

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Забилова Артура Радиковича** «Синтез наноразмерных молекулярных сит SAPO-11 и их применение в гидроизомеризации высших n-парафинов C_{16+} », представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ

Диссертационная работа Забилова Артура Радиковича посвящена решению важной научно-практической задачи, связанной с разработкой способов получения наноразмерных молекулярных сит SAPO-11 и созданием на их основе эффективных бифункциональных катализаторов гидроизомеризации n-парафинов C_{16+} , направленных на получение низкокзастывающих дизельных топлив. Выбранное направление исследований представляется весьма востребованным как с точки зрения развития фундаментальных основ гетерогенного катализа, так и применительно к совершенствованию технологий нефтепереработки.

Актуальность диссертационной работы определяется прежде всего возрастающими требованиями к эксплуатационным характеристикам дизельных топлив, предназначенных для использования в условиях низких температур, в том числе в регионах с суровым зимним и арктическим климатом. Одной из основных причин ухудшения низкотемпературных свойств дизельных топлив является наличие высокомолекулярных n-парафинов, кристаллизация которых приводит к повышению температуры помутнения и предельной температуры фильтруемости, а также к ухудшению прокачиваемости топлива. Перспективным способом решения данной проблемы является каталитическая изодепарафинизация, позволяющая осуществлять селективное превращение n-алканов в разветвленные изопарафины при сохранении приемлемых значений цетанового числа. В этом отношении применение бифункциональных катализаторов на основе молекулярных сит SAPO-11 представляет значительный интерес благодаря сочетанию их структурных и кислотных характеристик, благоприятных для селективной изомеризации длинноцепочечных парафинов. Вместе с тем наличие протяжённых одномерных каналов в структуре SAPO-11 может приводить к существенным диффузионным ограничениям для крупных молекул и способствовать вторичным превращениям образующихся изомеров, в том числе крекингу. Таким образом, уменьшение размеров кристаллов и формирование иерархической пористой структуры являются одним из ключевых направлений совершенствования таких каталитических систем. Стоит, при этом, отметить, что большое количество существующих методов структурной модификации молекулярных сит SAPO-11 характеризуется необходимостью применения дорогостоящих и экологически небезопасных органических модификаторов роста кристаллов, а также сложностью синтетических процедур. В связи с вышесказанным, сформулированные в диссертации цель и задачи соответствуют современным тенденциям развития катализа и направлены на решение конкретной проблемы нефтехимии, имеющей существенное практическое значение.

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей формирования структуры молекулярного сита SAPO-11 в зависимости от параметров его синтеза, прежде всего природы, дисперсности и используемого количества источника кремния. Так, было показано, что применение высокодисперсного диоксида кремния с размером частиц порядка нескольких нанометров оказывает принципиальное влияние на

процесс кристаллизации SAPO-11, что сопровождается ростом концентрации кислотных центров и более равномерному распределению атомов кремния в кристаллическом каркасе, а также создает условия для получения наноразмерных материалов. В частности, было установлено, что использование золя SiO_2 со средним размером частиц около 4 нм в оптимизированных условиях синтеза приводит к формированию целевого материала, имеющего морфологию 2D-пластин толщиной порядка 10-20 нм. Такой результат имеет принципиальное значение с точки зрения управления диффузионными ограничениями в пористых каталитических материалах. Уменьшение диффузионного пути реагирующих молекул в сочетании с развитой вторичной пористостью создает предпосылки для повышения доступности активных центров и увеличения селективности превращения тяжелых n-парафинов в изопарафины. При исследовании каталитических свойств полученных материалов автором показано, что использование наноразмерного и иерархического молекулярного сита SAPO-11 в составе платиносодержащих бифункциональных катализаторов позволяет существенно повысить выход целевых изопарафиновых продуктов. В модельной реакции гидроизомеризации n-гексадекана продемонстрирован высокий выход изомеров C_{16} , достигающий 89 масс.% для наиболее эффективного материала.

