

О Т З Ы В

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу ВОЛКОВА Алексея Владимировича
«Высокопроницаемые стеклообразные полимеры для процессов разделения органических сред и регенерации абсорбентов диоксида углерода»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальностям: 02.00.13 – Нефтехимия,
05.17.18 – Мембраны и мембранная технология.

Одним из перспективных подходов к разделению органических сред является нанофильтрация. Она получила широкое развитие в последние 15-20 лет, благодаря разработке высокопроизводительных полимерных мембран, устойчивых к органическим средам. Эта баромембранная технология позволяет отделять вещества с достаточно высокой молекулярной массой (200–1000 г/моль) от низкомолекулярных органических растворителей. Наиболее активно исследуемыми направлениями использования нанофильтрации являются гомогенный катализ и экстракционные процессы в нефтехимической, химической, пищевой, фармацевтической и других областях промышленности. Перспективным материалом для создания нанофильтрационных мембран являются высокопроницаемые стеклообразные полимеры с высокой долей неотрелаксированного свободного объема.

Другой, но так же достаточно многообещающей областью применения мембран на основе гидрофобных высокопроницаемых стеклообразных полимеров является создание высокоэффективных мембранных контакторов высокого давления для очистки газовых потоков от диоксида углерода и регенерации абсорбентов диоксида углерода в нефте- и газохимических процессах при повышенных давлениях и температурах. Использование мембран в контакторных устройствах газ-жидкость обеспечивает независимость газового и жидкостного потоков и, как результат, снимает ограничение на вертикальную ориентацию аппаратов в случае реализации процесса очистки газов в абсорбционных колоннах.

В этой связи, диссертационная работа А.В.Волкова, посвященная разработке научных основ применения высокопроницаемых стеклообразных полимеров для создания мембран, обладающих высокими селективными фильтрационными и барьерными свойствами, является весьма **актуальной**.

Структура диссертации Волкова А.В. соответствует требованиям ВАК. Диссертация содержит введение, литературный обзор, описание объектов и методов исследования, результаты собственных исследований и их обсуждение, перечень основных результатов и выводов, список литературы. Общий объем диссертации со-

ставляет 277 страниц, включая 92 рисунка и 44 таблицы, список литературы из 434 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы, изложены цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора, приведен обширный список российских и международных конференций и симпозиумов, на которых были апробированы результаты, полученные автором.

В литературном обзоре описаны существующие мембранные материалы для нанофильтрации органических сред и разделения водно-органических смесей, их достоинства и недостатки, области применения. На основании обобщения литературных данных сформулированы основные параметры мембранного материала и жидкой фазы, оказывающие влияние на нанофильтрацию водных и органических сред. Рассмотрены модели для описания транспорта растворителей в них. Здесь же показана актуальность и представлены существующие способы удаления диоксида углерода из технологических газовых потоков и природного газа. Отмечено, что мембранное газоразделение находит все большее применение в промышленности за счет простоты, экономичности, надежности, легкости масштабирования и отсутствия стадии регенерации как в случае с адсорбцией и абсорбцией, высоких значений селективности по диоксиду углерода. Рассмотрена перспективность применения мембранных контакторов газ-жидкость для очистки газов от диоксида углерода, сочетающих в себе абсорбционный метод и мембранный способ разделения. Показано, что перспективным классом мембранных материалов для разделения газов и жидкостей являются стеклообразные полимеры с высокой долей свободного объема; рассмотрена их структура и влияние на нее различных параметров. Отмечается, что развитие данной области сдерживается довольно узкой номенклатурой коммерчески выпускаемых нанофильтрационных мембран, устойчивых в широком круге растворителей в условиях повышенных температур и давлений. На основании анализа литературы обосновываются цель и задачи диссертационной работы – разработка научных основ применения мембранных материалов на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров в разделительных процессах нефтехимии для создания мембран, обладающих высокими селективными фильтрационными и барьерными свойствами.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования. Из нее следует, что для исследования выбран достаточно представительный ряд высокопроницаемых стеклообразных полимеров (17 полимеров, сополимеров и их смесей), гомологических рядов органических растворителей (зондов) и модельных раство-

ренных веществ (маркеров), а также промышленных физических и химических абсорбентов, используемых для процессов очистки газовых смесей. Описаны способы приготовления сплошных и композиционных мембран, способ модификации их поверхности, приведены основные методы исследования.

В третьей главе приводятся результаты исследования и их обсуждение. Автором были изучены влияние величины и структуры свободного объема мембран, сродства жидкой фазы к мембранному материалу, влияние свойств органического растворителя и природы растворенного вещества на транспортные и разделительные характеристики мембранных материалов, в том числе, в условиях высоких температур и давлений. Это позволило разработать критериальные принципы применения мембранных материалов на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров к задачам наночистотного разделения органических сред и регенерации абсорбентов диоксида углерода.

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что автором *впервые* на основе представительного ряда гидрофобных высокопроницаемых стеклообразных полимеров проведены систематические исследования доступного свободного объема и проницаемости жидкостей через мембраны, получены новые данные о структуре свободного объема высокопроницаемых стеклообразных полимеров, выявлены новые закономерности взаимодействия этих полимеров с органическими средами.

Методом гидростатического взвешивания исследована структура неотрелаксированного свободного объема в стеклообразных полимерах и определены доли общего доступного свободного объема при наличии и отсутствии объемного набухания. Показано, что доля без объемного набухания составляет более 60%, и именно она ответственна за высокие транспортные характеристики этих мембранных материалов. *Впервые* установлено, что существуют пороговые значения сорбции и набухания, ниже которых транспорт жидкости практически отсутствует, а выше – наблюдается рост коэффициента проницаемости с увеличением концентрации и сродства жидкости к материалу мембраны. Полученные знания очень важны для реализации разделительных процессов в нефтехимии, требующих от мембраны либо наличия, либо отсутствия селективного транспорта жидкостей.

Помимо создания новых мембранных материалов и мембран на их основе автором рассматривается возможность модификации свойств уже существующих. В работе *впервые* обнаружен эффект асимметрии транспортных свойств в процессе наночистотного разделения органических веществ при односторонней модификации мембраны (на примере односторонней плазменной обработки).

Показано, что селективные свойства гидрофобных стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема в процессе нанофильтрационного разделения во многом определяются их сорбционным поведением по отношению к задерживаемому компоненту (маркеру) разделяемой органической среды. В зависимости от природы маркера коэффициент задержания может быть как положительным, так и отрицательным, т.е. пермеат может быть либо обеднен, либо обогащен им соответственно. При этом обогащение пермеата маркером обусловлено высоким сродством последнего к полимеру мембраны в данном растворителе и сопряженностью потоков растворителя и растворенного вещества.

Автором продемонстрирована химическая устойчивость полученных мембранных материалов на основе исследуемых высокопроницаемых стеклообразных полимеров в промышленных абсорбентах диоксида углерода в условиях высоких температур давлений.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что с их учетом предложены и реализованы разделительные процессы, основанные на наличии (нанофильтрация) или отсутствии (мембранный контактор) переноса жидкой фазы через мембрану. Так, установлены наиболее оптимальные содержания фторсодержащих звеньев в сополимерах 1-триметилсилил-1-пропина (ТМСП) и 1-(3,3,3-трифторпропилдиметилсилил)-1-пропина (ТФПС) (41 и 46 мол.%), обеспечивающее их устойчивость в углеводородных средах – альдегидах и олефинах, что делает перспективным использование данных мембранных материалов для нанофильтрационного выделения гомогенных катализаторов в процессе гидроформилирования. На примере регенерации водных растворов алканоламинов, нагруженных CO_2 , показана эффективность мембранных контакторов высокого давления на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров в очистке газовых смесей нефтехимии и энергетики от диоксида углерода и их преимущества по сравнению с традиционными пористыми мембранами, которые позволят снизить энергозатраты стадии выделения диоксида углерода из газовых смесей.

Зафиксированный факт отрицательных значений коэффициента задерживания предложено использовать для проведения одностадийного фракционирования растворенных в органических растворителях веществ в процессе нанофильтрации. А обнаруженное рекордно высокое сродство нейтральных маркеров к полимеру PIM-1 позволило автору предложить интегрированный способ сорбция/нанофильтрация с использованием PIM-1 в качестве селективного сорбента для фракционирования растворенных веществ и в качестве материала нанофильтрационной мембраны для рекуперации растворителя.

О практической значимости работы свидетельствуют 5 (пять) патентов РФ, защищающие как материал, на основе которого созданы мембраны, так и способы разделения и концентрирования органических веществ.

Достоверность полученных результатов и выводов, сформулированных в диссертационной работе, обеспечена комплексным подходом к решению поставленных задач, который базируется на современных методах исследования: ИК-Фурье спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, краевые углы смачивания, гелиевая пикнометрия и сканирующая электронная микроскопия, а также отсутствием противоречий между результатами, полученными в диссертации, и результатами теоретических и экспериментальных исследований, приведенных в публикациях других авторов.

