

Председателю диссертационного совета

24.1.218.02 при УФИЦ РАН

д-ру хим. наук, проф. Хурсану С.Л.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.218.02
по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

от «19» августа 2025 года по ознакомлению с диссертационной работой

Гариевой Гульназ Фаниловны, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Халилов Леонард Мухибович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, доц. Григорьева Нелля Геннадьевна

д-р хим. наук, доц. Гуськов Владимир Юрьевич

Комиссия диссертационного совета 24.1.218.02, ознакомившись с диссертационной работой начальника научно-исследовательского центра ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» Гариевой Гульназ Фаниловны на тему «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, пришла к следующему заключению:

1. Актуальность темы

Основными областями применения синтетических цеолитов являются ионный обмен, адсорбция и катализ. Промышленные процессы адсорбционного разделения газовых смесей, в том числе и воздуха, базируются на использовании микропористых адсорбентов на основе синтетических цеолитов A, X и LSX с атомным отношением Si/Al = 1,0-1,5, которые характеризуются максимально возможной концентрацией катионов и обладают высокой адсорбционной и ионообменной способностью.

Эффективность применения цеолитов А, Х и LSH в адсорбционных процессах осушки и очистки газовых сред от H_2S , RSH , CO_2 и др., а также разделении смесей различных компонентов зависит от фазовой чистоты, степени кристалличности, характеристик пористой структуры, катионного состава и размера кристаллов. В этой связи можно отметить, что преимуществом цеолита LSH перед цеолитами А и Х является сочетание характерной для цеолита Х открытой пористой структуры и максимального количества обменных катионов, присущее цеолиту А.

В настоящее время основной областью применения адсорбентов на основе цеолита LSH является производство кислорода разделением воздуха по технологии короткоцикловой безнагревной адсорбции, для которой до настоящего времени адсорбенты в Россию импортируются. Ещё одной областью применения адсорбентов на основе цеолита LSH могут стать процессы декарбонизации некоторых газовых сред (подготовка воздуха к низкотемпературному разделению, очистка этилена перед его переработкой в полиэтилен, подготовка биогаза к использованию в качестве топлива, концентрирование CO_2 в содовом производстве и т.п.).

В литературе подробно описаны различные варианты синтеза порошкообразного цеолита LSH высокой фазовой чистоты и степени кристалличности. В то же время отсутствуют систематические исследования влияния условий синтеза на дисперсность кристаллов цеолита LSH, которая оказывает большое влияние на эффективность его использования в адсорбции.

Необходимо отметить, что цеолит LSH синтезируют в NaK-форме, а применяют в других обменных формах. Из анализа литературы, посвященной приготовлению различных катионообменных форм цеолита LSH и изучению их характеристик, следует, что основное внимание исследователи уделяют Li-форме, так как из-за небольшого размера катионов Li^+ для них характерна максимальная поляризующая способность, которая важна при адсорбции таких слабо адсорбирующихся молекул, как молекулы N_2 , O_2 и N_2O . Существенно меньше информации о более доступных K-, Ca-, Mg- и Zn-формах.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад Гариевой Г.Ф. состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении научных экспериментов, интерпретации полученных результатов; подготовке материалов к публикации в научных журналах; представлении результатов работы на конференциях.

3. Достоверность результатов проведенных исследований

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и

согласованностью с известными экспериментальными и теоретическими данными. Кроме того, достоверность результатов обеспечена применением современных физико-химических методов анализа для определения характеристик адсорбентов (рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, сканирующая электронная микроскопия, лазерная дифракция, а также статические и динамические методики исследования адсорбционных свойств полученных материалов).

4. Научная новизна и практическая значимость

Установлено, что при кристаллизации геля следующего состава: $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120-130)\text{H}_2\text{O}$, подвергнутого старению в интервале температур от 20 до 30 °С в течение не менее 48 часов, формируются кристаллы цеолита NaK-LSX высокой фазовой чистоты, средний размер которых составляет не более 1,9-2,0 мкм. В то же время при снижении температуры старения геля до 15 °С в составе продукта появляется фаза цеолита А, содержание которой достигает 20 %.

Обнаружено, что при объемном заполнении парами воды и бензола пор цеолита LSX в NaK-, Li-, Na-, K-, Ca-, Mg- и Zn-формах природа и содержание катионов мало влияют на количество адсорбированных паров воды, бензола и углекислого газа, так как основной вклад в адсорбцию вносит не химическое взаимодействие с активными центрами, а конденсация паров в микропорах (капиллярная конденсация).

Показано, что при адсорбции CO_2 из воздуха (концентрация CO_2 равна 0.03-0.04%об.) различными катионообменными формами цеолитов LSX при 25 °С наблюдаются малые степени заполнения внутрикристаллического пространства цеолитов, при которых проявляется специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами. Поэтому катионообменные формы цеолита LSX адсорбируют CO_2 в 1,3-1,4 раза больше (22.0–29.0 мг/г в зависимости от природы катиона, максимальное значение у Li-формы), чем аналогичные формы цеолита X, содержащие меньшее количество катионов.

