

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Гариевой Гульназ Фаниловны

«Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Цеолиты со структурой фожазита (FAU) являются цеолитами широкого назначения и очень востребованы как адсорбенты и катализаторы. Поэтому данное исследование, посвященное цеолиту типа LSX, низкокремнеземистому цеолиту со структурой фожазита, несомненно, актуально. Основной областью применения цеолита LSX является производство кислорода разделением воздуха по технологии короткоциклового адсорбции (КЦА), для которой до настоящего времени адсорбенты в Россию импортируются.

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 адсорбционных процессах, особенно в процессах КЦА.

Как известно по литературным данным, основное внимание исследователи уделяют Li-форме цеолитов X и LSX. Не достаточно исследованы более доступные K-, Ca-, Mg- и Zn-формы. Отсутствуют сведения о систематических исследованиях влияния природы и концентрации обменных катионов на фазовый состав, степень кристалличности, структуру пор и термическую стабильность цеолита LSX, а также отсутствуют оптимизированные и перспективные для практической реализации методы синтеза высокодисперсного цеолита LSX со степенью кристалличности, близкой к 100 %, в различных катионообменных формах.

Цель диссертационной работы:

Разработка перспективных для практической реализации способов синтеза высокодисперсного цеолита LSX со степенью кристалличности не менее 95 % в K-, Na-, Li-, Ca-, Mg-, Zn-формах и изучение их физико-химических и адсорбционных свойств.

При формулировке целей работы Гариева Г.Ф. основывалась на анализе литературных данных.

Научная новизна, обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научная новизна работы заключается в том, что

- впервые было установлено, что при кристаллизации геля 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 ч, 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, бензола и диоксида углерода 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 CO₂, так как основной вклад в адсорбцию вносит не взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами, а объемное заполнение микропор цеолита.

- показано, что при малых степенях заполнения внутрикристаллического пространства цеолита LSX в различных катионных формах при адсорбции диоксида углерода из воздуха (концентрация CO₂ 0,03-0,04 %об.) при 25 °С проявляется специфическое взаимодействие молекул диоксида углерода с обменными катионами. В силу большей катионной плотности катионообменные формы цеолита LSX адсорбируют CO₂ в 1,3-1,4 раза больше, чем аналогичные формы цеолита X, содержащие меньшее количество катионов.

Обоснованность и достоверность. В основе исследований лежит методология системного анализа, которая заключается в последовательном установлении закономерностей синтеза сначала высокодисперсного цеолита NaK-LSX со степенью кристалличности, близкой к 100 %, а затем других катионообменных форм, а также в исследовании физико-химических и адсорбционных свойств полученных материалов. Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием аттестованных измерительных средств и апробированных методик, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах точности применяемых методов, а также применением современных аналитических методов исследования: рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, сканирующая электронная микроскопия и др.

Основные положения диссертации многократно докладывались на международных и российских конференциях различного уровня, а также прошли рецензирование в ведущих российских и зарубежных журналах.

Теоретическая и практическая значимость

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 на них 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 %.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании новых цеолитовых адсорбентов, характеризующихся высокой эффективностью в адсорбционной очистке воздуха от CO₂, разделении N₂ и O₂ методом КЦА.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка литературы. Материалы работы изложены на 128 страницах машинописного текста, включая 32 рисунка, 22 таблицы и список литературы из 160 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность исследования, описана степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследования и апробация результатов работы, а также указаны объем и структура диссертации.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены состав, строение, способы синтеза цеолита типа LSX и методы его модифицирования. Проанализированы литературные источники по адсорбции азота, кислорода и диоксида углерода на цеолитах типов A, X и LSX в различных катионных формах. В Заключении к главе 1 сделан вывод об актуальности разработки перспективных методов синтеза высокодисперсного цеолита LSX с высокой степенью кристалличности (~ 100 %) в различных катионных формах и изучения их физико-химических и адсорбционных свойств.

