

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 18 февраля 2026 г. № 158

О присуждении Файзуллину Айдару Вильдановичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Управление кислотными и каталитическими свойствами молекулярных сит SAPO-11 изменением характеристик реакционных гелей и промежуточных фаз» в виде рукописи по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 10 декабря 2025 г. (протокол заседания № 153) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Файзуллин Айдар Вильданович, 1992 года рождения, в 2015 году окончил технологический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» с присвоением квалификации «Инженер» (освоил программу специалитета по специальности 240403 Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов). В период подготовки диссертации с 01.09.2015 по 31.08.2019 соискатель Файзуллин Айдар Вильданович обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. С 2020 по 2023 г. работал в филиале ПАО акционерной нефтяной компании «Башнефть» «Башнефть-УНПЗ» сначала в должности оператора технологических установок 5 разряда, затем в должности инженера сектора сопровождения систем усовершенствованного управления технологическими процессами. С сентября 2023 г. по настоящее время работает в должности главного специалиста Центра инженерного моделирования АО «Газпромнефть-МНПЗ».

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук, в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа

– обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – Аглиуллин Марат Радикович, кандидат химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), доцент, заведующий лабораторией молекулярно-ситовых бифункциональных каталитических систем для получения низкозастывающих дизельных топлив Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Восмерикова Людмила Николаевна – доктор химических наук (1.4.12 – Нефтехимия), доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук;

Шаманаева Ирина Алексеевна – кандидат химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), эксперт лаборатории разработки катализаторов ООО «Сибур-Инновации»

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Файзуллина Айдар Вильдановича «Управление кислотными и каталитическими свойствами молекулярных сит SAPO-11 изменением характеристик реакционных гелей и промежуточных фаз» представляет собой законченное научное исследование, в котором на основании выполненных автором исследований решена научная задача формирования научно обоснованных представлений о закономерностях кристаллизации молекулярного сита SAPO-11 с иерархической пористой структурой, позволяющих целенаправленно регулировать его физико-химические и каталитические характеристики посредством варьирования условий приготовления реакционных гелей и характеристик промежуточных фаз. Представленная работа по своей актуальности тематики, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Файзуллин Айдар Вильданович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) в своем положительном отзыве, подписанном Остроумовой Верой Александровной, кандидатом химических наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия), старшим научным сотрудником лаборатории «Химии углеводородов» ИНХС РАН, утвержденном директором ИНХС РАН, доктором химических наук, академиком РАН Максимовым Антоном Львовичем,

указала, что диссертационная работа Файзуллина Айдара Вильдановича «Управление кислотными и каталитическими свойствами молекулярного сита SAPO-11 изменением характеристик реакционных гелей и промежуточных фаз» соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ и представляет собой актуальную, логически завершённую научно-квалификационную работу, творческую и содержательную. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют важное значение для науки и практики. Выводы и положения работы достоверны и обоснованы. В заключении отмечается, что диссертация соискателя Файзуллина Айдара Вильдановича «Управление кислотными и каталитическими свойствами молекулярного сита SAPO-11 изменением характеристик реакционных гелей и промежуточных фаз» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Файзуллин Айдар Вильданович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Соискатель имеет **10** опубликованных работ по теме диссертации, в том числе **4** статьи в научных рецензируемых изданиях, индексируемых Web of Science (Clarivate Analytics) и Scopus (Elsevier), тезисы **6** докладов на международных и российских конференциях. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, выносимые на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Agliullin M.R. The Role of Intermediate Phases in the Crystallization of Aluminophosphate Sieves on Examples of AlPO-11 and AlPO-41 / M.R. Agliullin, A.V. Fayzullin, Z.R. Fayzullina, B.I. Kutepov. – DOI 10.3390/cryst13020227 // Crystals. – 2023. – V. 13. – P. 227.
2. Crystallization of AlPO-11 Molecular Sieves from Aluminophosphate Gels Prepared Using Various Boehmites / M.R. Agliullin, S.V. Cherepanova, R.Z. Kuvatova, A.V. Faizullin, L.M. Khalilov, B.I. Kutepov. – DOI 10.1134/S0965544123020044 // Petroleum Chemistry. – 2023. – V. 63. – P. 149–157.
3. Role of the Aluminophosphate Gel Aging Stage in Controlling the Morphology and Secondary Pore Structure of AlPO-11 Molecular Sieves / M.R. Agliullin, Y.G. Kolyagin, A.V. Faizullin, E.S. Meshcheryakova, B.I. Kutepov. – DOI 10.1134/S0023158422050019 // Kinetics and Catalysis. – 2022. – V. 63. – P. 606–613.
4. Agliullin M.R. Synthesis of Fine-Crystalline SAPO-11 Zeolites and Analysis of Their Physicochemical and Catalytic Properties / M.R. Agliullin, A.V. Faizullin, A.N. Khazipova, B. I. Kutepov. – DOI 10.1134/S0023158420040011 // Kinetics and Catalysis. – 2020. – V. 61. – P. 654–662.

На автореферат диссертации поступило 7 отзывов от:

доктора технических наук (специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ), профессора, профессора кафедры «Химические технологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» Савостьянова Александра Петровича; кандидата химических наук (02.00.04 – Физическая химия), старшего научного сотрудника Научно-исследовательской лаборатории пористых материалов и сорбции Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Савельевой Анны Сергеевны; кандидата химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), ведущего научного сотрудника, руководителя НТК «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» Пархомчук Екатерины Васильевны; кандидата химических наук (02.00.13 – Нефтехимия), старшего научного сотрудника лаборатории № 4 «Химии углеводов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН Наранова Евгения Руслановича; кандидата химических наук (02.00.13 – Нефтехимия), ведущего научного сотрудника лаборатории наноструктурированных материалов и каталитических процессов переработки углеродсодержащего сырья кафедры физической и коллоидной химии факультета химической технологии и экологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» Глотова Александра Павловича; доктора химических наук (специальность 02.00.04 - Физическая химия), профессора кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Зими́на Юрия Степановича; доктора технических наук (специальность 05.17.07 – Химическая технология топлив и высокоэнергетических веществ), профессора, заведующего кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Тыщенко Владимира Александровича и доктора технических наук (специальность 1.4.12 – Нефтехимия), профессора кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Максимова Николая Михайловича.

В положительных отзывах ведущей организации и на автореферат диссертации имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

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 – ДРА.
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.
9. 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 нерастворённые частицы исходных реагентов? По мнению диссертанта, насколько важна скорость гидролиза источника алюминия в приготовлении реакционных гелей?
10. 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)?
11. 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.

12. 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.
13. Автор отмечает формирование иерархической пористой структуры за счет межкристаллитных пустот. Оценивался ли вклад именно внутрикристаллической мезопористости (дефектов структуры) в общий объем пор, или же вся мезопористость обусловлена исключительно упаковкой нанокристаллов в агрегаты?
14. В автореферате подробно представлены данные ВМУ ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{31}P для характеристики гелей. Однако известно, что каталитическая активность SAPO-11 определяется изоморфным замещением в решетке и локальным окружением атомов кремния (механизмы SM2 или SM3). Изучалось ли в работе состояние кремния (например, методом ВМУ ЯМР ^{29}Si) и влияет ли природа источника алюминия на образование кремниевых «островков», снижающих селективность?
15. В автореферате указано, что образцы гелей, приготовленные с бемитом, содержат остаточное количество нерастворенного бемита. Возможно, в синтезе использовали слишком крупную фракцию предшественника алюминия. Из текста автореферата неясно, контролировали ли размер частиц вводимого бемита?
16. Гетерогенные катализаторы, в том числе цеолиты, используют в реакциях в гранулированном виде. Будет ли влиять форма кристаллов (пластинчатые, игольчатые и т.д.) на прочностные характеристики и каталитические свойства сформированных гранул?
17. В работе указано, что потеря активности SAPO-11 в реакции изомеризации циклогексаноноксима связана с блокировкой активных центров высокомолекулярными продуктами конденсации капролактама. Возможна ли регенерация молекулярных сит SAPO-11 в окислительной среде? Какова термостабильность SAPO-11?
18. Оценивалось ли влияние условий старения геля на механизм вхождения кремния в кристаллическую решетку (замещение по типу SM2 или SM3), и как распределение кремния коррелирует с наблюдаемой селективностью образования капролактама?
19. Автор указывает, что изменение порядка смешения реагентов (от добавления изопропоксида алюминия к водному раствору фосфорной кислоты к добавлению изопропоксида алюминия к предварительно синтезированному фосфату ди-*n*-пропиламина) приводит к уменьшению размера частиц промежуточных продуктов с 5-10 нм до менее 5 нм и увеличению внешней удельной поверхности продукта. Каков предполагаемый механизм влияния предварительного синтеза фосфата DPA на скорость зародышеобразования SAPO-11?

