

ОТЗЫВ

официального оппонента, д.т.н., профессора Г.Г. Каграманова
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 (химические науки),
05.17.18 – Мембраны и мембранная технология (химические науки)

Мембранная технология стала достойным конкурентом на рынке процессов разделения, в том числе в нефтехимии, прежде всего, благодаря более низким энергозатратам, безреагентности, отсутствию отходов, простоте оборудования и управления им. Рынок применения мембранных технологий в области микро-, ультра- и нанофильтрации водных сред и газоразделения демонстрирует устойчивый рост. Однако такие новые и динамично развивающиеся области, как нанофильтрация органических сред и мембранные контакторы газ-жидкость требуют создание специальных мембран для их эффективной реализации в промышленности. Перспективными мембранными материалами являются высокопроницаемые стеклообразные полимеры в связи с тем, что нанопористая структура селективного разделительного слоя композиционных мембран на их основе формируется самопроизвольно при получении мембран стандартными способами. В этой связи проведение систематических исследований в области мембранных материалов на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров и способов разделения на их основе для решения задач нанофильтрационного разделения органических сред применительно к задачам нефтехимии и регенерации абсорбентов диоксида углерода в нефте- и газохимических процессах при повышенных давлениях и температурах с использованием мембранных контакторов газ-жидкость представляется весьма актуальной.

Цель работы состоит в разработке научных основ и критериальных принципов применения мембранных материалов на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров в разделительных процессах нефтехимии, требующих от мембраны либо наличия, либо отсутствия селективного транспорта жидкостей.

Диссертационная работа Волкова А.В. состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы из 434 наименований. Работа изложена на 277 страницах, содержит 92 рисунка и 44 таблицы.

Во введении (**глава 1**) рассмотрены актуальность, цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения диссертационного исследования, выносимые на защиту.

В литературном обзоре (глава 2) представлен обзор научно-технической и патентной литературы в областях нанофильтрации органических сред, очистки газов от диоксида углерода и структурных особенностей высокопроницаемых стеклообразных полимеров. Показано, что нанофильтрация органических сред, как баромембранный процесс, является перспективной малоэнергоёмкой технологией для разделительных задач в нефтехимической, химической и пищевой промышленности, а регенерация абсорбентов диоксида углерода при повышенных давлениях с использованием мембранных контакторов может быть реализована на основе высокопроизводительных мембран со сплошным селективным слоем. В качестве перспективных материалов композиционных мембран рассмотрены высокопроницаемые стеклообразные полимеры, что и определило постановку настоящей работы.

В третьей главе охарактеризованы объекты исследования, прежде всего, это высокопроницаемые стеклообразные полимеры (17 полимеров, сополимеров и их смесей), гомологические ряды органических растворителей (спиртов, альдегидов и олефинов), 6 промышленных красителей в качестве растворенных веществ для моделирования разделительных задач гомогенного катализа в нефтехимии; наиболее распространенные промышленные физические и химические абсорбенты для очистки газовых потоков от диоксида углерода.

Описаны методики получения сплошных и композиционных мембран для нанофильтрации и регенерации абсорбентов в мембранном контакторе. Подробно изложена методика гидростатического взвешивания для исследования микрогетерогенности и определения плотности и доли свободного объема мембранных материалов, а также измерения сорбции и набухания полимеров.

Измерение проницаемости мембран по индивидуальным газам (азот, кислород и углекислый газ) осуществлялось объемным методом при давлениях до 40 атм. и температурах до 100°C, а проницаемости абсорбционных жидкостей через мембранные материалы при температуре 100°C проводилось в ячейке тупикового типа при давлениях до 40 атм.

Изучение нанофильтрационных характеристик мембран проводилось в ячейках тупикового типа при перепаде давления до 30 атм. Низкие значения потока пермеата определялись с помощью объемного метода с использованием калиброванного капилляра, а высокие - весовым методом. Исследование процесса регенерации абсорбентов углекислого газа проводилось на установке, основными компонентами которой являлись мембранный абсорбционный и мембранный десорбционный модули, работающих по принципу мембранных контакторов газ-жидкость.

Для характеристики мембранных материалов и мембран использованы современные физико-химические методы анализа: ИК спектроскопия, СЭМ, РФЭС, низкотемпературная адсорбция азота, гелиевая пикнометрия, методики определения краевых углов смачивания.

В четвертой главе представлены полученные результаты исследований и их обсуждение. Для понимания и прогнозирования мембранных характеристик высокопроницаемых стеклообразных полимеров в работе исследована структура свободного объема этих мембранных материалах. Для этих целей вполне обосновано использован метод гидростатического взвешивания в бинарных растворах этанол-вода (соответственно, смачивающая и несмачивающая жидкость для гидрофобного полимера) с одновременным измерением степени набухания пленки полимера. При низком содержании этанола в растворе наблюдалось увеличение сорбции жидкости полимером при отсутствии его набухания. Это логично объяснено тем, что исследованные высокопроницаемые стеклообразные полимеры содержат изначально существующие элементы свободного объема (микропустоты или микропоры), которые доступны для проникновения и сорбции молекул жидкости без изменения объема образца. При дальнейшем увеличении концентрации этанола наблюдается увеличение сорбции с одновременным ростом степени его набухания.

Определена доля доступного свободного объема FAV в зависимости от содержания этанола в растворе. Рассчитаны также две дополнительные характеристики: максимальное удельное содержание доступного свободного объема FAV_t в этаноле, и доля доступного свободного объема FAV_{bs} полимера без объемного набухания. Обнаружено, что величина FAV_t изменяется в следующем порядке: ПТМСП (30%) > ПТМСП/ПВТМС (90/10) (27%) > ПТМСП/ПВТМС (80/20) (25%) > ПВТМС (24%) > ПТМСП (23%) > ПТМСП (22%) > ПТМСП/ПВТМС (70/30) (21%) > РИМ-1 (17%) > ПМП (16%) > ПТМСП/ПВТМС (40/60) (11%) > ПВТМС (4%). Полученные результаты позволили заключить, что более 60% свободного объема мембранного материала на основе высокопроницаемого стеклообразного полимера представляет собой взаимосвязанные элементы неотрелаксированного свободного объема (микропустоты или микропоры), размер которых соизмерим или превышает размер молекулы этанола.

Полученные зависимости коэффициента проницаемости жидкости от состава исходной смеси вода-этанол для сплошных мембран ПТМСП, ПТМСП, ПМП и РИМ-1 свидетельствуют, что при низкой концентрации этанола в смеси проницаемость жидкости отсутствует, то есть имеется пороговое значение концентрации этанола в исходном растворе, после которого возникает поток жидкости через мембрану. Предложена модель, которая удовлетворительно описывает полученные экспериментальные зависимости.

Исследование проницаемости физических и химических абсорбентов через ПТМСП, ПТМСП и ПМП при трансмембранном давлении 40 атм. и температуре 100°C показало, что эти полимеры непроницаемы для воды и водных растворов алканоламинов (хемосорбентам), но проницаемы для органических абсорбентов (Genosorb 300, Genosorb 1753 и пропиленкарбонат). Сделано логичное заключение, что ключевым условием для отсутствия потока абсорбента через мембрану является низкое средства

абсорбционной жидкости к материалу мембраны, то есть низкие значения сорбции и набухания полимера в абсорбенте.

Изучения влияния свойств органического растворителя и природы растворенного вещества (маркера) на нанофильтрационные характеристики мембран позволило заключить о сопряженности потоков растворителя и нейтрального красителя при переносе через мембраны ПТМСП и о существенной роли заряда маркера. Это проявляется в отрицательном значении коэффициента задержания нейтрального маркера при коэффициенте задержания катионного маркера 59%, а анионного 86%, что согласуется с изменением коэффициента распределения (K), отражающего сродство маркера к полимеру мембраны в данном растворителе. Таким образом, нанофильтрационные характеристики высокопроницаемых стеклообразных полимеров определяются, прежде всего, их сорбционным поведением по отношению к задерживаемому компоненту разделяемой органической среды.