Во **второй главе** изложены методики синтеза цеолитов LSX в различных катионных формах, методики ионного обмена и исследования физико-химических и адсорбционных свойств полученных образцов цеолитов. Представлены схемы и описания адсорбционных установок и погрешности измерения величин адсорбции.

Третья глава посвящена разработке способов приготовления высокодисперсного цеолита LSX в различных катионных формах и изучению их физико-химических свойств. В результате 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%.

Изучено влияние количества обменных обработок на степень обмена в цеолите LSX и их последовательности. Установлено, что цеолит LSX высокой степени кристалличности и фазовой чистоты в Na-форме можно синтезировать из исходной NaK-формы, а в K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах – только из его Na-формы. Определены условия и синтезированы образцы порошкообразного цеолита LSX высокой фазовой чистоты и близкой к 100 % степени кристалличности в K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах. Установлено, что в цеолите $\text{Na}_{0,98}\text{K}_{0,02}$ -LSX замена одновалентного катиона Na^+ на двухвалентные катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} приводит к снижению значения удельной поверхности в 1,5-2 раза.

Исследована термическая стабильность образцов цеолита LSX в NaK-, K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах в интервале температур 450-850 °C в атмосфере воздуха. Установлено, что кристаллическая решетка цеолита LSX в Li-форме разрушается уже при 650 °C; цеолит LSX в NaK-, Na-, K-, Mg- и Zn-формах устойчив в условиях термообработки до 700 °C в атмосфере воздуха. Показано, что цеолит LSX в Ca-форме устойчив в условиях термообработки при 750 °C в атмосфере воздуха, остальные катионообменные формы цеолита LSX в этих условиях частично аморфизуются, что

сопровождается резким снижением значений удельной поверхности и суммарного объема пор, а также значений равновесных адсорбционных емкостей по воде, н-гептану, бензолу и CO_2 .

Четвёртая глава посвящена изучению адсорбционных свойств синтезированных форм цеолита LSX по парам воды, бензола, гептана, CO_2 , а также азота и кислорода на синтезированных катионообменных формах цеолита LSX. Установлено, что при адсорбции на цеолите LSX паров воды и бензола с ростом содержания катионов Li^+ наблюдали рост значений равновесной емкости по воде и бензолу; с ростом содержания K^+ -ионов наблюдали снижение этих величин. Замена в цеолите $\text{Na}_{0,98}\text{K}_{0,02}$ -LSX катионов Na^+ на двухвалентные катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} или Zn^{2+} приводит к увеличению значений равновесной емкости цеолитов $a_0(\text{C}_6\text{H}_6)$ и $a_0(\text{C}_7\text{H}_{16})$ на 5-10 %отн и снижению значений $a_0(\text{H}_2\text{O})$ также на 5-10 %отн. Изменение значений a_0 для всех исследованных катионных форм цеолита LSX составило не более 10-15 %.

Показано преимущественное увеличение равновесной величины адсорбции CO_2 на цеолите LSX по сравнению с цеолитом X при низких значениях концентрации диоксида углерода в силу большего содержания катионов в ионообменных формах цеолита LSX. Максимальное значение катионной плотности у литиевой формы цеолита LSX.

Определены изотермы адсорбции азота и кислорода на ионообменных формах цеолита LSX при 20 °С и давлении в диапазоне 0-100 кПа. Сопоставление изотерм адсорбции N_2 и O_2 приводит к заключению, что наиболее эффективным образцом для применения в установках адсорбционного разделения воздуха является цеолит LSX в Li-форме с предельной степенью обмена, равной 0,83. Однако, в условиях повышенных давлений эффективным может быть также цеолит LSX в Ca-форме со степенью обмена, равной 0,7-0,8.

В **Заключении** изложены основные результаты диссертационной работы и вытекающие из них выводы для практического применения полученных цеолитов.

По теме диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 4 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также 12 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня.

Вопросы к работе и замечания:

1. Замечания по Новизне, п. 2 по тексту на С. 7: «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)».

Замечание 1: при адсорбции паров воды и бензола нет химического взаимодействия с активными центрами поверхности цеолитов, есть только физическое взаимодействие типа активный центр-адсорбат за счет дисперсионных, поляризационных и специфических сил.