20. Учитывая склонность реакции изомеризации циклогексаноноксима к коксообразованию, исследовалась ли возможность окислительной регенерации катализатора и насколько полно восстанавливаются его свойства после выжигания углеродистых отложений?
21. В автореферате упоминается формирование «слоистой фазы» при старении гелей при температурах 120-140 °С, структура которой близка к SAPO-11. Идентифицирована ли эта фаза как известное соединение (согласно базам данных PDF/ICDD) или она является новым структурным образованием? Какова её термическая стабильность до начала кристаллизации в SAPO-11?
22. При обсуждении каталитических свойств (Рис. 17 автореферата) приводится зависимость конверсии и селективности от времени. Для образца SAPO-11-SB-130 отмечена дезактивация вследствие блокировки центров продуктами уплотнения. Проводились ли исследования стабильности работы лучшего образца (SAPO-11-iAl-130) в течение более длительного времени (более 5-6 часов, представленных на графике) и изучалась ли возможность его регенерации?
23. Автор делает вывод о том, что использование изопророксида алюминия предпочтительнее для получения развитой поверхности и высокой активности. Однако изопророксид алюминия значительно дороже бемита. Проводилась ли оценка экономической целесообразности использования алкоксидов алюминия для промышленного синтеза данных катализаторов?
24. На рисунке 17 представлена схема стадий кристаллизации. Не совсем ясно, являются ли выделенные промежуточные фазы (IF-iAl-90, IF-iAl-130 и др.) единственно возможными в указанных температурных интервалах, или возможно существование смешанных фаз при промежуточных температурах (например, 110 °С)?
25. Каким образом автор охарактеризовал чистоту используемых изопророксида алюминия и бемита?
26. Какую роль играет фосфат DPA на гидротермальной стадии синтеза. Может ли он являться ПАВ?

Соискатель Файзуллин Айдар Вильданович ответил на все замечания, указанные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат диссертации.

При ответе соискатель согласился с замечаниями 4, 6, 12. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-3, 5, 7-11, 13-26):

Ответ на вопрос 1. В автореферате данные сведения опущены в связи с ограничениями по объему. Содержание темплата – ди-н-пропиламина (DPA) – не варьировалось в данной работе.

Ответ на вопрос 2. Целесообразность применения SAPO-материалов в реакции перегруппировки Бекмана обусловлена их умеренной Бренстедовской кислотностью и узким распределением кислотных центров, что способствует повышению

селективности образования капролактама и снижению доли побочных реакций конденсации.

Ответ на вопрос 3. Указанные параметры приведены в тексте диссертации в экспериментальной части.

Ответ на вопрос 5. Порядок смешения реагентов подробно описан в диссертации в главе 2.

Ответ на вопрос 7. Сниженная доступность кислотных центров образца SAPO-11-SB-130 обусловлена морфологией и дисперсностью кристаллов.

