

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Института
нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева Российской академии
наук академик РАН А.Л. Максимов

« 26 » *января* 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Файзуллина Айдара Вильдановича на тему «Управление кислотными и каталитическими свойствами молекулярного сита SAPO-11 изменением характеристик реакционных гелей и промежуточных фаз» на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.14 - Кинетика и катализ.

Актуальность темы исследования

Представленная диссертационная работа Файзуллина А.В. посвящена актуальной проблеме в области синтеза и применения перспективных кислотных катализаторов - молекулярных сит типа SAPO-11, занимающим особое место среди силикоалюмофосфатных материалов (SAPO-n) благодаря уникальным структурным и кислотным свойствам, определяющим высокую селективность в ряде важных промышленных процессов. В качестве центральной научной задачи выделяется необходимость углубленного изучения факторов, управляющих синтезом SAPO-11, в частности, влияния порядка смешения реагентов, природы источника алюминия и условий предварительной обработки реакционной смеси на формирование промежуточных фаз и конечных характеристик продукта в связи с дефицитом систематических данных по этим вопросам в литературе, что подчеркивает новизну и практическую значимость заявленного направления исследования. Указанные обстоятельства и ***определяют актуальность диссертационного исследования Файзуллина А.В.***, посвященного управлению физико-химическими характеристиками и каталитическими свойствами молекулярного сита SAPO-11 варьированием условий его синтеза.

Структура и содержание работы

Диссертация изложена на 144 страницах машинописного текста, состоит из введения, в котором автор обосновывает актуальность и цель работы, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы. Диссертация включает 20 таблиц и 52 рисунка; список литературы насчитывает 144 наименований.

Литературный обзор состоит из 9 разделов и освещает структурные особенности, физико-химические свойства, методы синтеза и практическое применение алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных материалов со структурой AEL. Проведен анализ структур алюмофосфата AlPO_4 и силикоалюмофосфата SAPO-11, механизма замещения гетероатомами атомов Al и P в алюмофосфатной решетке молекулярных сит, локализации атомов Al, P и Si в алюмофосфатной решетке методом ЯМР ВМУ спектроскопии, кислотных свойств молекулярных сит SAPO-n, механизма кристаллизации, представлены особенности гидротермального синтеза алюмофосфата AlPO_4 -11 и силикоалюмофосфата SAPO-11 и методов управления внедрением кремния и кислотными свойствами SAPO-11. В целом литературный обзор дает полное представление о современном состоянии проблемы, весьма содержателен и свидетельствует о хорошей теоретической подготовке диссертанта. Однако приведенный в литературном обзоре материал несколько избыточен, можно было сократить его объем, сделать более лаконичным, сократив из него некоторые общие сведения, например, о алюмофосфатных молекулярных ситах, поскольку такие материалы не использованы автором в экспериментальной работе, даже в качестве образцов сравнения, и не привлекаются при обсуждении собственных результатов.

Во второй главе «Экспериментальная часть» описаны методики приготовления силикоалюмофосфатных гелей для синтеза SAPO-11 с использованием различных источников алюминия, с разной схемой приготовления (порядком смешения реагентов – темплата и источника алюминия), варьированием температур старения реакционных гелей и времени кристаллизации. Приведены условия тестирования катализаторов в проточном интегральном реакторе при изотермических условиях (330 °C) и атмосферном давлении. Каталитические эксперименты проводили на установке проточного типа со значительной загрузкой катализатора в течение продолжительного времени.

Глава 3, в которой приведены результаты работы и их обсуждения, включает пять разделов. В первом разделе обоснован способ приготовления реакционных гелей с использованием различных источников алюминия – бемита и изопророксида алюминия.

Здесь и с в дальнейшем в работе структурные и текстурные свойства полученных реакционных гелей, промежуточных фаз и конечных продуктов кристаллизации охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, спектроскопическими анализами ^{27}Al и ^{31}P ЯМР, методами сканирующей электронной микроскопией и просвечивающей электронной микроскопией, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Результаты исследования убедительно доказывают, что выбор источника алюминия критически влияет на весь процесс синтеза молекулярных сит – от формирования начальной гелевой структуры до свойств конечного продукта. Таким образом, структурные, текстурные и морфологические свойства охарактеризованы надежно и достоверно.

Во втором разделе этой главы изложены результаты исследований влияния условий формирования реакционных гелей, приготовленных с использованием изопророксида алюминия, на характеристики полученных из них молекулярных сит SAPO-11. В разделе охарактеризованы зависимости физико-химических свойств реакционных гелей от очередности смешения реагентов, когда изопророксид алюминия взаимодействует с водным раствором фосфорной кислоты или с фосфатом ди-*n*-пропиламина. Показано, что варьирование последовательности введения реагентов при синтезе гелей позволяет эффективно управлять параметрами пористой структуры SAPO.

