

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Файзуллина Айдара Вильдановича
«УПРАВЛЕНИЕ КИСЛОТНЫМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА 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 диссертационного исследования

Разработка новых высокоэффективных процессов и совершенствование уже существующих технологий в нефтехимии и нефтепереработке в значительной степени определяется достижениями в области катализа на основе цеолитсодержащих материалов. Интерес к данным системам определяется наличием в их структуре сильных Бренстедовских кислотных центров, а также выраженным молекулярно-ситовым эффектом, обеспечивающих высокую каталитическую активность и селективность. Примером успешного промышленного применения цеолитов является процесс парофазной изомеризации циклогексаноноксима в капролактам. Традиционно цеолиты представляют собой алюмосиликаты, однако в последние десятилетия все более широкое применение находят каталитические системы на основе силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-n. Среди них особое внимание привлекает структура SAPO-11 (AEL), характеризующаяся наличием кислотных центров умеренной силы и одномерной канальной системой с эллиптическими порами размером 4.0×6.5 Å, что делает данный материал перспективным катализатором для парофазной изомеризации циклогексаноноксима в капролактам. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных синтезу и каталитическому применению SAPO-11, ряд важных научных вопросов остается недостаточно изученным. В частности, недостаточно изучены способы целенаправленного управления морфологией кристаллов и характеристиками вторичной пористой структуры, которые во многом определяют активность и селективность каталитических систем. До настоящего времени не получены однозначные представления о влиянии природы источника алюминия, последовательности введения реагентов при приготовлении реакционной смеси и температуры ее старения на физико-химические характеристики и микроструктуру формирующихся силикоалюмофосфатных гелей и промежуточных фаз. В связи с этим не вызывает сомнения **актуальность** диссертационной работы Файзуллина А.В., целью которой являлось изучение влияния порядка смешения используемых при синтезе реагентов, химической природы соединений алюминия (изопропоксид алюминия и бемит) и температуры старения реакционной смеси на физико-химические характеристики формирующихся силикоалюмофосфатных гелей и

промежуточных фаз, разработка на основе полученных результатов способов управления кислотными, текстурными и каталитическими свойствами молекулярного сита SAPO-11.

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

На основании экспериментальных данных впервые установлено влияние источника алюминия на формирование силикоалюмофосфатных гелей и продуктов кристаллизации на их основе. Обнаружено, что использование в качестве источника алюминия псевдобемита приводит к формированию геля, состоящего из фосфата ди-н-пропиламина, нерастворенного псевдобемита и аморфного силикоалюмофосфата. Применение изопророксида алюминия приводит к формированию аморфного силикоалюмофосфата. Показано, что изменяя порядок смешения исходных реагентов при приготовлении молекулярного сита SAPO-11, можно целенаправленно регулировать морфологию, дисперсность и текстурные характеристики сростков его кристаллов. Установлено влияние температуры и продолжительности стадии старения на химический и фазовый состав, а также характеристики пористой структуры высушенных силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их последующей кристаллизации.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (РФА, ВМУ ЯМР, Рамановская спектроскопия, СЭМ, ПЭМ, адсорбция-десорбция азота), исследование каталитической активности. 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 докладах на Всероссийских и Международных конференциях.

3. Ценность диссертационной работы для науки и практики

Научная ценность диссертационной работы заключается в установлении закономерностей формирования молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты в зависимости от свойств используемого соединения алюминия, порядка введения реагентов и условий старения силикоалюмофосфатных гелей.

Значимость результатов диссертационной работы Файзуллина А.В. для практики заключается в разработке способа приготовления молекулярного сита SAPO-11 высокой фазовой чистоты с заданными характеристиками без использования органических темплатов и различных модификаторов роста. Приготовленные катализаторы эффективны в реакции

изомеризации циклогексаноноксима, что позволит перейти к разработке отечественной технологии получения капролактама.