Ответ на вопрос 8. Условия кристаллизации подробно описаны в главе 2 диссертации.

Ответ на вопрос 9. Систематического исследования влияния концентрации темплата на результаты кристаллизации не проводили. Агрегатное состояние реакционных смесей отличалось. При использовании изопророксида алюминия формировались вязкие, визуально однородные, белые гели, без наблюдаемых нерастворённых частиц, что связано с высокой скоростью гидролиза и химического взаимодействия источника алюминия с фосфорной кислотой. Это подтверждается также данными РФА и ВМУ ЯМР гелей. При использовании бемита в гелях присутствовали дисперсные твёрдые частицы. Таким образом, реакционные смеси не являются полностью идентичными по агрегатному состоянию. Скорость гидролиза является критически важным параметром.

Ответ на вопрос 10. В работе приняты следующие обозначения: SAPO / SAPO-11 – конечный продукт кристаллизации; IF – intermediate phase (промежуточная фаза); SB и iAl – источник алюминия (бемит и изопророксид алюминия); число указывает на температуру стадии старения (°C). Да, составы реакционных гелей и характеристики промежуточных фаз зависят от типа используемого бемита.

Ответ на вопрос 11. Во всех экспериментах, включая исследование промежуточных фаз, порядок смешения реагентов соответствовал методикам, описанным в разделе 2.1 диссертации.

Ответ на вопрос 13. Основной вклад в мезопористость в исследованных образцах вносит межкристаллическое пространство, формирующееся при неполном срастании нанокристаллов. Вклад внутрикристаллической мезопористости количественно не оценивали.

Ответ на вопрос 14. Состояние кремния методом ВМУ ЯМР ^{29}Si не изучали. Тем не менее, косвенные данные (кислотность, селективность, стабильность полученных катализаторов на основе SAPO-11) указывают на различия в распределении кремния в кристаллической решетке.

Ответ на вопрос 15. В работе использовался коммерческий бемит марки SB с известными характеристиками (высокая удельная поверхность, наноразмерные кристаллы). Размер частиц не контролировали.

Ответ на вопрос 16. Да, морфология кристаллов может влиять на механическую прочность и каталитические свойства гранул. Однако в данной работе изучали порошкообразные образцы.

Ответ на вопрос 17. Молекулярное сито SAPO-11 обладает высокой термостабильностью и позволяет проводить его окислительную регенерацию при температурах 550-600 °С.

Ответ на вопрос 18. Влияние условий старения геля на механизм вхождения кремния в кристаллическую решетку (замещение по типу SM2 или SM3) не оценивали.

Ответ на вопрос 19. Предварительное образование фосфата ди-н-пропиламина приводит к: связыванию фосфорной кислоты, снижению локальной кислотности среды, более контролируемому гидролизу изопророксида алюминия. В результате увеличивается скорость формирования частиц промежуточных фаз и в дальнейшем скорость зародышеобразования SAPO-11.

Ответ на вопрос 20. Да, возможность окислительной регенерации рассматривалась. Молекулярное сито SAPO-11 термически стабилен, поэтому возможно многократное удаление углеродистых отложений в окислительной атмосфере. После регенерации каталитические свойства SAPO-11 восстанавливаются, что подтверждает обратимый характер дезактивации.

Ответ на вопрос 21. Формирующаяся при старении гелей в интервале 120-140 °С слоистая фаза была сопоставлена с известными слоистыми алюмофосфатными предшественниками структуры AEL. По данным РФА данная фаза не полностью совпадает с индивидуальными соединениями, представленными в базах PDF/ICDD; однако для неё характерны межплоскостные расстояния, типичные для слоистых алюмофосфатных фаз, описанных как предшественники SAPO-11. Таким образом, её следует рассматривать как метастабильную предкристаллизационную фазу, а не как новое индивидуальное соединение. По термостабильности: фаза устойчива в диапазоне температур старения (до ~140 °С), при дальнейшем повышении температуры она не разрушается, а трансформируется в SAPO-11.

