



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИК СО РАН,
Г.И. Тияров
2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертационную работу
Ивановой Екатерины Николаевны

«Адсорбенты для получения кислорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.17.01 – Технология неорганических веществ

Разделение воздуха на компоненты является задачей, важной для ряда промышленных технологий, медицинского применения и др. отраслей народного хозяйства. На сегодняшний день наибольшее распространение получили три основных способа разделения воздуха: криогенный, мембранный и короткоциклового безнагревная адсорбция. Во многих случаях криогенное разделение является предпочтительным, поскольку позволяет получать большие объёмы компонентов воздуха с высокой степенью очистки от остальных компонентов, как в сжиженном, так и газообразном виде. В тоже время существует ряд задач, в которых нецелесообразно использовать капиталоемкие и энергоёмкие криогенные установки, а чистоты газов, получаемых мембранными и адсорбционными методами, оказывается недостаточно. Есть задачи, в которых по соображениям безопасности нецелесообразно применять источники газа сравнительно большого объёма, например, кислородные баллоны и газгольдеры. Поэтому важной является задача конструирования устройств, позволяющих получать чистые газы *in situ*. Однако, для получения газов с чистотой 99% и выше из сложных газовых смесей, компоненты которых имеют близкие теплоты адсорбции, требуется разработка селективных сорбентов. Например, эта задача **актуальна** для получения кислорода с чистотой 99% и выше. Поиску решения этой задачи посвящена диссертационная работа Ивановой Е.Н.

Цель работы состояла в определении оптимальных условий предварительной подготовки цеолитов (активацией перед загрузкой в адсорберы) для увеличения их адсорбционной способности по азоту и в разработке адсорбентов на основе пористых наноструктурированных материалов различной природы с повышенной (адсорбционной) селективностью к аргону для адсорбционного извлечения аргона из его смеси с кислородом и получения кислорода с чистотой

99% и более. В ходе работы автор решала задачи: 1) оптимизации условий предварительной активации цеолитов типа X для селективной сорбции азота; 2) синтеза и модифицирования цеолитов и других микропористых адсорбентов для получения материалов с повышенной селективностью к аргону для разделения смеси аргон-кислород; 3) отбора перспективных адсорбентов, селективных к аргону, для применения в кислородных генераторах и выдача рекомендаций для разработки технологии их получения.

Диссертация изложена на 177 страницах, включая приложения, и содержит 85 рисунков, 67 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов исследования, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 153 наименования и двух приложений. Основные результаты диссертации изложены в 3-х статьях в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, докладывались на российских и международных конференциях (опубликовано 12 тезисов докладов). Автореферат полностью соответствует тексту диссертации.

Введение обосновывает актуальность темы исследования, формулирует цели и задачи работы, указывает научную новизну и практическую значимость полученных результатов.

В литературном обзоре (**Глава 1**) перечислены основные способы разделения воздуха и отмечены их основные преимущества и недостатки, описана идея и принцип действия установок адсорбционного разделения газов, особое внимание уделено цеолитам, как наиболее широко используемым адсорбентам для газо-адсорбционных разделений, приведены известные данные по их адсорбционным свойствам. Так же проанализированы известные данные по адсорбции аргона на монтмориллонитовых и других адсорбентах. Глава заканчивается постановкой задач диссертационной работы.

В экспериментальной части (**Глава 2**) описаны использованные автором пористые материалы и представлены их основные текстурные и адсорбционные характеристики, элементный состав, изложены методики модифицирования адсорбентов и их подготовки к испытаниям, перечислены физико-химические методы их исследования.

В **третьей главе** обсуждаются результаты изменения адсорбционной селективности к паре N_2/O_2 у цеолитов типа X в нескольких катионных формах после взаимодействия с CO_2 (0-5%) в потоке инертного газа (азота) при температурах 300 – 460 °С. Автором не просто выявлены условия обработки, оптимальные с точки зрения адсорбционной селективности, но, на основе подхода Харрингтона, ей удалось оценить интенсивность действия параметров эксперимента. Так, оказалось, что значение адсорбционной селективности наиболее чувствительно к концентрации CO_2 в потоке при активации. С использованием метода ИК спектроскопии автор выяснила, что CO_2 хемосорбируется в исследованных цеолитах преимущественно в виде бикарбонатных структур. Это позволило ей предположить существенное снижение лабильности катио-

нов, активных в адсорбции азота, вызывающей, по мнению автора, их возможное смещение во внутренне пространство каркаса цеолита.