Во третьем разделе главы представлено исследование влияния температуры старения на свойства формирующихся реакционных гелей и продуктов их гидротермальной кристаллизации. Приготовленные с использованием бемита или изопророксида алюминия и подверженные старению при температурах от 20 до 120 °C реакционные гели формируют фазу фосфата алюминия или различные остаточные фрагменты исходных реагентов, которые впоследствии при дальнейшей кристаллизации превращаются в силикоалюмофосфатные материалы высокой фазовой чистоты либо частично в фазу тридимита, что отражается в их морфологических особенностях и определяет их текстурные свойства.

В четвертом разделе изучается влияние физико-химических свойств промежуточных фаз, формирующихся при кристаллизации, на характеристики молекулярных сит SAPO-11, где главным образом выявлены зависимости скорости кристаллизации и морфологических особенностей, размеров и формы кристаллов и характеристик пористой структуры полученных закристаллизованных продуктов от структуры промежуточных фаз. Доказано принципиальное значение структуры

промежуточной фазы (гидрата фосфата алюминия, слоистой структуры, аморфной структуры) в получении кристаллизованных продуктов. Результаты исследования позволяют выделить основные стадии кристаллизации молекулярного сита SAPO-11 с предварительным формированием промежуточных фаз, а также предложить способы направленного регулирования морфологии и размеров кристаллов молекулярных сит, а также их кислотными свойствами.

В пятом разделе представлено исследование образцов SAPO-11 в изомеризации циклогексаноноксима. Установлена зависимость их каталитических свойств в зависимости от кислотных свойств, морфологии и размеров кристаллов.

В конце главы приведены ее основные выводы. В диссертационном исследовании установлено:

1. С использованием методов РФА, ВМУ ЯМР ^{27}Al ^{31}P , Рамановской спектроскопии, СЭМ, ПЭМ и адсорбции-десорбции N_2 определен химический и фазовый составы, микроструктура силикоалюмофосфатных гелей, приготовленных с использованием бемита или изопропоксида алюминия, золя SiO_2 , водного раствора фосфорной кислоты и темплата (ди-н-пропиламин - DPA) из реакционной смеси с мольным соотношением компонентов: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$.
2. Установлено, что из-за низкой реакционной способности бемита приготовленные при комнатной температуре с его использованием гели, в основном, содержат фосфат ди-н-пропиламина и бемит. При применении более реакционноспособного изопропоксида алюминия в приготовленных гелях, в основном, присутствует аморфный силикоалюмофосфат.
3. Показано, что при приготовлении молекулярного сита SAPO-11 с использованием изопропоксида Al , изменяя порядок смешения исходных реагентов, можно целенаправленно регулировать морфологию, дисперсность и текстурные характеристики сростков его кристаллов. При этом, применение предварительно синтезированного фосфата ди-н-пропиламина уменьшает содержание непрореагировавшего бемита и приводит к повышению степени кристалличности, увеличению внешней удельной поверхности и объема вторичных мезопор кристаллов конечного продукта.
4. Обнаружено, что старение силикоалюмофосфатных гелей в интервале температур от 90 до 140 °C приводит к образованию следующих промежуточных фаз: аморфного силикоалюмофосфата, слоистых и кристаллических фаз типа $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые характеризуются различной степенью структурного сходства

с молекулярным ситом SAPO-11, и определяют свойства продуктов дальнейшей кристаллизации.

5. Показано, что, формируя ту или иную промежуточную фазу, можно кристаллизовать молекулярное сито SAPO-11 с заданной морфологией кристаллов (пластины, иглы, сферы, агрегаты в виде колёс), влиять на ориентацию 10R-каналов и доступность каталитически активных центров без использования ПАВ и постсинтетической модификации.
6. Выявлено, что при кристаллизации при 200 °С в течение 24 ч слоистой промежуточной фазы, полученной с использованием изопропоксида алюминия, формируются кристаллы молекулярного сита SAPO-11 в виде “колес”, по периметру которых локализованы устья 10R каналов и развитой внешней поверхностью с высокой концентрацией доступных БКЦ. На таких образцах при мольном соотношении циклогексаноноксим/ацетонитрил/азот, равном 1/52/17, температуре 330 °С, давлении 1 атм и объемной скорости подачи сырья 0.15 ч⁻¹ циклогексаноноксим изомеризуется в капролактам с селективностью до ~95% при полной конверсии исходного соединения.

Можно отметить следующие наиболее важные научные результаты, полученные в работе Файзуллина А.В., которые определяют *научную новизну* работы и способствуют *решению важной задачи исследования – управлению морфологией, размерами кристаллов и свойствами пористой структуры формирующихся сростков кристаллов молекулярного сита SAPO-11, основанными на регулировании физико-химическими характеристиками реакционных гелей и промежуточных фаз.*

Как и всякая большая работа, диссертация Файзуллина А.В. не свободна от некоторых недостатков.

