

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кириллова Андрея Олеговича «Пористые керамические материалы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$  для применения в фильтрации и катализе», представленную к защите на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – материаловедение

Современное развитие нефтехимической, химической и энергетической отраслей промышленности предъявляет всё более жёсткие требования к керамическим материалам, эксплуатируемым в условиях высоких температур, агрессивных сред и значительных механических нагрузок. В этой связи особую практическую значимость приобретают пористые керамические материалы на основе оксида алюминия, сочетающие термическую стабильность, химическую инертность и приемлемые механические характеристики и применяемые в качестве фильтрующих элементов и носителей каталитически активных компонентов. Применённый в работе метод подбора гранулометрического состава порошковых смесей имеет преимущества над указанными методами за счёт своей технологической простоты и возможности контролирования параметров пористой структуры, но требует применения спекающих добавок, снижающих температуру консолидации без ухудшения функциональных характеристик. Введение карбида кремния в систему  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  в качестве дополнительной добавки, обеспечивающей за счёт *in situ* окисления SiC формирование активного  $\text{SiO}_2$ , представляется перспективным.

**Научная новизна** работы заключается в установлении закономерностей фазо- и структурообразования пористых керамических материалов на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$  в зависимости от соотношения наполнителя и связки, гранулометрического состава наполнителя, давления прессования и температуры спекания, в определении рациональных технологических параметров, обеспечивающих сочетание открытой пористости  $\sim 40\%$ , газопроницаемости на уровне  $3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$  и среднего размера пор  $\sim 1,3 \text{ мкм}$  при прочности на изгиб до 23 МПа, в выявлении влияния среднего размера частиц наполнителя (от 25 до 250 мкм) на параметры порового пространства и физико-механические характеристики получаемой керамики, а также в разработке научных основ

технологии получения каталитически активных пористых керамических конвертеров трубчатой конфигурации, модифицированных  $WO_3$  и  $Re_2O_7$ , для процессов дегидрирования  $C_8$ – $C_9$  углеводородов.

**Практическая значимость** рассматриваемого исследования состоит в разработке составов и технологических режимов получения пористых керамических материалов на основе  $Al_2O_3$ - $SiC$ - $SiO_2$ - $MgO$  с открытой пористостью до 43,5 %, газопроницаемостью до  $10,7 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$  и прочностью на изгиб до 25 МПа, а также в разработке воспроизводимых технологических схем получения длинномерных керамических изделий цилиндрической и трубчатой формы, пригодных для масштабирования при использовании промышленно доступного отечественного сырья. Также следует отметить разработку способа получения каталитического конвертера трубчатой конфигурации для дегидрирования  $C_8$ – $C_9$  углеводородов (патент РФ на изобретение № 2817351 от 15.04.2024 г.), обеспечивающего более плотную упаковку каталитически активных компонентов и сниженную, по сравнению с традиционными гранулированными катализаторами, склонность к зауглероживанию.

Для установления **степени обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе**, было проанализировано содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав (литературный обзор, методическая глава и три главы обсуждения результатов), общих результатов и выводов по работе, списка использованных источников. Работа изложена на 129 страницах, содержит 48 рисунков и 5 таблиц, библиография включает 157 наименований.

Во **введении** сформулированы актуальность темы, цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения, обоснована достоверность и описана апробация результатов, раскрыт личный вклад автора.

**Глава 1** диссертации представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены классификация и области применения пористых материалов, проанализированы существующие методы получения пористой керамики, отдельно — особенности получения материалов на основе  $Al_2O_3$  и методы нанесения каталитически активных покрытий. На основе анализа литературы автор обоснованно делает вывод об ограниченности

систематических данных по получению керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$  с эффективным управлением параметрами порового пространства и о перспективности данного направления.

Во второй главе автором описана квалификация использованных реактивов, подробно раскрыты методики экспериментов по подготовке и получению объектов исследования, охарактеризованы методы исследования (гранулометрический анализ, ртутная порометрия, метод точки пузырька, СЭМ-ЭДА, РФА, определение прочности на изгиб, газо- и жидкопроницаемости), описана методика модификации керамических конвертеров каталитически активными добавками методами замешивания и золь-гель, а также методика исследования каталитических свойств в процессе дегидрирования кумола в  $\alpha$ -метилстирол.

Третья глава посвящена влиянию соотношения наполнителя и связки, давления прессования и температуры спекания на структуру и свойства керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ . Установлено, что оптимальное массовое соотношение наполнителя и связки составляет 70:30, что согласуется с моделью Фурнаса; методами РФА и СЭМ-ЭДА выявлены этапы фазообразования при 1100–1300 °С с последовательным формированием шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и упрочняющей фазы индиалита  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ . Показано, что повышение температуры спекания обеспечивает трёхкратный рост прочности на изгиб, а давления прессования (с 20 до 40 МПа) – дополнительный двукратный прирост практически без потери проницаемости и пористости.

Глава 4 посвящена влиянию гранулометрического состава наполнителя. Показано, что при увеличении среднего размера частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 25 до 250 мкм растёт медианный размер пор (с 4,7 до 41,8 мкм) и газопроницаемость при одновременном повышении прочности на изгиб с 15 до 25 МПа, что коррелирует с ростом доли индиалита и утолщением контактных площадок. Выявлено, что наполнители с размером частиц 50 и 100 мкм обеспечивают оптимальное сочетание параметров порового пространства и физико-механических характеристик полученных материалов для применения в фильтрации и катализе.