В **четвёртой главе** приведены результаты исследования ряда пористых материалов, модифицированных Ag, Ce, Zr и Co, для задачи адсорбции аргона. В качестве носителей использованы монтмориллонит, цеолиты Y и ZSM-5, микропористые угли и аэрогели, модифицированные углеродными нанотрубками. Автор использовала несколько методик нанесения активного компонента, включая ионный обмен и нанесение в виде наночастиц. В главе приведены результаты исследования текстурных характеристик полученных материалов и их адсорбционных свойств по отношению к N₂, O₂, и Ar. На основе полученных данных автор делает вывод о том, что модифицированный монтмориллонит не отличается однородностью состава, что ограничивает возможность его применения в качестве адсорбента. По мнению автора наиболее перспективный адсорбент для адсорбции аргона – синтетический цеолит NaY, модифицированный наночастицами серебра.

В **пятой главе** приведены оценки возможности получения кислорода с чистотой более 99 % с использованием двух-стадийной короткоциклового безнагревной адсорбции, в которой на первой стадии происходит удаление азота из потока воздуха, а на второй стадии происходит удаление аргона из смеси Ar/O₂, полученной на первой стадии. Оценки проведены для материалов, синтезированных и исследованных автором на предыдущих этапах работы. Поскольку кроме адсорбционной селективности, важным фактором для проектирования установки КБА является насыщенный вес материала, определяющий, наряду с адсорбционными свойствами, адсорбционный объём (т.е. габариты установки), автор делает заключение о том, что наилучшими перспективами для решения поставленной задачи обладает цеолит NaY, модифицированный наночастицами серебра.

В **шестой главе** полученные в ходе выполнения работы результаты сформулированы в виде 7-ми выводов. Сделанные выводы полностью отражают результаты работы и их обоснованность не вызывает сомнений.

Завершается диссертация списком использованной научной литературы и двумя приложениями, поясняющими то, как проводилась обработка результатов экспериментов, проанализированных в Главе 3, и как была проведена оценка действия экспериментальных факторов на адсорбционную селективность исследованных материалов.

В целом, построение диссертационной работы выглядит логичным, а сама работа – завершённой. Она оформлена в соответствии с современными нормативными требованиями и изложена, за исключением нескольких мест, грамотным научным и литературным языком.

Диссертантом выполнен большой объём экспериментальной работы по изучению факторов, влияющих на адсорбционную селективность пористых материалов по отношению к основным компонентам воздуха (N₂, O₂ и Ar). Установлено, что адсорбционная ёмкость по N₂ цеоли-

тов типа X различного катионного состава существенным образом зависит от присутствия CO_2 в газовом потоке при их активации. Показано, что взаимодействие CO_2 с цеолитом X при температурах 360-450 °C приводит к формированию поверхностных бикарбонатных групп, препятствующих миграции катионов в положения, в которых они становятся недоступными для адсорбции азота. Показано, что интеркалирование монтмориллонита алюминием, сопровождаемое удалением Ca, Cl, S и Na, модифицирование цеолита Y наночастицами Ag и Co, модифицирование силикатного аэрогеля углеродными трубками приводит к формированию материалов, обладающих заметной адсорбционной селективностью по отношению к аргону для пары Ag/ O_2 . Автор предполагает, что достичь этого удастся за счёт экранирования активных центров адсорбции O_2 . Полученные данные определяют **научную новизну** диссертационной работы.

Теоретическая и практическая значимость полученных Ивановой Екатериной Николаевной результатов заключается в получении параметров процесса подготовки цеолитов типа X для использования в установках короткоциклового безнагревного адсорбции для получения кислорода из воздуха, разработке методов получения цеолитов, модифицированных наночастицами Ag и Co, обладающих адсорбционной селективностью по отношению к Ar для пары Ag/ O_2 . Автором выданы рекомендации по использованию для получения кислорода с чистотой 99% и выше цеолитов Y и ZSM-5, модифицированных наночастицами Ag. Разработан метод первичного отбора адсорбентов для устройств КБА получения кислорода с чистотой 99%.

