаллизация гранул порошок + аморфный алюмосиликат в растворе силиката натрия и темплата) предложен и детально развит в докторской диссертации научного руководителя О.С. Травкиной (2024, ИНК УФИЦ РАН) на гранулированных цеолитах пяти типов: А, Х, Y, морденит и ZSM-5. В чем заключалось отличие и сложность переноса данного подхода к материалам структурного типа MWW?

2. В Главе 1 (с. 21) со ссылкой на работу [40] утверждается: «гели, содержащие большие количества мономеров кремнезёма, кристаллизуются быстрее, чем гели, в которых кремнезём содержится преимущественно в высокополимерной форме». Формулировка корректно отражает общепринятое в химии силикагелей представление, однако автор не приводит собственного критерия, по которому это различие можно было бы применить к источникам кремния, исследованным в Главе 3 (раздел 3.1, с. 58-60): «белая сажа» (720 м²/г), молотый силикагель (500 м²/г) и осаждённый диоксид кремния (176 м²/г) — заметно различающимся удельной поверхностью. Можно ли на основании удельной поверхности (или иных данных) отнести исследованные источники кремния к «мономерной» или «высокополимерной» форме, и связана ли с этим наблюдаемая разница в скорости их растворения?

3. На Рисунке 1.20 (с. 36) — в отличие от большинства рентгенограмм диссертации, снимаемых, по Разделу 2.5.2 (с. 54), в диапазоне $2\theta = 5-40^\circ$ — дифрактограмма показана от 0° , с резким подъёмом интенсивности в области малых углов. С чем связан такой подъем и наблюдается ли он/следует ли ожидать его на рентгенограммах синтезированных в работе образцов?

4. В экспериментальной части принято указывать детальные сведения об исходных реагентах: чистота и производитель, однако в работе такие данные приводятся только для аморфного кремнезёма, алюмината натрия, гидроксида

натрия и ГМИ, тогда как для «белой сажи» (марка БС-100) и силикагеля (марка КГСК) указана только марка — без содержания основного вещества и производителя, а для осаждённого диоксида кремния не указаны ни марка, ни содержание, ни производитель.

5. Методики, приведённые в экспериментальной части не включают метод определения концентрации растворённого диоксида кремния в щелочном растворе, на основании которого построены кинетические кривые растворения источников кремния (Рисунки 3.1-3.2, с. 59-60). Сами эксперименты по растворению (с. 59) описаны как проведённые «в щелочном растворе с концентрацией 100 г/л» при 30 и 60 °С — без упоминания источника алюминия, то есть кинетику растворения кремния изучали отдельно от алюминиевого компонента, хотя в реальном синтезе оба компонента присутствуют в геле одновременно. Возможно ли влияние присутствия алюминиевого компонента на растворимость/скорость растворения кремнезёма?

6. В разделе 2.5.2 (с. 54) методика количественной оценки степени кристалличности описана следующим образом: «Методика расчёта предусматривала анализ диффузного гало в температурном диапазоне от 15 до 30 °С, отражающего содержание аморфной составляющей в образцах». Действительно ли анализировали влияние температуры? В диссертации не указана погрешность определения степени кристалличности данным методом, хотя значения для разных образцов отличаются на 2-5%: 98 % для «белой сажи» против 95 % для силикагеля. Является ли такая разница значимой?

7. Кристаллическая затравка вводилась в исследованных сериях в количестве от 0 до 20 масс. %, и именно 20 масс. % указаны как часть итоговых оптимальных условий синтеза. При такой массовой доле добавляемый кристаллический материал составляет существенную часть твёрдого продукта, а не только выполняет роль центра зародышеобразования в каталитическом количестве. Проводился ли анализ массового баланса — какая доля конечного кристаллического продукта образована ростом вокруг исходных затравочных кристаллов, а какая — новым зародышеобразованием, оценивалась ли разница в

размере кристаллов затравки и продукта? Не корректнее ли для такого случая говорить о докристаллизации/доращивании с существенным вкладом исходного материала в массу продукта?

8. Можно отметить крайне малое количество опечаток: «Диизопропилбенол», «Низкое содержания темплата», «изменение отношение ГМИ/ Al_2O_3 ». Наблюдается различное название для одной и той же системы: «силикаалюмогидрогель» «алюмосиликатный гель» и «алюмокремнегель», что немного снижает ясность изложения. Есть некоторые неудачные выражения: «цеолиты структурного типа MWW в своем составе содержат до 90 % кремнийсодержащего сырья» (с. 59), «Образец H-MCM-22h демонстрирует лучшую каталитическую активность, практически идентичную порошкообразному цеолиту» (с. 100), выражение «с высокой степенью кристалличности (до 100 %)» (с. 10, введение; с. 104, вывод 3) допускает любое значение от 0 вплоть до 100 %, корректнее указывать с нижним порогом, например «98-100 %», как это сделано в автореферате и выводе 2.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Жирновой Евгении Дмитриевны «Разработка способа приготовления гранулированного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой» является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, в которой содержится решение задачи разработки технологического способа приготовления гранулированного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой без использования связующих веществ, имеющее значение для развития нефтехимии, катализа и промышленного синтеза цеолитов.

Диссертация по своей структуре, объёму, содержанию и оформлению соответствует требованиям пунктов 9–14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор — Жирнова Евгения

Дмитриевна — заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ (химические науки).

Отзыв составлен и рекомендован к утверждению по результатам обсуждения на заседании объединённого семинара ФИЦ ИК СО РАН «18» сентября 2026 г.

Отзыв подготовлен

Кандидатом химических наук (по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ»), доцентом (по специальности 1.4.4 «Физическая химия»), ведущим научным сотрудником, руководителем научно-трудового коллектива «Темплатный синтез» отдела нетрадиционных каталитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

_____/ Е.В. Пархомчук /

Контакты для связи: тел. +79833147180, e-mail: ekaterina@catalysis.ru

«18» сентября 2026 г.

Подпись Пархомчук Екатерины Васильевны заверяю.

[Handwritten signature]



М.О. КАЗАКОВ