

ОТЗЫВ

официального оппонента, кандидата химических наук, Шаманаевой Ирины Алексеевны на диссертацию Файзуллина Айдара Вильдановича «Управление кислотными и каталитическими свойствами молекулярных сит SAPO-11 изменением характеристик реакционных гелей и промежуточных фаз», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

1. Актуальность темы диссертации

На протяжении последних десятилетий в качестве эффективных кислотных катализаторов все более широкое применение находят силикоалюмофосфатные молекулярные сита (SAPO-n). Особый интерес в данном ряду представляют микропористые материалы структуры SAPO-11, принадлежащие к структурному типу AEL. Данные материалы характеризуются наличием Бренстедовских кислотных центров умеренной силы и специфической одномерной канальной структурой со средним диаметром пор порядка $5\text{ \AA}$. Такое строение обеспечивает высокую форм-селективность катализатора, позволяя минимизировать протекание побочных реакций крекинга. Благодаря этому, каталитические системы на основе SAPO-11 являются одними из наиболее эффективных в процессах перегруппировки Бекмана (изомеризации циклогексаноноксима в капролактамы), гидроизомеризации длинноцепочечных n-парафинов фракции C_{16+} . К настоящему времени достигнуты значительные успехи в управлении морфологией, дисперсностью и кислотными свойствами кристаллов SAPO-11. В частности, разработаны методы синтеза наноразмерных и иерархических силикоалюмофосфатов, обладающих улучшенными транспортными характеристиками. В то же время, детальный анализ литературных данных показывает, что механизм кристаллизации SAPO-11 сложнее, чем у большинства классических цеолитов, и часто протекает через стадию образования различных метастабильных промежуточных фаз. Следует отметить, что на текущий момент отсутствуют систематические сведения об условиях формирования этих промежуточных фаз и, что более важно, о возможностях управления с их помощью фазовой чистотой и свойствами целевого продукта. В связи с этим, высокой актуальностью обладают исследования, направленные на установление фундаментальных зависимостей физико-химических характеристик алюмофосфатных гелей и их эволюции в процессе старения от природы используемых источников алюминия и температурных режимов. Таким образом, выявление закономерностей фазообразования на ранних стадиях синтеза является ключевым фактором для перехода от эмпирического подбора условий к рациональному дизайну. Полученные в работе данные создают научную основу для разработки нового поколения высокоэффективных

отечественных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии с заданными структурными и функциональными свойствами.

2. Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций

Впервые на систематической основе установлено влияние природы и реакционной способности источников алюминия (в частности, псевдобемита и изопророксида алюминия), а также температурно-временных параметров стадии предварительного старения на эволюцию химического и фазового состава реакционных гелей. Доказано, что характеристики формирующихся *in situ* промежуточных фаз оказывают определяющее воздействие на кристаллическую структуру и текстурные свойства конечных продуктов кристаллизации.

На основании полученных фундаментальных закономерностей автором предложены оригинальные способы управления морфологией, дисперсностью кристаллов и параметрами вторичной пористой структуры молекулярных сит SAPO-11. Показано, что подход, основанный на целенаправленном регулировании физико-химических характеристик промежуточных фаз, позволяет эффективно контролировать качество катализатора еще на стадии подготовки прекурсоров.

3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность научных положений и выводов диссертационной работы обеспечивается систематическим характером проведенных исследований и использованием широкого комплекса современных физико-химических методов анализа. Экспериментальные данные, полученные с применением высокоточного инструментального оборудования, характеризуются высокой степенью воспроизводимости и надежности.

Интерпретация результатов выполнена на высоком научном уровне и полностью согласуется с фундаментальными физико-химическими представлениями в области синтеза цеолитоподобных материалов, а также коррелирует с данными современной научной литературы.

Основные результаты работы и положения, выносимые на защиту, прошли необходимую апробацию на всероссийских и международных конференциях и в полной мере отражены в публикациях в рецензируемых отечественных и зарубежных научных изданиях.

4. Практическая значимость результатов

Практическая значимость заключается в том, что разработан способ приготовления высокодисперсного молекулярного сита SAPO-11 с иерархической пористой структурой, который позволяет перейти к разработке технологии приготовления на его основе

отечественных катализаторов изомеризации циклогексаноноксима в капролактам и гидроизомеризации высших *n*-парафинов C₁₆₊.

5. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 143 страницах основного текста, включая 52 рисунка, 20 таблиц и 148 ссылок на литературные источники.

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, описана практическая значимость работы и указаны основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации.

Во второй главе описаны используемые в работе методики приготовления и исследования физико-химических и каталитических свойств молекулярных сит AlPO₄-11 и SAPO-11.

В третьей главе приведены результаты изучения зависимости физико-химических характеристик промежуточных фаз, а также формирующегося при их кристаллизации молекулярного сита SAPO-11 от свойств используемого для их приготовления соединений алюминия, порядка смешения исходных реагентов и температуры старения реакционной смеси. Кроме того, описаны исследования каталитических свойств синтезированных образцов SAPO-11 с различными характеристиками вторичной пористой структуры в изомеризации циклогексаноноксима в капролактаме.

Основное содержание диссертационной работы с достаточной полнотой отражено в автореферате. По результатам исследований опубликовано 4 научные статьи в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также тезисы 6 докладов на научных конференциях различного уровня.