При адсорбции диоксида углерода, кроме физической адсорбции, может протекать хемосорбция с образованием карбонатно-бикарбонатных структур.

Замечание 2: капиллярная конденсация протекает в мезопорах. В гранулированном цеолите – это транспортные поры. В микропорах адсорбция полностью обратима и протекает по механизму объемного заполнения микропор.

2. К С. 51. По тексту: «Дегазация образцов осуществлялась в условиях вакуума и температуре 350 °С в течение 2-4 часов». В результативной части приводятся данные для литиевых форм цеолита LSX. Какова температура дегазации образца была в этом случае? Желательно было бы привести сами изотермы адсорбции азота на образцах при 77 К и указать температуру предварительной подготовки образцов.

3. Обозначения S_N и V_n ? Общепринятые обозначения $S_{уд}$ по БЭТ. Что такое V_n , понять сложно. На С. 51 написано, что объем микропор в присутствии мезопор определяли методом t -plot Хэлси.

В главе 3 сначала в качестве объема микропор фигурирует обозначение W_0 ($W_0(H_2O)$, $W_0(C_6H_6)$, $W_0(C_7H_{16})$) в табл. 3.2 на С. 64 и табл. 3.4 на С. 66. Эти величины были получены эксикаторным методом. Далее в главе 3 приведены значения V_n . Как были определены значения V_n , приведенные в табл. 3.7 на С. 77, табл. 3.8 на С. 80, рис. 3.18 на С. 87, табл. 3.14 на С. 91? В главе 4 снова используется обозначение W_0 . По величине W_0 и V_n идентичны.

4. К С. 52, п. 2.3 Методики исследования адсорбционных свойств полученных образцов. Определение равновесной адсорбционной емкости по парам воды, бензола, гептана и диоксида углерода.

Вопрос: Почему в качестве адсорбтивов выбраны бензол и гептан? Критические диаметры молекул бензола и гептана 0,6 и 0,49 нм, соответственно (Н.В. Кельцев, С. 101). Какие поры характеризуют $W_0(C_6H_6)$, и $W_0(C_7H_{16})$?

Замечание: Методика определения равновесной адсорбционной емкости по CO_2 отсутствует в диссертации, также как и погрешность ее определения. Не приведены схема установки и методики определения изотерм адсорбции диоксида углерода на исследованных цеолитах; приводятся только результаты исследований в главе 4.

5. К С. 75. Как влияет последовательность обмена на степень кристалличности? Почему сначала обмен на Na^+ , а потом на K^+ и Li^+ ? С чем это связано? Вследствие каких причин происходит аморфизация кристаллической решетки, если не проводить первичный ИО на Na-форму?

6. В тексте диссертации содержатся неудачные формулировки, например на С. 104: «Процесс адсорбционного обогащения воздуха кислородом на цеолитах основан на том, что молекулы азота, в отличие от молекул кислорода, содержат π -электроны, поэтому на периферии молекул азота сосредоточен отрицательный заряд. Его характеристикой служит квадрупольный момент, который для азота составляет $0,43 \cdot 10^{15}$ Кл·м, а для кислорода $0,14 \cdot 10^{15}$ Кл·м».

Перечисленные замечания не влияют на положительную оценку работы. Диссертация написана хорошим русским языком и аккуратно оформлена, текст не содержит лишней информации.

Научно-квалификационная работа Гариевой Гульназ Фаниловны удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям, опубликованным в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, по пунктам 9-14. Диссертация соответствует паспорту 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». Считаю, что соискатель заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук,
профессор,

05.17.01 Технология неорганических веществ,
профессор,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» РФ, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Тел. +7 495 4955062, доб. 5087.

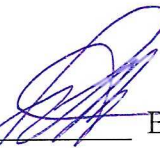
E-mail: alekhina.m.b@muctr.ru



Алехина Марина Борисовна

10.10.2025

Подпись М.Б. Алехиной заверяю:



В.С. Мирошников

10 октября 2025 г.