

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель Федерального
государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского
центра Российской академии наук,
доктор биологических наук
Мартыненко В.Б.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

Диссертация «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX» выполнена в научно-исследовательском центре ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» и лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН).

В 2007 году Гариева Гульназ Фаниловна окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимская государственная академия экономики и сервиса» по специальности «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» с присвоением квалификации «Инженер-эколог», после чего поступила на работу в ООО «Стерлитамакский завод катализаторов».

В период подготовки диссертации с 2014 по 2024 гг. Гариева Гульназ Фаниловна работала в ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» в должности начальника научно-исследовательского центра.

С 01 ноября 2023 г. по 31 октября 2024 г. Гариева Гульназ Фаниловна была прикреплена для подготовки диссертации на соискание ученой степени кандидата наук без освоения программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре к Федеральному государственному бюджетному научному учреждению Уфимскому федеральному исследовательскому центру Российской академии наук (УФИЦ РАН) по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (справка об обучении № 45/652.3 от 21 марта 2025 г.).

Справка № 97 о сдаче кандидатских экзаменов по дисциплинам: история и философия науки (химические науки) («отлично», 08 мая 2010 г.), иностранный язык (английский язык) («отлично», 25 мая 2010 г.), выдана 08 июля 2010 года Федеральным агентством по образованию Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Стерлитамакская государственная педагогическая академия им. Зайнаб Биитовой».

Справка № 46/652.3 о сдаче кандидатского экзамена по специальности 1.4.4. Физическая химия («отлично», 21 июня 2023 г.) выдана 21 марта 2025 года Федеральным государственным бюджетным научным учреждением Уфимским федеральным исследовательским центром Российской академии наук (УФИЦ РАН).

Научный руководитель – доктор химических наук (1.4.14. Кинетика и катализ), доцент Травкина Ольга Сергеевна, старший научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН. Тема диссертации утверждена Приказом УФИЦ РАН № 696 (1252) от 04 декабря 2023 г. на основании выписки из протокола заседания Ученого совета ИНК УФИЦ РАН от 30 ноября 2023 г. № 9.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Гариевой Гульназ Фаниловны является цельной, самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, и отвечает критериям пп. 9-11, 13, 14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Основные научные результаты, полученные соискателем

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие результаты:

- Разработан перспективный для практической реализации способ синтеза высокодисперсного (средний размер 1,9-2,0 мкм) цеолита NaKLSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности 98-100%. Подобраны оптимальные условия синтеза.
- Установлено, что для приготовления Li-, Na-, K-, Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита LSX с максимальным содержанием указанных катионов необходимо не менее трёх обменных обработок в водных растворах соответствующих хлоридов. При этом сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая чистота.
- Обнаружено, что указанные обменные формы цеолита LSX за исключением Li-формы устойчивы до 700°C, выше наблюдается аморфизация их кристаллической решетки, которая приводит к уменьшению предельного адсорбционного объема.
- Установлено, что при объемном заполнении внутрикристаллического пространства цеолита LSX парами воды и бензола замена смеси катионов

Na^+ и K^+ на катионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} не оказывает существенного влияния на количество адсорбированных паров.

- При адсорбции CO_2 из воздуха (концентрация $\text{CO}_2 \sim 0,03\text{-}0,04\%$ об.) наблюдаются малые степени заполнения внутрикристаллического пространства цеолита LSX и поляризующая способность катионов оказывает влияние на значения A_{CO_2} , которые уменьшаются в следующем ряду ионообменных форм: Li-форма $\rightarrow$ Na-форма $\rightarrow$ Ca-форма $\rightarrow$ K-форма $\rightarrow$ Mg-форма $\rightarrow$ Zn-форма.
- Из сравнения изотерм адсорбции азота и кислорода на синтезированных катионообменных формах LSX следует, что наиболее эффективным образцом по комплексу показателей является цеолит LSX в Li – форме со степенью обмена, равной 0,83. Однако в условиях повышенных давлений, более эффективным может быть цеолит LSX в Ca-форме со степенью обмена, равной 0,84.

Личный вклад Гариевой Г.Ф. состоит в выполнении всего объема экспериментальных исследований, обработке и обсуждении экспериментальных результатов, подготовке данных для научных публикаций, апробации результатов и написании работы.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы и основана на значительном объеме экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (РФА, СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота) и статистической обработке полученных результатов.

Научная новизна полученных результатов

В работе **впервые** получены следующие результаты:

- 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°C 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°C в составе продукта появляется фаза цеолита A, 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.
- Показано, что при адсорбции CO_2 из воздуха (концентрация CO_2 в равна 0,03-0,04%об.) различными катионообменными формами цеолитов LSX при 25°C 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.

Практическая значимость результатов

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 кинетики адсорбции последними молекул CO_2 , N_2 и O_2 . 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 CO₂, разделении N₂ и O₂ методом короткоциклового безнагревной адсорбции.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

По материалам работы опубликовано 8 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 4 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, тезисы 12 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Гариева, Г. Ф. Исследование термической стабильности NaK- и Na-форм цеолита LSX / Г. Ф. Гариева, И. Н. Павлова, О. С. Травкина, И. Е. Алехина // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19. – №1. – С. 40 – 44.
2. Павлова, И. Н. 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. 767– 772.
3. Павлова, И. Н. 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– 657.
4. Павлова, И. Н. Исследование термической стабильности Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита типа LSX / И. Н. Павлова, Б. И. Кутепов, Г. Ф. Гариева, И. Е. Алехина, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмерилов // Вестник Башкирского университета. – 2016. – Т. 21. – №4. – С. 918– 921.

5. 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, and G. F. Garieva DOI: 10.1134/S0965544120080101// Petroleum Chemistry. – 2020. – Т. 60. – № 8. – С. 903– 908.

6. Pavlova, I. N. Activity of Various Cation-Exchange Forms of LSX and X Zeolites in CO₂ Adsorption / I. N. Pavlova, O. S. Travkina, G. F. Garieva, and B. I. Kutepov. DOI: 10.1134/S0965544121080065 // Petroleum Chemistry. – 2021. - Т. 61. - №. 8. -С. 925–931.

7. Ишкильдина, А. Х. Влияние замены катионов Na⁺ на Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ на адсорбционные характеристики цеолита LSX / А. Х. Ишкильдина, И. Н. Павлова, Г. Ф. Гариева, К. Р. Гарифуллина, Э. И. Тукаева, И. Е. Алехина. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.15 // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – № 2. – С. 360 – 365.

8. Pavlova, I. N. Adsorption of the Main Components of Air N₂ and O₂ on Cation-Exchange Forms of LSX Zeolite / I. N. Pavlova, G. F. Garieva, B. I. Kutepov, A. A. Fomkin, I. E. Menshchikov DOI: 10.1134/S2070205122020137// Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. – V. 58. – № 2. – P. 269–274.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа Гариевой Гульназ Фаниловны соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия:

п. 3 – «...установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»,

п. 7 – «...растворение и кристаллизация»,

п. 12 – «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Диссертация «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX» Гариевой Гульназ Фаниловны рекомендуется к представлению к защите на соискание ученой

степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

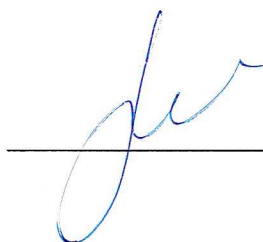
Присутствовало на заседании 57 человек. Результаты голосования: «за» – 57 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 8 от 03 октября 2024 г.

Председатель объединенного научного
семинара ИНК УФИЦ РАН, д.х.н.



Парфенова Л.В.

Секретарь объединенного научного
семинара ИНК УФИЦ РАН, к.ф.-м.н.



Тухбатуллин А.А.

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор

ООО «Стерлитамакский завод катализаторов»



Федяйнов М.В.

» марта 20 25 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ООО «Стерлитамакский завод катализаторов»

Диссертация «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX» выполнена в научно-исследовательском центре ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» и лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

В 2007 г. соискатель Гариева Гульназ Фаниловна окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимская государственная академия экономики и сервиса» с присвоением квалификации «Инженер - эколог» по специальности «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

В 2023 г. в соответствии с Положением о порядке прикрепления к Федеральному государственному бюджетному научному учреждению Уфимскому федеральному исследовательскому центру Российской академии наук (УФИЦ РАН) лиц для подготовки диссертации на соискание ученой степени кандидата наук без освоения программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре, утвержденным приказом УФИЦ РАН от 12.10.2023 г. № 628(1252), Гариева Г.Ф. была прикреплена для подготовки диссертации на соискание ученой степени кандидата наук без

освоения программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре к УФИЦ РАН по научной специальности 1.4.4. Физическая химия срок на 1 год (Приказ № 656(1252) от 26.10.2023 г.).