В главе 5 изложены результаты разработки технологических схем получения длинномерных пористых керамических изделий трубчатой формы и каталитических конвертеров на их основе. Особую научно-практическую ценность представляет сравнительное исследование двух способов введения каталитически активных компонентов ( $\text{WO}_3$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) –

методом замешивания в шихту и пропиточным золь-гель методом, которое показало, что золь-гель модификация увеличивает удельную поверхность пор в 13 раз и обеспечивает двукратный рост производительности по  $\alpha$ -метилстиролу, однако такие конвертеры в 10 раз сильнее зауглероживаются по сравнению с конвертерами, полученными методом смешения.

**Достоверность** полученных результатов и выводов обеспечена воспроизводимостью методик синтеза материалов, применением комплекса современных взаимодополняющих методов исследования, а также соответствием экспериментальных данных теоретическим представлениям и литературным аналогам. Выносимые соискателем на защиту положения отражают ключевые результаты проведённого исследования.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации положения, выводы и рекомендации являются **полностью научно обоснованными**, базируются на значительном по объёму, проанализированном и корректно обобщённом экспериментальном материале, полученном с привлечением современных методов исследования.

Материал, представленный в диссертации, прошёл обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты работы, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. По теме диссертации получен патент РФ на изобретение, что является дополнительным подтверждением практической значимости работы.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы. В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники.

Тем не менее, при ознакомлении с текстом возникли следующие **вопросы и замечания** по её содержанию и оформлению:

1. В работе одной из ключевых функций SiC в составе спекающей добавки заявляется его окисление при термообработке с образованием *in situ* активного SiO<sub>2</sub>, интенсифицирующего процессы спекания. Можно ли ожидать большей прочности спеченного материала при увеличении количества SiC в спекающей добавке?

2. Чем обоснован выбор в качестве временной технологической связки натриевого жидкого стекла? Какой у него силикатный модуль? Как эта связка влияет на функциональные свойства конвертеров, применяемых в катализе?
3. Какая погрешность измерений газопроницаемости? С чем связан выбор диапазона избыточного давления при измерениях от 0,02 МПа до 0,15 МПа. Можно ли при данных перепадах давления ограничиваться расчётом газопроницаемости по формуле для ламинарного течения газа, не учитывая турбулентное течение?
4. Из материалов главы 5 остаётся неясным, как проводилась пропитка каталитическими добавками – их осаждение происходило только на поверхности трубчатых образцов или на поверхности пор во всём объеме. По изображению микроструктуры (рис. 40) сложно судить об анизотропии. Также не описана процедура регенерации зауглероженных конвертеров, и какая часть исходных каталитических характеристик восстанавливается после регенерации?
5. В разделе 5.4 показано, что введение  $\text{Re}_2\text{O}_7$  в каталитическую композицию приводит к снижению удельной производительности и интенсификации зауглероживания по сравнению с конвертерами, модифицированными только  $\text{WO}_3$ . С учётом высокой стоимости рения возникает закономерный вопрос о мотивации выбора именно системы  $\text{WO}_3\text{--Re}_2\text{O}_7$ : рассматривались ли автором альтернативные, более экономически целесообразные каталитические добавки?
6. Имеется также несколько небольших замечаний редакционного характера:
  - а) Размерность коэффициента газопроницаемости ( $\text{мкм}^2$ ), используемая в работе, является нестандартной для химико-технологической литературы, где традиционно применяются единицы Дарси (Д) или  $\text{м}^2$ .
  - б) Указание пределов прочности до третьей значащей цифры не имеет смысла, так как погрешность измерений составляла 10 %.
  - в) В работе встречаются отдельные смысловые повторы и стилистические ошибки (например, «укрупнение крупных пор»)Сделанные замечания не снижают научную и практическую значимость полученных результатов, не портят общего положительного впечатления о представленном материале.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.17 — Материаловедение (отрасль науки — технические) по формуле и областям исследования (пп. 2, 4, 6 и 16).

В рамках диссертации **поставлена и решена важная и актуальная научная задача**, получены научные результаты, способствующие развитию материаловедения и физикохимии неметаллических и композиционных материалов: установлены закономерности фазо- и структурообразования пористых керамических материалов на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$  в зависимости от состава шихты, гранулометрического состава наполнителя и режимов формования и спекания; разработаны составы и технологические режимы получения пористой керамики с открытой пористостью до 43,5 %, газопроницаемостью до 10,7 мкм<sup>2</sup> и прочностью на изгиб до 25 МПа; разработаны научные основы технологии получения длинномерных пористых керамических изделий трубчатой формы и каталитически активных конвертеров на их основе для процессов дегидрирования  $\text{C}_8\text{-C}_9$  углеводородов. Полученные автором научные и технические результаты создают предпосылки для производства практически востребованных функциональных керамических материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

На основании вышеизложенного можно заключить, что рассмотренная диссертация «Пористые керамические материалы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$  для применения в фильтрации и катализе» представляет собой завершённое научное исследование, по актуальности, научной новизне, объёму и качеству экспериментального материала, практической значимости, по совокупности полученных результатов отвечающее всем требованиям, предъявляемым ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ к кандидатским диссертациям в соответствии с пп. 9–14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в последней редакции), а её автор Кириллов Андрей Олегович заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение.

Официальный оппонент:

Научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.

Байкова Российской академии наук, кандидат технических наук (05.16.06  
“Порошковая металлургия и композиционные материалы”)

«26» мая 2026 г.

 Шустов В.С.

**Контактные данные:**

Адрес: 119334 г. Москва, Ленинский проспект, 49

тел.: +7(499)1359670

email: vshscience@mail.ru

СОБСТВЕННОРУЧНУЮ

ПОДПИСЬ Шустова В.С.

УДОСТОВЕРЯЮ

ОТДЕЛ КАДРОВ Исполнитель отдела кадров 