Теоретическая значимость диссертации состоит в расширении представлений о закономерностях формирования структуры SAPO-11 и влиянии условий синтеза на его физико-химические и каталитические свойства. Полученные автором данные позволяют связать дисперсность исходного источника кремния с кинетикой кристаллизации, характером внедрения атомов кремния в алюмофосфатный каркас и, как следствие, формированием конечной морфологии молекулярного сита. Выявленные закономерности могут быть использованы не только при синтезе SAPO-11, но и в дальнейшем развитии подходов к направленному формированию молекулярных сит с требуемой морфологией и заданными характеристиками.

Практическая значимость работы определяется разработкой простого и удобного подхода к получению наноразмерных молекулярных сит SAPO-11 без использования поверхностно-активных веществ и специальных модификаторов роста. Полученные материалы обладают развитой вторичной пористостью и уменьшенной длиной диффузионного пути, что положительно отражается на их каталитических свойствах. Значимым практическим результатом также является успешное испытание разработанного платиносодержащего катализатора на основе SAPO-11 на промышленном сырье, представляющем собой гидроочищенную дизельную фракцию. Так, был продемонстрирован высокий выход продукта, составляющий около 98 масс.%, при достижении требуемых эксплуатационных характеристик получаемого топлива, а именно: низких значений температуры помутнения (-42°C), предельной температуры фильтруемости (-50°C) и температуры застывания (-63°C).

Достоверность полученных данных и обоснованность сделанных выводов не вызывают сомнений. Научная методология исследования базировалась на обширном материале, опубликованном в рецензируемых научных изданиях, а само исследование было выполнено с применением широкого комплекса современных физико-химических методов исследования, позволяющих характеризовать фазовый состав, морфологию, текстурные характеристики, элементный состав, строение каркаса, кислотные свойства получаемых молекулярных сит, а также дисперсность нанесенной платины. Сочетание методов порошковой рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, низкотемпературной

адсорбции азота, ЯМР-спектроскопии, РФЭС, температурно-программируемой десорбции аммиака, ИК-спектроскопии с молекулами-зондами и методов исследования дисперсности нанесённого металла обеспечивает комплексный характер проведенного исследования.

Структура диссертации является традиционной и включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, заключение, выводы, список сокращений и список использованной литературы. Диссертация изложена на 180 страницах машинописного текста и содержит 60 рисунков, а также 34 таблицы. Библиография насчитывает 144 наименования.

Во **введении** автором обоснована актуальность выбранного направления, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации работы и личном вкладе автора. Представленная во введении постановка задачи является логичной и последовательно подводит к необходимости разработки новых способов получения наноразмерного молекулярного сита SAPO-11 и создания на его основе эффективных бифункциональных катализаторов изодепарафинизации.

В **литературном обзоре** рассмотрены базовые представления о молекулярных ситах SAPO-11, особенностях их строения и кислотных свойств, способах синтеза и подходах к регулированию размеров и морфологии кристаллов. Значительное внимание уделено применению материалов данного типа в процессах гидроизомеризации *n*-парафинов. Анализ опубликованных данных позволяет автору обосновать существующие ограничения направленного синтеза молекулярных сит SAPO-11 с заданной концентрацией и доступностью кислотных центров, а также со специфической морфологией и определённым характеристическим размером частиц.

Экспериментальная часть диссертационной работы содержит исчерпывающие сведения об использованных материалах и экспериментальных методах, обеспечивающие возможность объективной оценки достоверности полученных результатов и воспроизводимости выполненных исследований. Приведённое описание экспериментальных процедур является достаточным для последующего использования разработанных подходов в рамках дальнейших научных исследований. В работе подробно представлены методики синтеза молекулярных сит SAPO-11 при различных условиях, включая основные параметры проведения синтеза, а также методика и условия выполнения каталитических экспериментов. Приведены необходимые сведения о параметрах проведения физико-химических исследований, использованных для установления структуры синтезированных кристаллических материалов.