Исследование хорошо спланировано и четко направлено на решение поставленных задач. Однако, несмотря на очевидные достоинства представленной работы, имеются отдельные замечания и пожелания:

1. Целью работы не может быть "Проведение систематических исследований...". Лучше было бы сформулировать цель работы как «Разработка научных основ и критериальных принципов...» и далее по тексту.
2. Несмотря на перспективность применения высокопроницаемых полимерных стекол стеклообразных полимеров для выделения растворенных веществ из органических растворителей, в работе не было сделано важного шага к реализации данного процесса для рециркуляции катализатора за счет комбинирования реакторного блока с мембранным блоком выделения катализатора.
3. В работе обсуждается значительный эффект асимметрии проницаемости растворителей и задерживающей способности модифицированных в плазме мембран (раздел 4.3.5). К сожалению, автор не использовал данные атомно-силовой и ИК спектроскопии для более детальной интерпретации полученных результатов, например, не оценена толщина модифицированного слоя полимера, не дано рекомендаций возможного практического использования этого эффекта для разделительных задач нефтехимии.
4. В ходе проведенного исследования для полимера PIM-1 зафиксированы рекордно высокие значения коэффициентов распределения нейтральных маркеров и отрицательные значения коэффициента задержания в процессе нанофильтрации, что позволило автору предложить использовать этот полимер в качестве селективного сорбента по отношению к нейтральным растворенным компонентам разделяемой органической среды. Каким образом выявлен-

ные структурные особенности PIM-1 оказывают влияние на его селективность по отношению к нейтральному растворенному компоненту?

5. При обсуждении полученных результатов автор оперирует такими понятиями как «наночистота», «микропустоты», микропоры», «нанопористая структура гидрофобного материала». На взгляд оппонента, для обоснованности использования этих терминов было бы не лишним охарактеризовать размеры пор в исследуемых высокопроницаемых стеклообразных полимерах и уж тем более в тех сплошных и композиционных мембранах, которые готовились непосредственно самим автором.
6. В список использованной литературы диссертации не включены публикации автора. В то же время в списке публикаций автора, приведенного в автореферате, статья в журнале Membrane Science (2013 г.) указана дважды - ссылки [14] и [16].

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в ведущих рецензируемых отечественных и международных журналах, включают 33 научных труда, в том числе: 29 статей и 5 патентов Российской Федерации. Результаты диссертации докладывались на многочисленных представительных совещаниях и конференциях и, следовательно, всесторонне апробированы.

Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют содержанию диссертации. Оформление диссертации и автореферата соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследований, концептуальности и взаимосвязи сделанных выводов.

Содержание диссертации соответствует **паспорту специальности 02.00.13 – нефтехимия, химические науки по пункту 4. «Комплексная переработка нефти и природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез газа, полупродуктов и продуктов технического назначения (растворители, поверхностно-активные вещества, синтетические присадки и др)»** и **паспорту специальности 05.17.18 – мембраны и мембранная технология, химические науки по пунктам 3. «Разработка принципов функционирования мембран различного назначения (обратноосмотических, нано-, ультра-, микрофильтрационных, первапорационных, ионообменных, газоразделительных) при мембранном разделении компонентов жидких и газовых сме-**

сей и мембранном катализе» и 5. «Комбинированные процессы мембранной технологии (сочетание мембранных процессов с другими процессами химической технологии: адсорбцией, ректификацией и др.)».

Заключение. Диссертационная работа «Высокопроницаемые стеклообразные полимеры для процессов разделения органических сред и регенерации абсорбентов диоксида углерода» по объему полученного экспериментального материала, актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в разработке новых подходов к эффективному выделению растворенных соединений в органических растворителях и регенерации абсорбентов углекислого газа при повышенных давлениях с использованием мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, имеющих важное значение для нефтехимической и химической промышленности, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор - Волков Алексей Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.13 – нефтехимия, химические науки; 05.17.18 – мембраны и мембранная технология, химические науки.