По автореферату

1. В автореферате отсутствуют наименования производителей всех реагентов с указанием их характеристик, а также возникает вопрос о составе реакционного геля с количеством структурообразующего реагента – темплата – DPA.
2. В автореферате отсутствует указание целесообразности и значимости использования силикоалюмофосфатов в реакции изомеризации циклогексаноноксима.
3. При изучении свойств полученных реакционных гелей в тексте автореферата не указаны условия их приготовления: время старения реакционных гелей (табл. 1, табл. 3, табл. 4), условия сушки гелей, температура и время кристаллизации

промежуточных фаз (рис. 8, табл. 4), отсутствует общая схема синтеза для табл. 1 (порядок смешения реагентов).

4. Рис. 9 содержит несоответствие буквенных обозначений подписям к рисунку (обозначение образцов), также требуется проверка подписей на самом рисунке.
5. Поскольку отсутствует общая схема синтеза, непонятен порядок прибавления реагентов в приготовлении образцов SAPO-11-iAl-90, SAPO-11-iAl-130, SAPO-11-SB-90 и SAPO-11-SB-130.
6. В тексте автореферата нарушен порядок нумерации рисунков и таблиц.
7. Значения концентраций БКЦ и ЛКЦ образца SAPO-11-SB-130 объяснены не полностью. С чем связана ограниченная доступность активных центров данного образца: с морфологией, текстурными характеристиками?
8. В пункте 6 выводов упоминается время кристаллизации 24 ч, хотя в тексте автореферата данное значение отсутствует.

По диссертации

1. В работе Файзуллина А.В. представлен состав реакционной смеси с различным содержанием темплата, что требует уточнения: варьировалось ли мольное соотношение темплата при приготовлении реакционных смесей? Что можно сказать об агрегатном состоянии реакционных смесей, содержащих различные источники алюминия: являются ли они однородными, отличными друг от друга и содержат ли нерастворенные частицы исходных реагентов? По мнению диссертанта, насколько важна скорость гидролиза источника алюминия в приготовлении реакционных гелей?
2. Неясны различия в наименовании образцов SAPO-SB(90) и IF-SB-90, а также SAPO-11-SB(90) и SAPO-11-SB-90 (табл. 2.2, табл. 2.3). Зависит ли состав реакционных гелей и промежуточных фаз от типа используемого бемита (SB, RP)?
3. В диссертационной работе подчеркивается важность порядка прибавления реагентов в процессе приготовления реакционного геля, поэтому требует уточнения порядок прибавления реагентов в разделе исследования влияния физико-химических свойств промежуточных фаз, формирующихся при кристаллизации, на характеристики молекулярных сит SAPO-11.
4. Есть некоторые замечания по оформлению рисунков: рис. 3.22 содержит несоответствие буквенных обозначений подписям к рисунку (обозначение образцов), также требуется проверка подписей на самом рисунке.

Сделанные замечания не снижают общего весьма благоприятного впечатления от работы, которая написана хорошим литературным языком и практически не содержит опечаток.

Задачи, поставленные в диссертационной работе, четко сформулированы, выбор объектов, стратегические и тактические цели исследования достаточно подробно аргументированы.

Приведенные выше данные показывают, что диссертационная работа Файзуллина А.В. является *законченным научным исследованием в области регулирования физико-химических и каталитических свойств молекулярных сит SAPO-11 изменением условий приготовления реакционных гелей и промежуточных фаз*. Работа, несомненно, представляет значительную *практическую ценность*, поскольку в ней *не только изучены физико-химические параметры исходных реакционных гелей, промежуточных фаз и продуктов их кристаллизации, но также детально систематизированы практически все закономерности влияния физико-химических характеристик исходных гелей и промежуточных фаз на каждой стадии их приготовления на свойства получаемых продуктов, начиная от морфологии и структурных особенностей и заканчивая кислотными и каталитическими свойствами*.

Результаты диссертации докладывались на международных и российских научно-практических конференциях и представлены в 4 печатных работах в изданиях, из которых 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

Результаты диссертационной работы могут использоваться в исследовательских, проектных и конструкторских организациях, работающих в области исследования и разработки катализаторов нефтехимических процессов (МГУ, ИОХ РАН, ИНХС РАН, ТГУ, НГУ, РГУ нефти и газа, БГМУ, КГУ и др.).

Представленная диссертационная работа является законченным научным исследованием, по своей новизне, актуальности, объему полученных результатов, их научной и практической значимости отвечает требованиям п.7 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор, Файзуллин Айдар Вильданович, достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ (п.2 - Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных,

гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования; п. 3 - Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности; п. 5 - Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах).

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Отзыв на диссертационную работу Файзуллина А.В. рассмотрен и одобрен на заседании секции «Кинетика и катализ» Ученого совета ИНХС РАН, протокол № 3а от 09.12.2025.

Отзыв подготовил:

Старший научный сотрудник лаборатории
«Химии углеводородов» ИНХС РАН,
кандидат химических наук
Остроумова В.А.

26.01.2026

Подпись Остроумовой В.А. заверил:

Ученый секретарь
д.х.н., доц. Ю.В. Каскина



Контакты ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), 119991, Москва, Ленинский проспект, 29, тел. 8(495)9544275, e-mail: tips@ips.ac.ru