В последующих разделах диссертационной работы, посвящённых **обсуждению полученных результатов**, подробно представлены и проанализированы экспериментальные данные, полученные при оптимизации условий синтеза молекулярных сит SAPO-11, проведении каталитических испытаний на модельном соединении – гексадекане, а также исследовании процесса изодепарафинизации промышленной дизельной фракции. Описание результатов исследования влияния параметров синтеза, включая природу и дисперсность источника кремния, состав реакционного геля и тип используемых добавок, на формирование структурных и морфологических характеристик SAPO-11 сопровождается всесторонним критическим анализом данных, полученных с использованием комплекса физико-химических методов исследования. Интерпретация полученных результатов проводится как с точки зрения установления закономерностей и механизмов формирования

целевой структуры SAPO-11, так и с позиций оценки возможности целенаправленного управления его структурными и, как следствие, каталитическими свойствами. Представленные каталитические исследования не ограничиваются определением активности и селективности отдельных типов катализаторов, а позволяют провести комплексную оценку каталитического потенциала всего ряда синтезированных материалов в реакции гидроизомеризации *n*-парафинов. Такой подход обеспечивает возможность выявления взаимосвязи между характеристиками полученных материалов и их каталитическими свойствами, а также определения наиболее перспективных образцов для дальнейшего применения. Результаты проведенного исследования изодепарафинизации промышленной дизельной фракции наглядно демонстрируют практическую значимость и перспективность синтезированных материалов для решения прикладных задач нефтепереработки.

В **заключении** обобщены основные результаты исследования, соответствующие поставленным цели и задачам. **Выводы** отражают наиболее существенные закономерности, установленные в работе, и подтверждают достижение заявленных научных и практических результатов.

Следует отметить, что диссертационная работа в целом производит положительное впечатление. Вместе с тем, при ознакомлении с работой возникают следующие **вопросы и замечания**.

1) В работе накоплен значительный объем экспериментальных данных, позволяющих проследить взаимосвязь между условиями синтеза молекулярного сита SAPO-11, особенностями его строения и каталитическими свойствами Pt/SAPO-11. При этом, поскольку сравнительный анализ образцов проводится преимущественно в рамках отдельных серий экспериментов, возникает вопрос о том, насколько можно оценить относительный вклад различных параметров синтеза в формирование конечных свойств материала (иными словами, их вес). Не ставя под сомнение сделанные автором выводы о взаимосвязи «структура–свойство» в отдельных наборах данных, хотелось бы спросить, не рассматривалась ли возможность использовать весь полученный массив целиком, например, с привлечением различных дескрипторов (кислотность, текстурные характеристики, размеры частиц, каталитическая активность, состав), для построения численных корреляций «структура–свойство»? Это представляется особенно интересным в связи с тем, что во всех случаях формируется один и тот же структурный тип SAPO-11, но при варьировании условий синтеза удается получать материалы с различающимися свойствами. Возможно ли было бы на этой основе не только объяснять наблюдаемые закономерности, но и прогнозировать свойства материала в зависимости от условий его получения?

2) Известно, что благодаря развитой пористой структуре цеолиты и цеолитоподобные материалы могут выступать перспективными носителями для формирования высокодисперсных металлсодержащих катализаторов, в том числе и катализаторов, содержащих одноатомные металлические центры (single-atom catalysts, SACs). В представленной работе при характеристике полученных материалов основное внимание уделено частицам платины размером в несколько нанометров. Можно ли, опираясь на использованные методы характеристики, исключить наличие на Pt/SAPO-11 отдельных атомарных или кластерных платиновых центров, которые могут оставаться невыявленными при исследовании? Если допустить возможность их образования, насколько существенным, по мнению автора, может быть их вклад в наблюдаемую каталитическую активность?