Разработаны перспективные для практической реализации способы синтеза NaK-, Li-, Na-, K-, Ca-, Mg- и Zn-форм высокодисперсного (средний размер составляет не более 1,9-2.0 мкм) цеолита LSX со степенью кристалличности, близкой к 100 %. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании новых цеолитсодержащих адсорбентов, характеризующихся высокой эффективностью в адсорбционной очистке воздуха от CO_2 , разделении N_2 и O_2 методом короткоциклового безнагревной адсорбции.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные научные результаты диссертации изложены в 8 статьях в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 5 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus.

Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней, выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы:

1. Адсорбция основных компонентов воздуха N_2 и O_2 на катионообменных формах цеолита LSX / И.Н. Павлова, **Г.Ф. Гариева**, Б.И. Кутепов, А.А. Фомкин, И.Е. Меньщиков. – DOI: 10.31857/S0044185622020139 // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 170–175.
2. Activity of Various Cation-Exchange Forms of LSX and X Zeolites in CO_2 Adsorption / I. N. Pavlova, O. S. Travkina, **G. F. Garieva**, B. I. Kutepov. – DOI: 10.1134/S0965544121080065 // Petroleum Chemistry. – 2021. – V. 61, № 8. – P. 925–931.
3. Pavlova, I. N. The influence of hydrogel aging conditions on the crystal size and morphology of LSX zeolite in the NaK-form / I.N. Pavlova, O.S. Travkina, **G.F. Garieva**. – DOI: 10.1134/S0965544120080101 // Petroleum Chemistry. – 2020. – V. 60, № 8. – P. 903–908.
4. Синтез и физико-химические свойства NaK-, K-, Na- и Li- форм цеолита LSX / И.Н. Павлова, О.С. Травкина, **Г.Ф. Гариева**, Б.И. Кутепов, А.Д. Бадикова // Химическая технология. – 2015. – № 11. – С. 648–656.
5. Синтез и исследование термической стабильности NaK-, K-, Na- и Li-форм цеолита LSX / И.Н. Павлова, **Г.Ф. Гариева**, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов, А.А. Фомкин, А.В. Школин. – DOI: 10.7868/S0044185615050198 // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51, №5. – С. 471–476.

6. Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа соответствует отрасли науки «Химические науки» и паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия: п. 3 – «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 7 – «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

7. Ценность научных работ соискателя

Полученные в диссертационной работе новые результаты соответствуют фундаментальным направлениям развития цеолитного синтеза и адсорбции. Получены новые сведения о процессе кристаллизации цеолита LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100 %, об условиях синтеза его различных катионообменных форм и кинетике адсорбции последними молекул CO₂, N₂ и O₂. Разработаны перспективные для практической реализации способы синтеза NaK-, Li-, Na-, K-, Ca-, Mg- и Zn-форм высокодисперсного (средний размер составляет не более 1,9-2,0 мкм) цеолита LSX со степенью кристалличности, близкой к 100 %.

8. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, установленных **пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней**. Итоговая оценка оригинальности по системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 82,34 %, что включает самоцитирование (40,29 %) (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация Гариевой Гульназ Фаниловны на тему «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования. Текст диссертации, представленный в диссертационный совет 24.1.2018.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации (www.ufaras.ru). Диссертация Гариевой Гульназ Фаниловны на тему «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX» может быть принята

диссертационным советом 24.1.218.02 к защите по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:

Алехину Марину Борисовну – доктора химических наук, профессора, профессора кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева); 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9; тел.: +7 (499) 978-86-60; сайт: <https://www.muctr.ru/>; e-mail: mbalekhina@yandex.ru; и.о. ректора ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева: д-р хим. наук Румянцев Евгений Владимирович.

Аллаярову Дарью Александровну – кандидата химических наук, доцента, доцента кафедры аналитической химии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (ФГБОУ ВО УУНиТ); 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; тел.: +7 (347) 272-63-70; сайт: <https://uust.ru/>; e-mail: suhareva470@mail.ru; ректор ФГБОУ ВО УУНиТ: д-р хим. наук, проф. Захаров Вадим Петрович.

Рекомендовать ведущую организацию:

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ); 188300, Россия Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1; тел.: +7 (81371) 46025; +7 (81371) 36025; сайт: www.pnpi.nrcki.ru; e-mail: dir@pnpi.nrcki.ru; директор НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ: канд. хим. наук Ретивов Василий Михайлович.

Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Халилов Леонард Мухибович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, доц. Григорьева Нелля Геннадьевна

д-р хим. наук, доц. Гуськов Владимир Юрьевич

«19» августа 2025 г.

Заключение

о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы

по диссертации Гариевой Гульназ Фаниловны, выполненной на тему: «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Экспертная комиссия в составе

председателя комиссии – д-р хим. наук, проф. Халилова Леонарда Мухибовича,

членов комиссии – д-р хим. наук, доц. Григорьевой Нелли Геннадьевны,

д-р хим. наук, доц. Гуськова Владимира Юрьевича

рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

1. Полный текст диссертации в электронном виде.
2. Распечатка текста диссертации.
3. Автоматический отчет системы «Антиплагиат» о выявленных текстовых совпадениях с указанием ссылок на источники совпадающих фрагментов.

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат (www.antiplagiat.ru) выявил 17,66 % текстовых совпадений. Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них. Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений 17,66 % допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Гариевой Гульназ Фаниловны, выполненная на тему: «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX» и представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия может считаться полностью оригинальной работой.

Приложение: Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм