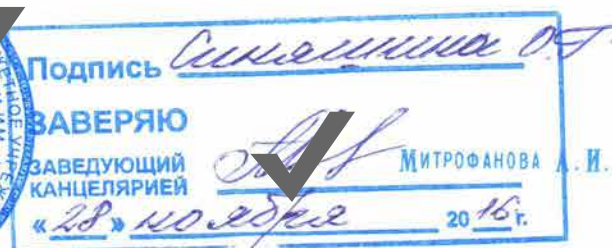
Официальный оппонент,
академик РАН, доктор химических наук,
профессор,
директор ФГБУН «Институт
органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова Казанского научного
центра Российской академии наук



Синяшин Олег Герольдович

Почтовый адрес:
420088, Россия, Республика Татарстан,
г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8;
тел.: (843) 273-93-65;
e-mail: oleg@iopc.ru

28 ноября 2016 года



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ им. А.Е. АРБУЗОВА
КАЗАНСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН)

ул. Академика Арбузова, 8, г. Казань, 420088
тел.(843) 273-93-65, факс (843) 273-18-72
e-mail: arbuzov@iopc.ru
ОКПО 02700055 ОГРН 1021603622314
ИНН/КПП 1660012131/166001001

12.09.2016 № 17342/05-10

на № _____ от _____

**В Диссертационный совет
Д 501.001.97
при Федеральном
государственном бюджетном
образовательном учреждении
высшего образования
«Московский государственный
университет
им. М.В. Ломоносова»
от академика Синяшина О.Г.**

*Согласие на выступление
официальным оппонентом*

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Волкова Алексея Владимировича на тему: «Высокопроницаемые стеклообразные полимеры для процессов разделения органических сред и регенерации абсорбентов диоксида углерода», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.13 – нефтехимия и 05.17.18 – мембраны и мембранная технология.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Синяшин Олег Герольдович, гражданин РФ.
2. Доктор химических наук, 02.00.08-химия элементоорганических соединений, профессор, академик РАН
3. Основное место работы, должность:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН), директор.
4. Адрес места работы:
420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8;
Тел. +7 (843) 273-93-65;
e-mail: oleg@iopc.ru
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:
 - Батыева Э.С., Угрюмов О.В., Варнавская О.А., Ходырев Ю.П., Платова Е.В., Бадеева Е.К., Васюков С.И., Синяшин О.Г. Новые эффективные ингибиторы углекислотной и сероводородной коррозии на основе белого фосфора, серы, спиртов и аминов // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 2. С. 156.
 - Валитов М.И., Исмаев Т.И., Карасик А.А., Синяшин О.Г., Кадиров М.К. Молекулярные катализаторы на основе комплексов никеля (II) // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 8. С. 50-53.
 - В. В. Ермолаев, Д. М. Архипова, Л. Ш. Нигматуллина, И. Х. Ризванов, В. А. Милюков, О. Г. Синяшин. Наночастицы палладия, стабилизированные

пространственно затрудненными солями фосфония, как катализаторы реакции Сузуки // Известия академии наук. Серия химическая. 2013. №3. С. 0656-0659.

- Будникова Ю.Г., Синяшин О.Г. Реакция фосфорилирования С-Н связей ароматических соединений с участием металлов и их комплексов // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 9. С. 917-951.
- Zvereva E.E., Grimme S., Katsyuba S.A., Ermolaev V.V., Arkhipova D.A., Yan N., Miluykov V.A., Sinyashin O.G., Aleksandrov A. Solvating and stabilization of palladium nanoparticles in phosphonium – based ionic liquids: a combined infrared spectroscopic and functional theory study // PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics. 2014. Т. 16. № 38. С. 20672-20680.
- Фомина О.С., Кислицын Ю.А., Бабаев В.М., Ризванов И.Х., Синяшин О.Г., Хайнике И., Яхваров Д.Г.. Электрохимические свойства и каталитическая активность в процессах полимеризации этилена комплексов никеля с 2,2 –бипиридилем в присутствии производных ортофосфинофенола // Электрохимия. 2015. Т. 51 №11. С. 1206-1215
- Архипова Д.М., Ермолаев В.В., Милуков В.А., Гайнанова Г.А., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я., Коновалов А.И., Исламов Д.Р., Катаева О.Н., Синяшин О.Г. Структура и супрамолекулярная организация тетрафторбората три- Н-бутил(октадецил)фосфония и его влияние на каталитическую активность стабилизированных наночастиц палладия // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 10. С. 2486.
- Karasik A.A., Musina E.I., Strel'nik I.D., Balueva A.S., Budnikova Yu.H., Sinyashin O.G. Cyclic phosphino amino pyridines – novel instrument for construction of catalysts and luminescent materials // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. 2015. Т. 190. № 5-6. С. 729-732.
- Karasik A. A., Sinyashin O.G. Phosphorus Based Macrocyclic Ligands: Synthesis and Applications. // In Catalysis by metal complexes. V. 37. Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences (Gonsalvi L., Peruzzini M., Eds). Dordrecht: Springer Netherlands, 2011, ch. 12, p.375-444.

Доктор химических наук, профессор
академик РАН



Синяшин О.Г.