Сдача кандидатских экзаменов по дисциплинам: история и философия науки (химические науки), иностранный язык (английский язык) подтверждается **удостоверением № 97**, выданным 08 июля 2010 года Государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Стерлитамакская государственная педагогическая академия им. Зайнаб Бишевой».

Сдача кандидатского экзамена по специальности 1.4.4. Физическая химия подтверждается **справкой № 46/652.3**, выданной 21 марта 2025 года Федеральным государственным бюджетным научным учреждением Уфимским федеральным исследовательским центром Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химический наук, доцент Травкина Ольга Сергеевна, работает старшим научным сотрудником в лаборатории приготовления катализаторов обособленного структурного подразделения УФИЦ РАН Институте нефтехимии и катализа.

По результатам рассматриваемой диссертации «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX» принято следующее заключение:

1. Актуальность работы

Эффективность применения цеолитов А, X и LSX в адсорбционных процессах осушки и очистки газовых сред от H_2S , RSH , CO_2 и др., а также разделении смесей различных компонентов зависит от их фазовой чистоты, степени кристалличности, характеристик пористой структуры, катионного состава и размера кристаллов. Преимущество цеолита LSX перед цеолитами А и X заключается в том, что в нем сочетаются характерная для цеолита X открытая пористая структура и максимальное количество обменных катионов, присущее цеолиту А.

В настоящее время основной областью применения адсорбентов на основе цеолита LSX является производство кислорода разделением воздуха по технологии короткоцикловой безнагревной адсорбции, для которой до настоящего времени адсорбенты импортируются.

Ещё одной областью применения адсорбентов на основе цеолита LSX 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 LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности. В то же время отсутствуют систематические исследования влияния условий синтеза на дисперсность кристаллов цеолита LSX, которая оказывает большое влияние на эффективность его использования в адсорбции.

Из анализа литературы, посвященной приготовлению различных катионообменных форм цеолита LSX 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 N_2 , O_2 и N_2O . Существенно меньше информации о других более доступных катионообменных формах.

2. Научная новизна и практическая значимость

В ходе выполнения диссертационной работы 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 кинетики адсорбции последними молекул CO_2 , N_2 и O_2 . 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%.

Установлено, что при кристаллизации геля следующего состава: $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \times (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \times (120-130)\text{H}_2\text{O}$, подвергнутого старению в интервале температур от 20 до 30°C 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°C в составе продукта появляется фаза цеолита A, 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.

Показано, что при адсорбции CO₂ из воздуха (концентрация CO₂ в равна 0.03-0.04%об.) различными катионообменными формами цеолитов LSX при 25°C наблюдаются малые степени заполнения внутрикристаллического пространства цеолитов, при которых проявляется специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами. Поэтому катионообменные формы цеолита LSX адсорбируют CO₂ 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.

Полученные в ходе выполнения работы результаты могут быть использованы при создании новых цеолитсодержащих адсорбентов, характеризующихся высокой эффективностью в адсорбционной очистке воздуха от CO₂, разделении N₂ и O₂ методом короткоциклового безнагревной адсорбции.

3. Личное участие автора в получении научных результатов

Постановка цели и задач работы, обсуждение результатов, подготовка материалов для публикаций и написание работы выполнены совместно с руководителем.

Автором работы:

- освоены методы синтеза цеолита LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100%, и его различных катионообменных форм;
- проведены исследования физико-химических свойств полученных образцов цеолитов с применением современных методов анализа;
- обработаны и обобщены полученные в ходе выполнения работы экспериментальные результаты.

4. Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы и основана на значительном объеме экспериментальных данных, полученных с применением современного испытательного и аналитического оборудования, и статистической обработке полученных результатов.

5. Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно: пункту 3 - «...установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», пункту 7 - «...растворение и кристаллизация», пункту 12 – «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

6. Публикации, отражающие основное содержание диссертации

По теме диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 5 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также 12 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня.

Диссертационная работа является цельной, законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, по актуальности, научной новизне, практической значимости и объему полученных данных соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX» Гариевой Гульназ Фаниловны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на заседании научного семинара научно-исследовательского центра ООО «Стерлитамакский завод катализаторов». Присутствовали на заседании 19 человек. Результаты голосования: «за» - 19 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол №1 от 17 марта 2025 года.

В.Ю. Вольф,
кандидат химических наук,
заместитель начальника научно-
исследовательского центра
ООО «Стерлитамакский завод катализаторов»