К работе имеется **ряд вопросов и комментариев**, которые носят, прежде всего, уточняющий характер и не влияют на общее впечатление от диссертационной работы:

1. В описании научной новизны на стр. 7 сообщается, что «впервые установлено влияние бемита и изопропоксида алюминия, а также температуры и продолжительности стадии старения реакционной смеси с мольным соотношением компонентов 1.0 Al₂O₃: 1.0 P₂O₅: 0.2 SiO₂: **1.0 DPA**: 40 H₂O..», а на стр. 8 в положениях, выносимых на защиту в п.1 мольное соотношение уже 1.0 Al₂O₃: 1.0 P₂O₅: 0.2 SiO₂: **1.5 DPA**: 40 H₂O. Аналогичная несостыковка наблюдается и на стр. 58-59: в тексте 1.5 DPA, а в таблице 2.1 – 1.0 DPA.

2. В разделе «1.6.3 Источники кремния» проводится небольшой обзор о влиянии источников кремния на степень кристалличности и на морфологию продукта. Для SAPO, как твердокислотных катализаторов/носителей, также важен такой параметр как кислотность, однако в данном разделе отсутствует описание влияния источников кремния на кислотность SAPO. Чем обусловлено отсутствие обзора на данную тему?

3. На стр. 48 в разделе «1.7 Методы управления внедрением кремния и кислотными свойствами SAPO-11» используется фраза «...что напрямую максимизирует концентрацию полезных Бренстедовских кислотных центров.» Просьба пояснить, какие БКЦ являются полезными, а какие – бесполезными, для какого случая (процесса) и почему.

4. Также на стр. 59 упоминается, что в качестве источника кремния использовали коллоидный кремнезем. В рецептуре представлены конкретные массы всех компонентов, а в случае SiO_2 указано, что количество – расчетное. Как определяли фактическое количество SiO_2 в коллоиде и проводили учет воды при приготовлении реакционного геля?

5. На стр. 62 в разделе «2.2 Методики синтеза промежуточных фаз» приведены маркировки промежуточных продуктов, не описанные ранее, а также не представлена сама методика синтеза, а именно, каков порядок смешения использовался или же отсутствуют ссылки на иные разделы, к которым можно было бы обратиться. Кроме того, в данном разделе присутствуют описательные результаты, характерные для раздела «Результаты и обсуждение».

6. Для оценки каталитической активности синтезированных образцов соискателем выбрана реакция парофазной изомеризации циклогексаноноксима. В то же время, во введении справедливо отмечено, что катализаторы на основе SAPO-11 наиболее востребованы в процессах гидроизомеризации длинноцепочечных *n*-парафинов C_{16+} для получения низкозастывающих дизельных топлив. Чем обусловлен выбор именно реакции перегруппировки Бекмана в качестве модельного превращения, и планируется ли тестирование образцов в гидроизомеризации?

7. При обсуждении результатов в разделе «3.1 Влияние физико-химических свойств источников алюминия на характеристики реакционных гелей и продукты их кристаллизации» соискатель утверждает, что на рентгенограммах продукта смешения фосфорной кислоты, темплата и бемита наблюдаются в том числе рефлексы бемита, что

указывает на недостаточное взаимодействие между алюминием и фосфором, однако длительность смешения предшественников не была указана, и также не ясно, варьировалась ли она при получении реакционных гелей с последующим анализом РФА. Возможно ли, что более длительное смешение приведет к лучшим результатам?

8. Рассуждая о координационном состоянии атомов Al, изученном с помощью ВМУ ЯМР, в реакционном геле, полученном с использованием изопропоксида алюминия или бемита, соискатель на стр. 71 подчеркивает наличие существенных различий в координационном состоянии Al при использовании различных прекурсоров алюминия. На мой взгляд, корректнее было указать о разном вкладе каждого центра алюминия в определенном координационном окружении, поскольку именно типы координаций не отличаются для полученных реакционных гелей, а вот интенсивность сигналов (рисунок 3.4, стр. 71) – различна.

9. В выводах в п.5 указывается, что «... циклогексаноноксим изомеризуется в капролактам с селективностью ~95 % при полной конверсии исходного соединения», однако на графике на рисунке 3.36 максимальная конверсия составляет ~95 %, что не является полной конверсией.

10. В тексте диссертации встречается ряд опечаток, использование двуязычных аббревиатур и не единообразное сокращение единиц измерений (например, миллионная доля – м.д. и млн.д) и стилистических погрешностей.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

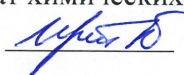
Заключение. На основании анализа диссертационного материала считаю, что тема диссертационной работы актуальна. Представлен, проанализирован и обобщен значительный объем экспериментальных данных. Работа выполнена на достаточно высоком научном уровне. Применение ряда физико-химических методов анализа, хорошее понимание процессов кристаллизации, а также глубокий аналитический подход позволили соискателю выстроить теорию кристаллизации SAPO-11 в зависимости от условий получения, которую с успехом можно применять для практического приложения – получения катализатора с заданными свойствами. Полученные результаты расширяют наши знания в области синтеза и применения молекулярных сит AlPO_4 -11 и SAPO-11.

По объему и качеству выполненных исследований, актуальности сформулированных и решенных задач, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа полностью соответствует

требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Считаю, что Файзуллин Айдар Вильданович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Эксперт лаборатории разработки катализаторов Дирекции гетерогенного катализа ООО «СИБУР-Инновации», кандидат химических наук (1.4.14 – Кинетика и катализ)



Шаманаева Ирина Алексеевна

Адрес организации:

ООО «СИБУР-Инновации»

420051, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Беломорская, д. 272, помещ. 601

E-mail оппонента: ShamanaevaIA@innovation.sibur.ru

Тел. оппонента: +79232516753

E-mail организации: office@innovation.sibur.ru

Тел. организации: +7 (495) 777-55-00

Дата составления отзыва «26» января 2026 г.

Подпись Шаманаевой И.А. заверяю,

Директор Дирекции гетерогенного катализа ООО «СИБУР-Инновации»
К.х.н.



Бабина А.А.