При оценке уровня представленной диссертации обращает на себя внимание комплексный характер исследования – сочетание современных физико-химических методов исследования состава и свойств катализаторов и применение всестороннего анализа получаемых с их использованием продуктов.

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

Диссертационная работа Файзуллина А.В. состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 143 страницах и включает 52 рисунка, 20 таблиц, 148 ссылок 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, представлен личный вклад автора, а также описана структура диссертации.

В первой главе диссертации приводится обзор литературы по теме исследования. Подробно описаны структурные особенности, физико-химические свойства молекулярного сита SAPO-11. Рассмотрены ключевые аспекты его синтеза. Отмечены подходы к приготовлению молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности. В заключении литературного обзора сформулирована цель и обозначены задачи исследования.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть работы, в которой описаны методики синтеза молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и методы приготовления каталитических систем на их основе, физико-химические методы исследования их свойств, включающие РФА, ВМУ ЯМР, КР, СЭМ, ПЭМ и др., методику исследования каталитических свойств полученных катализаторов.

В третьей главе представлены экспериментальные данные и их обсуждение. Вначале рассмотрено влияние природы источника алюминия на основные характеристики реакционных гелей и продуктов их кристаллизации. Выявлены существенные различия в реакционной способности используемых прекурсоров алюминия. Показано, что для получения молекулярных сит SAPO-11 высокой фазовой чистоты необходимо наличие в исходных гелях алюмофосфатных структур типа $\equiv\text{Al-O-P}\equiv$, образование которых

наблюдается при использовании более высокореакционноспособного изопророксида алюминия.

В следующем разделе (3.2) данной главы приведены результаты исследования порядка смешения исходных реагентов на свойства реакционных гелей и характеристики SAPO-11, приготовленных с использованием изопророксида алюминия. Автором показано, что добавление изопророксида алюминия к предварительно синтезированному фосфату ди-*n*-пропиламину способствует практически полному взаимодействию источника алюминия с фосфорной кислотой. Автор это связывает с пониженной реакционной способностью фосфата ди-*n*-пропиламина по сравнению с раствором фосфорной кислоты, что приводит к более эффективному его взаимодействию с фосфорной кислотой за счет уменьшения скорости гидролиза изопророксида алюминия.

В разделе 3.3 представлены результаты исследований зависимости химического и фазового состава силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их кристаллизации от температуры старения. Показано, что старение силикоалюмофосфатных гелей в интервале температур от 90 до 140 °С приводит к более полному взаимодействию исходных компонентов, чем при более низких температурах, что способствует формированию кристаллического гидроалюмофосфата $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве основной фазы. Установлено, что изменяя условия старения реакционных гелей, можно также управлять формой кристаллов молекулярного сита SAPO-11. Автором показано, что старение геля при 60 °С приводит к образованию смеси конусовидных кристаллов SAPO-11 с пластинками тридимита; при 90 °С формируются нанокристаллы кубической и конической формы; а при 120 °С наблюдаются сферические агрегаты из конусообразных частиц.

В разделе 3.4 рассмотрено формирование различных промежуточных фаз в процессе старения приготовленных с использованием изопророксида алюминия и бемита реакционных гелей в интервале температур от 90 до 140 °С. На основании полученных результатов автору удалось выделить основные стадии кристаллизации молекулярного сита SAPO-11, а также предложить способы направленного регулирования морфологией и размерами кристаллов молекулярных сит. Показано, что формируя фазы с различной морфологией и структурной организацией, можно кристаллизовать молекулярное сито SAPO-11 определенной морфологии кристаллов (пластины, иглы, сферы или «колесообразные» структуры из кубических кристаллитов). Выбор промежуточной фазы также дает возможность регулировать пространственное распределение 10R каналов, характеристики вторичной пористой структуры в получаемом материале, что открывает перспективы для управления его каталитическими свойствами.

В заключительном разделе 3.5 приводятся результаты исследования каталитических свойств полученных образцов молекулярного сита SAPO-11 в реакции изомеризации циклогексаноноксима в капролактам. Показано, что наиболее эффективным катализатором для данного процесса является образец, полученный с использованием изопропоксида алюминия с предварительным старением геля при 130 °С. Автор это связывает с преобладанием 10R-каналов на поверхности наноразмерных кристаллов, обеспечивающих эффективный доступ реагентов к активным центрам.

В целом, диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование с возможной перспективой практического использования её результатов. Автором детально изучено влияние природы соединений алюминия, порядка смешения используемых при синтезе реагентов и температуры старения реакционной смеси на физико-химические характеристики молекулярного сита SAPO-11 и его активность в реакции изомеризации циклогексаноноксима в капролактам.

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

1. В качестве научной новизны автор заявляет установление влияния бемита и изопропоксида алюминия на химический и фазовый состав образующихся силикоалюмофосфатных гелей, промежуточных фаз и физико-химические характеристики продуктов их последующей кристаллизации. В то же время в литературном обзоре указывается, что для синтеза материалов с топологией AEL «в качестве источника алюминия наиболее часто используются псевдобемит ($\text{AlO}(\text{OH})$) и изопропоксид алюминия...» (стр. 36). В чем заключается научная новизна данной диссертационной работы?

2. В экспериментальной части на стр. 62 указано, что «Обозначения отражают тип используемого источника алюминия (SB, TR или RP), а указанная в скобках цифра соответствует температуре стадии старения реакционного геля». Однако в таблице 2.2 представлены условные обозначения силикоалюмофосфатных гелей и продуктов кристаллизации на их основе только для бемита (SB).

3. Фазовая чистота исследуемых в работе молекулярных сит SAPO-11 составляет 90-95 %. Возможно ли получение молекулярного сита SAPO-11 со 100 %-ной степенью кристалличности?

4. Влияние значения pH реакционных гелей ограничивается только выбором источника алюминия и порядком смешения реагентов или может выступать в качестве независимого управляющего параметра формирования промежуточных фаз?

5. Рисунок 3.36. Чем можно объяснить, что в реакции изомеризации циклогексаноноксима наблюдается резкое снижение конверсии с увеличением времени работы катализаторов, в то время как селективность образования капролактама практически не изменяется? Как рассчитывалась селективность образования капролактама?

6. Возможно ли восстановить каталитические свойства молекулярного сита SAPO-11 путем регенерации или потребуется его полная замена на свежий образец?

7. Проводился ли сравнительный анализ представленных в работе катализаторов с промышленными или известными из литературных источников катализаторами типа SAPO-11?

8. Какие из рассмотренных факторов (природа источника алюминия, порядок смешения, температура старения) оказывают наиболее существенное влияние на физико-химические и каталитические свойства синтезируемых молекулярных сит?

9. Имеются ли ограничения предложенного подхода управления свойствами молекулярного сита SAPO-11 при реализации синтеза в промышленном масштабе? Какие из предложенных способов управления структурой SAPO-11 являются наиболее технологически реализуемыми?

10. Можно ли предложенные в работе способы управления морфологией молекулярного сита SAPO-11 перенести на другие системы SAPO-n (SAPO-5, SAPO-34 и др.)?

11. Диссертационная работа написана хорошим научным языком, однако, к сожалению, встречаются некоторые опечатки, орфографические и грамматические ошибки.

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 Файзуллина Айдара Вильдановича «Управление кислотными и каталитическими свойствами молекулярного сита SAPO-11 изменением

характеристик реакционных гелей и промежуточных фаз» 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, Файзуллин Айдар Вильданович, 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).

Вос

Восмерикова Людмила Николаевна

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

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

Дата составления отзыва «23» января 2026 г.

Подпись Восмериковой Л.Н. заверяю.

Ученый секретарь ИХН СО РАН,

кандидат химических наук

де

Степанов Андрей Александрович