Ответ на вопрос 22. Исследования стабильности работы образца SAPO-11-iAl-130 более 6 часов не проводили. Возможность окислительной регенерации рассматривали. После регенерации каталитические свойства SAPO-11 полностью восстанавливаются.

Ответ на вопрос 23. Экономическую оценку в работе не проводили.

Ответ на вопрос 24. Выделенные промежуточные фазы соответствуют наиболее устойчивым состояниям в исследованных температурных интервалах. При промежуточных температурах возможно формирование смешанных или переходных фаз, что подтверждается уширением и частичным перекрытием рефлексов на рентгенограммах.

Ответ на вопрос 25. Чистоту изопророксида алюминия оценивали по паспортным данным производителя.

Ответ на вопрос 26. Фосфат ди-н-пропиламина выполняет прежде всего структурообразующую и комплексообразующую функцию – стабилизирует алюмо- и фосфатные фрагменты в геле и влияет на стадию зародышеобразования при кристаллизации SAPO-11.

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а также то, что автор диссертационной работы, Файзуллин Айдар Вильданович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук (1.4.12 – Нефтехимия), доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук **Восмерикова Людмила Николаевна** является авторитетным исследователем, область научных интересов которой: катализ, кинетика химических реакций, цеолиты, оксиды и нефтехимический синтез, что соответствует вопросам, рассмотренным в диссертационной работе Файзуллина Айдара Вильдановича.

Кандидат химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), эксперт лаборатории разработки катализаторов ООО «Сибур-Инновации» **Шаманаева Ирина Алексеевна** является ведущим специалистом в области синтеза молекулярных сит семейства AEL и исследованию их физико-химических и каталитических свойств.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) в течение нескольких лет на высоком уровне проводятся исследования по синтезу гетероциклических соединений в присутствии цеолитных катализаторов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлено, что при использовании бемита ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$), имеющего низкую реакционную способность, в полученных при комнатной температуре силикоалюмофосфатных гелях, содержится фосфат ди-*n*-пропиламина и непрореагировавший бемит. При применении более реакционноспособного изопророксида алюминия в приготовленных гелях присутствует аморфный силикоалюмофосфат;

впервые показано, что при приготовлении молекулярного сита SAPO-11 с использованием изопророксида алюминия, изменяя порядок смешения исходных реагентов, **можно** целенаправленно **регулировать** морфологию, дисперсность и текстурные характеристики сростков его кристаллов, а именно, применение предварительно синтезированного фосфата ди-*n*-пропиламина позволяет уменьшить содержание непрореагировавшего источника алюминия и увеличить степень кристалличности, внешнюю удельную поверхность и объём вторичных мезопор кристаллов конечного продукта;

установлено, что старение силикоалюмофосфатных гелей в интервале температур от 90 до 140 °С 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 физико-химические характеристики продуктов дальнейшей кристаллизации;

впервые разработан способ управления морфологией и размерами кристаллов, а также текстурными характеристиками молекулярного сита SAPO-11, основанный на предварительном синтезе промежуточных фаз и их последующей кристаллизации; **обнаружено**, что синтезируя определённую промежуточную фазу при последующей кристаллизации, можно получить молекулярное сито SAPO-11 в виде: пластинчатых нанокристаллов (200-400 нм), игольчатых структур (600-800 нм), сферических агрегатов из вытянутых призматических кристаллов (100-300 нм) или «колесовидных» агрегатов из кубических нанокристаллов (50-200 нм); **определено**, что тип промежуточной фазы влияет на ориентацию и локализацию 10R-каналов в конечном материале;

изучены каталитическая активность и селективность по капролактаму синтезированных образцов SAPO-11 с различной морфологией, размерами кристаллов и характеристиками их пористой структуры в реакции парофазной изомеризации циклогексаноноксима в капролактаме; **показано**, что наибольшей активностью и селективностью (~95 %) характеризуется образец, имеющий морфологию «колесовидных» агрегатов из кубических нанокристаллов.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что получены новые данные о химическом и фазовом составах силикоалюмофосфатных гелей и промежуточных фаз, которые зависят от природы используемого источника алюминия и условий их старения, а также о механизме кристаллизации указанных выше гелей в молекулярные сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

предложен эффективный способ приготовления высокодисперсного (размер кристаллов 50-200 нм) молекулярного сита SAPO-11 с иерархической (микро- и мезо) пористой структурой, который может служить активным компонентом при создании катализатора изомеризации циклогексаноноксима в капролактаме.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для экспериментальных работ по исследованию состава, структуры, морфологии кристаллов, характеристик пористой структуры и кислотных свойств полученных образцов использовали методы рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, спектроскопию ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P , рамановскую спектроскопию, низкотемпературную адсорбцию-десорбцию азота, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, ИК-спектроскопию адсорбированного

пиридина. Анализ и идентификация полученных продуктов каталитических превращений выполнены с использованием хромато-масс-спектрометрии.

Теоретическая часть работы построена на известных научных данных и фактах, согласующихся с опубликованными материалами по теме диссертации;

идея работы базируется на управлении кислотными и каталитическими свойствами молекулярных сит SAPO-11 за счет изменения порядка смешения используемых при синтезе реагентов, химической природы соединений алюминия (изопророксид алюминия и бемит), температуры старения реакционной смеси и формирования различных промежуточных фаз;

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (ClarivateAnalytics)).

Личный вклад соискателя состоит в изучении и обобщении литературных данных, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, участии в подготовке публикаций, а также апробации результатов на конференциях различного уровня.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

1. В описании научной новизны на стр. 7 сообщается, что «впервые установлено влияние бемита и изопророксида алюминия, а также температуры и продолжительности стадии старения реакционной смеси с мольным соотношением компонентов $1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3$: $1.0 \text{ P}_2\text{O}_5$: 0.2 SiO_2 : 1.0 DPA : $40 \text{ H}_2\text{O}$..», а на стр. 8 в положениях, выносимых на защиту в п.1 мольное соотношение уже $1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3$: $1.0 \text{ P}_2\text{O}_5$: 0.2 SiO_2 : 1.5 DPA : $40 \text{ H}_2\text{O}$. 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 учёт 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 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.

11. В качестве научной новизны автор заявляет установление влияния бемита и изопророксида 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 изопророксид алюминия...» (стр. 36). В чем заключается научная новизна данной диссертационной работы?
12. 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).
13. Фазовая чистота исследуемых в работе молекулярных сит SAPO-11 составляет 90-95 %. Возможно ли получение молекулярного сита SAPO-11 со 100 %-ной степенью кристалличности?
14. 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?
15. 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?
16. Возможно ли восстановить каталитические свойства молекулярного сита SAPO-11 путем регенерации или потребуется его полная замена на свежий образец?
17. Проводился ли сравнительный анализ представленных в работе катализаторов с промышленными или известными из литературных источников катализаторами типа SAPO-11?
18. Какие из рассмотренных факторов (природа источника алюминия, порядок смешения, температура старения) оказывают наиболее существенное влияние на физико-химические и каталитические свойства синтезируемых молекулярных сит?
19. 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?
20. Можно ли предложенные в работе способы управления морфологией молекулярного сита SAPO-11 перенести на другие системы SAPO-n (SAPO-5, SAPO-34 и др.)?