Повышенное сродство между полимером РІМ-1 и нейтральным маркером (коэффициент распределения K на два порядка больше, чем для ПТМСП и ПМП) позволило автору впервые предложить полимерный материал РІМ-1 в качестве селективного сорбента нейтральных по своей природе веществ на фоне присутствия других соединений. Конкурентная сорбция (фракционирование) нейтрального и анионного маркеров проводилась с использованием в качестве растворителя бинарной смеси вода-этанол (30/70), а последующая регенерация РІМ-1 осуществлялась толуолом. В результате двух циклов регенерации анионный маркер концентрируется в исходном растворе и его потери не превышают 1-2%. Рассмотрена возможность использования мембран из сшитого РІМ-1 в качестве мембранного материала для рекуперации растворителей методом нанофильтрации и предложена схема интегрированного способа сорбция/нанофильтрация.

В работе также впервые предложен одностадийный способ фракционирования растворенных соединений фильтрацией 3-х компонентной смеси через нанофильтрационную мембрану при условии наличия отрицательного значения коэффициента задержания одного из растворенных веществ.

С целью разработки нанофильтрационных мембран, устойчивых в условиях процесса гидроформилирования, в работе изучены физико-химические и мембранные свойства сополимеров 1-триметилсилил-1-пропина (ТМСП) и 1-(3,3,3-трифторпропилдиметилсилил)-1-пропина (ТФПС) с различным содержанием фторсодержащих звеньев (9 сополимеров с содержанием ТФПС до 46 мол.%). Показано, что доля доступного свободного объема снижается с 30 до 19 % при увеличении содержания фторсодержащих звеньев, при этом возрастает устойчивость сополимеров в среде реакционной смеси (олефины и альдегиды). Однако устойчивость в высших олефинах, наряду с устойчивостью в альдегидах, наблюдалась только при содержании ТФПС звеньев 41 и 46 мол.% в сополимере.

Исследование регенерации абсорбентов диоксида углерода в мембранном контакторе высокого давления проводились с использованием сплошных мембраны на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП и 11 промышленных абсорбентов, а также композиционных мембран на основе ПТМСП, нанесенного на металлокерамическую пористую подложку. С использованием ИК спектроскопии была подтверждена химическая устойчивость ПТМСП, ПТМГП и ПМП в средах физических и химических абсорбентов диоксида углерода при высоких температурах и изучена регенерация 30%-ного водного раствора ДЭА в мембранном контакторе высокого давления (мембранном десорбере). Показано, что при увеличении линейной скорости подачи абсорбента в мембранный десорбер поток десорбированного диоксида углерода объяснимо возрастает. При малых значениях линейной скорости потока абсорбента возможно достичь высокой степени регенерации ДЭА при 100°C за единичный проход абсорбента через мембранный контактор.

Результаты испытаний композиционной мембраны ПТМСП показали, что мембрана демонстрирует стабильную производительностью в режиме регенерации в течение 100 часов при температуре 100°C, 30 атм и при $\text{pH} \geq 11$. Применение композиционной мембраны вместо сплошной позволяет увеличить поток десорбированного диоксида углерода, однако не пропорционально уменьшению толщины слоя ПТМСП. Это позволило предположить, что помимо сопротивления массопереносу со стороны композиционной мембраны в системе газожидкостного мембранного контактора важную роль при регенерации аминных абсорбентов играют также иные факторы, например, скорость обратимых реакций в среде абсорбента.

Анализ результатов работы в целом позволяет сделать вывод о том, что несомненными элементами **научной новизны** диссертационной работы являются следующие положения:

- впервые применительно к задачам наночистотного разделения органических сред и регенерации абсорбентов диоксида углерода в мембранных контакторах высокого давления проведены систематические исследования свободного объема и проницаемости жидкостей через мембраны на основе представительного ряда гидрофобных высокопроницаемых стеклообразных полимеров - 17 полимеров, сополимеров и их смесей, свободный объем которых варьируется в диапазоне 4-30%;

- впервые показано, что микропористая природа высокопроницаемых стеклообразных полимеров обеспечивает более высокие значения коэффициентов проницаемости растворителей в условиях наночистоты по сравнению с другими описанными в литературе полимерными материалами, а непроницаемость этих полимеров для типичных промышленных химических абсорбентов на основе водных растворов алканолamines позволяет их использование в мембранных контакторах для очистки газовых смесей от диоксида углерода;

- впервые предложен метод исследования структуры неотрелаксированного свободного объема, доступного для молекул органических растворителей, и определены величины доли общего доступного свободного объема при наличии объемного набухания и доли доступного свободного объема в отсутствие объемного набухания, причем последняя величина составляет более 60% от общей доли свободного объема в исследованных полимерах и именно она ответственна за высокие транспортные характеристики этих мембранных материалов;