3) В отдельных случаях при обсуждении характеристик синтезированных катализаторов было бы полезно более подробно рассмотреть критерии выбора оптимального

катализатора с учётом разнонаправленного характера зависимостей активности и селективности от структуры и способа его приготовления. Так, при сравнении свойств катализаторов на основе SAPO-11, полученных при различных соотношениях алюминия и кремния, автор справедливо отмечает, что катализатор Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.3 позволяет получить продукты *изо*-C₁₆ с максимальным выходом. При этом в области низких температур данный катализатор демонстрирует выраженное преимущество по активности, что согласуется с высказанными предположениями, основанными на анализе структуры SAPO-11. Вместе с тем в широком диапазоне температур для этого катализатора наблюдается сравнительно низкая селективность, что, по-видимому, обусловило выбор Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.1 для дальнейших исследований в процессе изодепарафинизации дизельного топлива, несмотря на менее благоприятные, с точки зрения обсуждаемых в работе структурных характеристик, свойства данного образца.

4) Одним из ключевых методов характеристики структуры SAPO-11, на основании которого в диссертации делаются выводы об ориентации каналов в объёме кристаллов различной морфологии, является анализ картин электронной дифракции. При этом в тексте диссертации упоминаются как данные дифракции электронов из выбранной области (SAED), так и результаты анализа изображений ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР) с использованием преобразования Фурье. В ряде случаев при обсуждении результатов не вполне очевидно, какую информацию при установлении ориентации каналов даёт каждый из этих методов. Например, при обсуждении рисунка 3.39 отмечается, что «для определения ориентации каналов в синтезированных кристаллах использовалась дифракция электронов на выбранной области (SAED) в сочетании с анализом изображений ПЭМ ВР», однако дальнейшее обсуждение преимущественно основано на данных ПЭМ высокого разрешения. Хотелось бы уточнить, какую роль играют, и какую взаимодополняющую информацию в данном случае дают методы SAED и Фурье-анализа изображений ПЭМ ВР? Возможно ли дополнительно подтвердить сделанные выводы с помощью темнопольной ПЭМ, которая позволила бы оценить распространённость выявленной ориентации каналов не локально, а среди группы морфологически сходных частиц?

5) Текст диссертационной работы в целом производит хорошее впечатление, отличается последовательностью изложения и содержательной проработанностью материала. Вместе с тем встречаются отдельные недочёты в оформлении, а также опечатки и небольшие редакционные ошибки, не влияющие на содержание и основные выводы работы. Страница 119: в тексте упоминаются спектры ЯМР на рисунке 3.30, но данная информация на рисунке отсутствует. Страница 129: на рисунке неверно подписаны линии кремния и алюминия. Опечатки: «Брентедовских» (стр. 17), «монометилзамещенные алканы» (стр. 46), «0.9 дистиллированной воды» (стр. 49), «сведения» (стр. 59), «кристаллизации» (стр. 157).

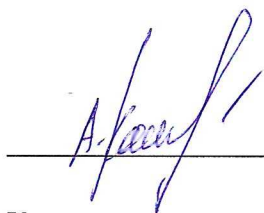
Следует подчеркнуть, что высказанные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не затрагивают основных результатов и выводов диссертации. Все положения, выносимые автором на защиту, имеют достаточное экспериментальное и теоретическое обоснование и подтверждаются совокупностью представленных в диссертационной работе результатов. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Все указанные журналы относятся к первому квартилю (Q1) по данным SCImago. Результаты прошли апробацию на международных и российских научных конференциях.

В целом, диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), а её автор Забиров Артур Радикович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент

Кашин Алексей Сергеевич,

доктор химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ, ведущий научный сотрудник Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)



/Кашин А.С./

«16» сентября 2026 г.

Контактные данные:

тел.: 8 (903) 163-83-42; e-mail: a.kashin@ioc.ac.ru

Место работы:

Наименование организации:

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Почтовый адрес организации: 119991, Российская Федерация,
г. Москва, Ленинский проспект, 47.

тел.: 8 (499) 137-29-44; e-mail: secretary@ioc.ac.ru

Подпись в.н.с., д.х.н. Кашина А.С. заверяю

Врио учёного секретаря
ИОХ РАН, к.х.н.



Мелехина Валерия Григорьевна