21. Диссертационная работа написана хорошим научным языком, однако, к сожалению, встречаются некоторые опечатки, орфографические и грамматические ошибки.
22. Скажите, пожалуйста, у вас приведен объем мезопор. А каким образом образуются мезопоры?
23. Какими отличительными характеристиками обладает разработанная вами система SAPO-11, если рассматривать в сравнении с литературными аналогами или промышленными образцами такого типа. Какие преимущества можете перечислить?
24. Возможна ли регенерация разработанного молекулярного сита SAPO-11?
25. Известно, что в семействе среднепористых одноканальных структур, кроме SAPO-11, есть еще и SAPO-34, SAPO-41. Чем обусловлен выбор именно такого объекта исследования? Почему именно SAPO-11?
26. В SAPO-11 объём микропор по литературным данным составляет 0,11 см³/г, а у вас объём микропор 0,06-0,07 см³/г. С чем это связано?
27. У вас реакция протекает в проточном режиме? Вы образцы испытывали в виде гранул или порошков?
28. Вы сказали, что ваши структуры микро- и мезопористые. Они как-то количественно отличаются? Как их различают?
29. Почему выбрана реакция парофазной изомеризации циклогексаноноксида? Ведь, наверно, цеолиты класса SAPO-11 и в других реакциях проявляют активность.
30. Почему вы не сравнили свои полученные образцы с промышленным катализатором? Очевидным было бы показать, что ваши образцы в лучшую/худшую сторону отличаются от промышленного катализатора.

Соискатель согласился с замечаниями 5, 8-10, 12, 21. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-4, 6, 7, 11, 13-20, 22-30):

Ответ на вопрос 1. Фактически в работе использовали гель следующего состава: 1.0 Al₂O₃: 1.0 P₂O₅: 0.2 SiO₂: 1.0 DPA: 40 H₂O. Состав геля со значением 1.5 DPA является технической опечаткой.

Ответ на вопрос 2. Раздел 1.6.3 посвящен описанию влияния источника кремния на степень кристалличности, морфологию и фазовый состав SAPO-11. Вопрос влияния источника кремния на кислотность действительно важен, однако он более детально рассмотрен в разделе 1.7, посвященном методам управления внедрением кремния и кислотными свойствами SAPO-11.

Ответ на вопрос 3. «Полезные» Бренстедовские кислотные центры (БКЦ) – неудачное выражение. В работе под ними понимались изолированные БКЦ, возникающие при механизме SM2-замещения, равномерно распределённые в каркасе, доступные в канальной системе AEL-структуры. Именно такие центры обеспечивают селективное протекание кислотно-каталитических превращений, минимизируют побочные реакции.

Ответ на вопрос 4. Коллоидный кремнезём был получен золь-гель методом. Массовую долю SiO_2 в золе определяли гравиметрически при его получении. Расчёт количества вводимого SiO_2 в реакционную смесь проводили по известной концентрации золя с пересчётом на требуемое мольное соотношение 0.2 SiO_2 . Вклад воды, содержащейся в золе, учитывали при расчёте суммарного количества H_2O , корректировали уменьшением добавляемого количества дистиллированной воды.

Ответ на вопрос 6. Выбор реакции парофазной изомеризации циклогексаноноксима обусловлен тем, что она является чувствительной реакцией к силе и плотности кислотных центров, доступности пористой структуры, широко используется для тестирования SAPO-материалов. Гидроизомеризация n-парафинов протекает в присутствии бифункционального катализатора на основе SAPO-11 и является предметом дальнейших исследований.

Ответ на вопрос 7. В работе продолжительность смешения не варьировали. Да, увеличение продолжительности смешения может повысить степень взаимодействия.

Ответ на вопрос 11. Действительно, и псевдобемит, и изопропоксид алюминия широко применяются в синтезе SAPO-материалов, что отражено в литературном обзоре. Научная новизна данной работы заключается не в самом выборе прекурсоров, а в том, что впервые было проведено систематическое сопоставительное исследование влияния природы источника алюминия, порядка смешения, температуры старения на химическое и координационное состояние Al в реакционных гелях (по данным ВМУ ЯМР), фазовый состав промежуточных продуктов, механизм гелеобразования, формирование промежуточных фаз, текстурные и кислотные свойства SAPO-11, каталитические свойства.