- выявлены закономерности поведения селективности нанофильтрационного разделения, характеризуемой коэффициентом задержания растворенного вещества, моделирующего размеры гомогенного катализатора, и показано, что в зависимости от природы растворенного вещества и разделяемой органической среды коэффициент задержания может быть как положительным, так и отрицательным; при этом отрицательные значения коэффициента задержания обусловлены высокими значениями коэффициента распределения соответствующего растворенного вещества между мембраной и разделяемой органической средой и сопряженностью потоков растворителя и растворенного вещества;

- впервые обнаружен эффект асимметрии проницаемости и селективности разделения в процессе нанофильтрационного разделения органических веществ, реализующийся для односторонне модифицированной в плазме мембраны; при этом транспорт органического растворителя со стороны мембраны, обработанной в плазме, снижается до двух раз по сравнению с потоком с немодифицированной стороны мембраны и показано, что плазменная обработка сопровождается увеличением поверхностной энергии модифицированной стороны мембраны и что важнейшим фактором, определяющим величину потока, является сродство жидкой среды к той поверхности мембраны, с которой она контактирует;

- продемонстрировано, что мембранные материалы на основе исследованных высокопроницаемых стеклообразных полимеров химически устойчивы в промышленных абсорбентах диоксида углерода при температурах до 100°C и трансмембранном давлении 40 атм;

- впервые показано, что заполнение элементов неравновесного свободного объема жидкостью в процессе ее сорбции и набухания полимера не является достаточным условием для появления потока жидкости через мембрану из высокопроницаемого стеклообразного полимера; найдено, что имеются пороговые значения сорбции и набухания, ниже которых перенос жидкости через мембрану отсутствует, что очень важно для использования мембраны в контакторе высокого давления; выше пороговых значений наблюдается поток жидкости через мембрану и его величина возрастает при увеличении сродства жидкости к материалу мембраны, что важно для реализации высокопроизводительных процессов нанофильтрационного разделения органических сред.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе.

Все научные положения, выводы и рекомендации диссертационной работы Волкова А.В. обоснованы и имеют значительную степень достоверности. Выводы и практические рекомендации являются логическим следствием проведенных экспериментальных исследований и полученных результатов, достоверность которых обеспечивается использованием различных методов для определения экспериментальных величин с привлечением современных физико-химических методов исследования.

Практическая ценность результатов.

Полученные результаты послужили основанием для предложения фторсодержащих сополимеров ТФПС-со-ТМСП в качестве мембранных материалов, устойчивых в олефинах и альдегидах и перспективных для выделения гомогенных катализаторов в процессе гидроформилирования. Реализован на лабораторном уровне процесс регенерации химических абсорбентов углекислого газа в мембранном контакторе высокого давления с использованием композиционных мембран на основе ПТМСП. Предложен одностадийный способ нанофильтрационного фракционирования растворенных веществ с использованием эффекта отрицательного коэффициента задержания и интегрированный способ разделения сорбция/нанофильтрация с использованием полимера РИМ-1 в качестве сорбента.

Соответствие содержания диссертации указанной специальности

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, перwapорационных, ионообменных, газоразделительных) при мембранном разделении компонентов жидких и газовых смесей и мембранном катализе» и 5. «Комбинированные процессы мембранной технологии (сочетание мембранных процессов с другими процессами химической технологии: адсорбцией, ректификацией и др.)».

Замечания и вопросы по работе

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Задача выделения гомогенных катализаторов методом нанофльтрации на основе исследованных полимеров сформулирована нечетко и не решена до конца. Выбор модельной системы на основе нейтральных красителей (маркеров) для имитации размеров гомогенных катализаторов и перенос полученных данных на реальные промышленные системы не обоснован.

2. Из материалов диссертации не до конца ясен механизм массопереноса разделяемых жидких смесей через полимерную матрицу.

3. Известно, что одна из важнейших проблем при десорбции газов в колонных аппаратах – вспенивание абсорбента. Однако, в диссертационной работе Волкова А.В. при анализе десорбции диоксида углерода в мембранном контакторе не учтено возможное вспенивание жидкости с образованием дополнительного газо-жидкостного слоя, затрудняющего массоперенос.