По содержанию диссертации имеются следующие **замечания**:

1. Коэффициент разделения. В тексте диссертации нет определения, каким образом автор рассчитывала этот коэффициент. Есть единственное упоминание в литературном обзоре, где автор ссылается на литературные данные, в которых этот коэффициент определён, как отношение констант Генри измеренных изотерм адсорбции чистых газов. Однако называть это соотношение «коэффициент разделения» не вполне корректно, поскольку собственно разделения газов в соответствующем эксперименте нет. По крайней мере, такое определение требует пояснений. В лучшем случае этот коэффициент может служить мерой адсорбционной селективности материала, хотя это название также недостаточно точно передаёт физический смысл, заложенный в этом соотношении. Но далее встаёт следующий вопрос. Использовала ли автор аналогичный способ расчёта данного коэффициента для остальных случаев, рассматриваемых в 3 главе, и далее? В специальной литературе по короткоциклового адсорбции под мерой адсорбционной (равновесной или кинетической) селективности понимают более сложное отношение, учитывающее коэффициенты диффузии молекул в пористом пространстве адсорбентов (см., например, D.M. Ruthven, S. Farooq, K. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, - VCH Publishers, New York, 1994, стр. 52). Несмотря на то, что в ряде случаев автор анализирует кинетические зависимости адсорбции, такой учёт она не делает. Это, возможно, оправдано для относительно крупнопористых цеолитов X и Y, но в случае, например, пилларированных глин, диффузия может существенным

образом влиять на значения этого коэффициента. В дополнение к этому вопросу. На стр. 74 текста диссертации автор приводит кинетические зависимости адсорбции в координатах «степень заполнения адсорбционной ёмкости» - «время» (Рисунок 30). Во-первых, требует пояснения термин «степень заполнения адсорбционной ёмкости». Во-вторых, в тексте (стр. 74), сопутствующем Рисунку 30, утверждается, что «Равновесная ёмкость по адсорбатам и коэффициент разделения N_2/O_2 были рассчитаны по кинетическим кривым адсорбции азота (а) и кислорода (б), полученным волюмометрическим методом (Рисунок 30)». Сами кривые нормированы на единицу и «равновесную ёмкость» по ним рассчитать не представляется возможным. То же самое касается Рисунков 48-51 на стр. 102-104 и соответствующего описания в тексте (стр. 104).

2. В работе автор предлагает интересный вариант увеличения адсорбционной селективности для смеси N_2/O_2 посредством предварительной хемосорбции CO_2 в цеолитах типа X. В связи с этим встаёт ряд вопросов. Почему автор не использовала для обработки (и/или для сравнения) типичные для разделения воздуха низкомолекулярные цеолиты со структурой фожазита. В литературном обзоре автор приводит значения адсорбционной селективности по N_2/O_2 для цеолитов LiLSX около 5.5. Хотя известно, что этот цеолит при полном обмене на Li, или в Ca форме даёт значение адсорбционной селективности более 10 (Sircar S., Myers A. L. Gas separation by zeolites //Handbook of zeolite Science and Technology. – 2003. – Т. 1063. Табл. 6, Рис. 7). Активация использованных автором цеолитов X с более высоким модулем в потоке азота с небольшим количеством CO_2 в лучшем случае даёт значение 3.3. Насколько эффективнее использовать предлагаемую автором процедуру увеличения селективности цеолита X с модулем ~ 1.5 по сравнению с известными цеолитами, используемыми в современных процессах разделения газов? Или на первый план здесь выходит изученная автором фундаментальная сторона вопроса взаимодействия CO_2 с цеолитом типа X в разных катионных формах?

3. В заключение к Главе 5 явно не хватает сравнения выбранного автором адсорбента для удаления Ar из смеси с кислородом с известными материалами, способными преимущественно адсорбировать Ar. Хотя бы с лучшими из тех, о которых автор упоминает в литературном обзоре.

Указанные замечания носят частный характер и не снижают ценности работы. В целом, считаем, что Ивановой Е.Н. удалось установить важные факторы, определяющие возможность приготовления адсорбентов на основе модифицированных промышленных цеолитов, показывающих адсорбционную селективность к Ar. Разработанные методы могут найти применение в промышленных, локальных и индивидуальных кислородных концентраторах. Предложенные методы могут быть использованы на предприятиях, в сферу производственных интересов которых входят вопросы адсорбционного разделения газов, включая ПАО «Криогенмаш», ОАО «Корпорация «РосХимЗащита», НПО «Гелиймаш» и др.

Таким образом, диссертация Ивановой Екатерины Николаевны «Адсорбенты для получения кислорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции» по актуальности, новизне и достоверности экспериментального материала, а также по обоснованности сделанных выводов, является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи получения кислорода с чистотой 99% и более адсорбционными методами, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Отзыв обсужден и утверждён на открытом семинаре лаборатории исследования текстуры катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН 28 марта 2017 г. (Протокол № 04/02/17).

Заведующий лабораторией исследования текстуры катализаторов Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, к.х.н.

Мельгунов Максим Сергеевич

ФГУБН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИК СО РАН), пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090, тел. +7 (383) 330-87-67, факс: +7 (383) 330-80-56, эл. почта: max@catalysis.ru



Согласие Мельгунова М.С. заверено

ИК СО РАН.