Ответ на вопрос 13. Теоретически – да, практически – крайне сложно. Синтезированные материалы со степенью кристалличности 90-95 % характеризуются высокой фазовой чистотой (структура типа AEL), обладают стабильными текстурными параметрами и демонстрируют воспроизводимые каталитические свойства.

Ответ на вопрос 14. pH влияет на степень гидролиза и растворимость источников алюминия, скорость образования алюмофосфатных фрагментов, тип промежуточных фаз, поэтому он может быть использован как отдельный параметр управления, но в данной работе такие исследования не проводили.

Ответ на вопрос 15. Резкое снижение конверсии при почти постоянной селективности объясняется частичной блокировкой активных центров коксом, при этом их природа и сила не меняются. Поэтому конверсия уменьшается, а селективность по капролактаму остаётся практически постоянной.

Ответ на вопрос 16. Да, SAPO-11 термически стабилен, возможна многократная окислительная регенерация.

Ответ на вопрос 17. Сравнение с промышленными катализаторами не проводили. Полученные результаты исследования каталитических свойств SAPO-11 согласуются с литературными данными.

Ответ на вопрос 18. Наиболее сильное влияние оказывает природа источника алюминия. Она определяет координационное состояние алюминия в геле, степень его вовлечения, тип промежуточных фаз, механизм кристаллизации. Далее по значимости: порядок смешения и температура старения.

Ответ на вопрос 19. Ограничений для промышленной реализации способа приготовления SAPO-11 не имеется.

Ответ на вопрос 20. Да, можно, но оптимальные режимы будут отличаться.

Ответ на вопрос 22. Мезопоры формируются между сростками кристаллов.

Ответ на вопрос 23. Имеющиеся в литературе сведения о синтезе молекулярного сита SAPO-11 не позволяют воспроизвести этот материал, поэтому необходимо проведение дополнительных исследований.

Ответ на вопрос 24. Да, окислительная регенерация возможна. Каталитические свойства восстанавливаются после регенерации.

Ответ на вопрос 25. Да, SAPO-34 и SAPO-41 тоже имеют одномерную канальную пористую структуру, но в данном случае, при их кристаллизации используют большое количество дорогостоящего и токсичного темплата, поэтому процесс их кристаллизации дороже. Например, для синтеза SAPO-41 необходимо в 4 раза больше темплата.

Ответ на вопрос 26. Получаемые образцы обладают высокой фазовой чистотой, степень кристалличности выше 90 %. В литературе указывается теоретический объем при степени кристалличности 100 %.

Ответ на вопрос 27. Да, реакцию парофазной изомеризации циклогексаноноксима осуществляют в проточном режиме. Исследование каталитических свойств проводили на порошках.

Ответ на вопрос 28. Их различают по размеру пор. Образцы, размеры пор которых менее 2 нм, относятся к микропористым материалам. Если размер пор варьируется в диапазоне от 2 до 50 нм, то такие образцы – мезопористые.

Ответ на вопрос 29. Основное применение исследуемых нами материалов – это гидроизомеризация парафинов, но для проведения этой реакции требуется дополнительная модификация – нанесение металла. В случае изомеризации циклогексаноноксима такой модификации не требуется, поэтому для оценки каталитических свойств решили выбрать эту реакцию.

Ответ на вопрос 30. Промышленный катализатор процесса парофазной изомеризации циклогексаноноксима в капролактаме не удалось найти, так как в России он не производится.

Диссертационная работа «Управление кислотными и каталитическими свойствами молекулярного сита SAPO-11 изменением характеристик реакционных гелей и промежуточных фаз» полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 18 февраля 2026 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение задачи по формированию научно обоснованных представлений о закономерностях кристаллизации молекулярного сита SAPO-11 с иерархической пористой структурой, позволяющих целенаправленно регулировать его физико-химические и каталитические характеристики, присудить Файзуллину Айдару Вильдановичу учёную степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.14. Кинетика и катализ), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 16, против – нет, воздержавшихся – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор



 / Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, доцент

 / Травкина Ольга Сергеевна

18.02.2026