4. Многие выводы и положения диссертационной работы носят очевидный характер. Так, например:

стр. 240 Вывод 6 : «... в зависимости от природы растворенного вещества коэффициент задержания может быть как положительным, так и отрицательным.»

стр. 241 Вывод 8 «Показано, что плазменная обработка сопровождается увеличением поверхностной энергии модифицированной стороны мембраны и что важнейшим фактором, определяющим величину потока, является сродство жидкой среды к поверхности мембраны, с которой она контактирует» и пр.

5. В диссертации присутствуют стилистически неудачные выражения, такие как: «уникальная микропористая природа», «рекордные значения коэффициентов проницаемости» и пр.

Заключение

По актуальности темы, новизне, объему и достоверности экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической значимости диссертация Волкова Алексей Владимировича на тему «Высокопроницаемые стеклообразные полимеры для процессов разделения органических сред и регенерации абсорбентов диоксида углерода» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям по специальностям 02.00.13 – нефтехимия, химические науки и 05.17.18 – мембраны и мембранная технология, химические науки.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 34 научных трудах, в том числе: 29 статей (в изданиях Перечня ВАК — 29); 5 свидетельствах об официальной регистрации изобретений Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (в

соответствии с п. 3 ст. 7 Закона РФ «Об авторском праве и смежных правах» отнесены к объектам авторского права и приравнены к научным сборникам). Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Несмотря на приведенные замечания, считаю, что Волков Алексей Владимирович заслуживает ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.13 – Нефтехимия и 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук,
профессор, заведующий кафедрой мембранной технологии
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

Каграманов Георгий Гайкович

«28» ноября 2016 г.

125047 г. Москва, Миусская пл., д.9
Тел.: +7-499-978-82-60, Факс +7-499-978-82-60
E-mail: kadri@muctr.ru
www.muctr.ru

Подпись профессора Г.Г. Каграманова удостоверяю

Ученый секретарь РХТУ имени Д.И. Менделеева
т.н., профессор



Гусева Т.В.

В диссертационный совет Д 501.001.97
при федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
от Каграманова Георгия Гайковича

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. Каграманов Георгий Гайкович, гражданин РФ.

2. Доктор технических наук, 05.17.18-мембраны и мембранная технология, профессор;

3. Основное место работы:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Факультет Инженерной химии, заведующий кафедрой мембранной технологии;

4. Адрес места работы:

125047, г. Москва, Мусковская площадь, д.9;

Тел.: +7(499)978-82-60;

e-mail: kadri@muetr.ru

5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:

Kagramanov, G. G.; Farnosova, E. N.. Effect of solution composition on selectivity of reverse osmosis and nanofiltration membranes. // Petroleum chemistry. - 2012. - V. 52. - No. 8. - P. 625-630.

Fatiyants, E. Kh.; Berezkin, V. V.; Kagramanov, G. G.. Methods for modification of track-etched membranes designed for separation of biological objects. // Petroleum chemistry. - 2013. - V. 53. - No. 7. - P. 471 - 481.

Коломкина А.Д., Шитова В.О., Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г., Мембранные методы разделения культуральной жидкости. // Успехи в химии и химической технологии. - 2015. - Т. 29. - № 2. - С. 113-115.

Голованева Н.В., Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н., Нанофильтрационная очистка воды от солей жесткости. // Вода: химия и экология. - 2014. - № 5. - С. 36-41.

Голованева Н.В., Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрации. Часть 1. Механизм мембранного разделения в процессе нанофильтрации. // Химическая промышленность сегодня. - 2014. - № 1. - С. 47-52.

Голованева Н.В., Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрации. Часть 2. Механизм мембранного разделения в процессе нанофильтрации. // Химическая промышленность сегодня. - 2014. - № 3. - С. 54-56.

Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н., Влияние состава раствора на селективность обратносомотических и нанофильтрационных мембран. // Мембраны и мембранные технологии. - 2012. - Т. 2. - № 3. - С. 233-240.

Доктор технических наук
05.17.18 – мембраны и мембранная технология,
профессор


Г.Г. Каграманов
2.09.2016 г.

Подпись *Г.Г. Каграманова*

Вартамен М.Н.