

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.060.04 НА БАЗЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской

академии наук (ИМЕТ РАН)

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА

ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 12 октября 2017 года № 4-2017

О присуждении ПЯТКОВУ ЕВГЕНИЮ СЕРГЕЕВИЧУ, гражданство РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Мезопористые керамические мембраны для фракционирования низкомолекулярных углеводов» по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» принята к защите 18 мая 2017 года, протокол № 3-2017, диссертационным советом Д 002.060.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, созданным приказом Минобрнауки РФ №714/нк от 02.11.2012 г.

Соискатель, Пятков Евгений Сергеевич, 1974 года рождения, в 2000 году завершил обучение на физическом факультете Челябинского государственного университета с присвоением квалификации «физик» по специальности «Физика твердого тела». В 2004 году заочно окончил Тюменский государственный нефтегазовый университет по специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» с присвоением квалификации «инженер» по указанной специальности. С декабря 2015 по настоящее время Пятков Евгений Сергеевич прикреплен к Федеральному государственному бюджетному учреждению науки Институту металлургии и материаловедения

им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) для подготовки диссертации на соискание ученой степени кандидата наук без освоения программ подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук и на кафедре наноматериалов Факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

**Научный руководитель** – доктор химических наук, профессор, академик РАН **Солнцев Константин Александрович**, Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

**Официальные оппоненты:**

1) **Каграманов Георгий Гайкович**, доктор технических наук, профессор, Заведующий кафедрой мембранной технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

2) **Тарасовский Вадим Павлович**, кандидат технических наук, заместитель генерального директора по науке Закрытого Акционерного Общества Научно-технический центр «Бакор», дали положительные отзывы о диссертации.

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)** г. Москва в своем положительном заключении, составленном доктором химических

наук, заведующим лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе Приходченко Петром Валерьевичем и утвержденном заместителем директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) доктором химических наук, член-корреспондентом РАН Жижиным Константином Юрьевичем, отмечает, что диссертация Пяткова Евгения Сергеевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная научная и практическая задача по разработке и созданию новых мезопористых керамических мембран для эффективного фракционирования низкомолекулярных углеводов. Проведенные эксперименты и предложенные теоретические модели позволили оптимизировать методику формирования мембран анодного оксида алюминия в режиме «жесткого» анодирования, подобрать оптимальную микроструктуру мембран для реализации процессов капиллярной конденсации газа и предложить модель, позволяющую оценивать газопроницаемость мембран в режиме капиллярной конденсации, а также определить ключевые факторы, влияющие на эффективность фракционирования смесей, содержащих тяжелые углеводороды. Несмотря на замечания, по актуальности поставленных задач, объему и законченности проведенных исследований, а также по степени научной и практической значимости полученных результатов диссертация Пяткова Е.С. отвечает всем критериям, предъявляемым к работам на соискание учёной степени кандидата технических наук, соответствует пунктам 9, 10, 11, 13, и 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года и паспорту специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», а её автор, Пятков Евгений Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности

05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Ведущая организация в своем положительном заключении делает соискателю ряд замечаний следующего содержания:

1. Из работы остается неясной необходимость формирования промежуточного слоя с диаметром пор 40 нм при получении асимметричных мембран с крупнопористым слоем с диаметром пор 100 нм и селективным слоем с диаметром пор 5-10 нм. Кроме того, автором не проведено сравнение газопроницаемости мембран, обладающих различным диаметром пор в селективном слое, что затрудняет понимание выбора указанной асимметричной структуры для фракционирования углеводородов.
2. В предложенном автором описании механизма транспорта газа в режиме капиллярной конденсации не учитывается термодинамическая составляющая процесса конденсации и испарения газа. Так при конденсации газа со стороны сырьевого потока происходит выделение тепла, а при испарении конденсата со стороны пермеата происходит поглощение тепла. В связи с этим, возникает вопрос – не является ли процесс переноса тепла через мембрану и конденсированную фазу лимитирующей стадией, определяющей проницаемость мембраны.
3. В работе не представлены результаты исследования химического и фазового состава мембран. В то же время из литературы известно, что пленки анодного оксида алюминия являются рентгеноаморфными. В связи с этим возникает вопрос химической устойчивости таких пленок как в попутном нефтяном газе, содержащим природные «кислые» компоненты (например,  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$ ), либо компоненты, используемые для кислотной обработки нефтяных скважин (например,  $\text{HCl}$ ).
4. На основании проведенных экспериментов по фракционированию газовых смесей, содержащих пары воды, остается непонятным методика удаления льда, образующегося на конденсере, при его температуре ниже  $0^\circ\text{C}$ . Также не оценена скорость формирования льда на конденсере в различных условиях.

Соискателем Пятковым Е.С. материалы по теме диссертационной работы опубликованы в 6 работах, в том числе 4 статьях в российских и зарубежных научных журналах и 2 тезисах докладов на всероссийских конференциях, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Опубликованные работы в достаточной степени отражают содержание диссертации.

**Основные публикации по теме диссертации:**

1. Петухов Д.И., Лукашин А.В., Елисеев А.А., **Пятков Е.С.**, Суртаев В.Н. Удаление тяжелых углеводородов из нефтяного газа с использованием капиллярной конденсации на микропористых мембранах, Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть» 4-2015, Выпуск 41, с. 27-31.
2. Petukhov D.I., Berekchiian M.V., **Pyatkov E.S.**, Solntsev K.A., Eliseev A.A. Experimental and theoretical study of vapour transport through nanochannels of anodic alumina membranes, The Journal of Physical Chemistry C, 2016, Vol. 120, N. 20, pp. 10982-10990.
3. **Пятков Е.С.**, Суртаев В.Н., Петухов Д.И., Чернова Е.А., Лукашин А.В., Солнцев К.А., Елисеев А.А., Подготовка нефтяного газа с использованием капиллярной конденсации в порах асимметричных мембран анодного оксида алюминия, Нефтяное хозяйство, 2016, № 5, с. 82-85.
4. **Пятков Е.С.**, Берекчиян М.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Петухов Д.И., Солнцев К.А., Оптимизация методики удаления барьерного слоя для получения высокопроницаемых механически прочных мембран анодного оксида алюминия, Материаловедение, 2017, № 7, с. 82-85.
5. **Пятков Е.С.**, Петухов Д.И., Елисеев А.А., Солнцев К.А., Подготовка попутного нефтяного газа с использованием капиллярной конденсации в порах асимметричных мембран анодного оксида алюминия // XIII Всероссийская научная конференция с международным участием Мембраны-2016. Нижний Новгород. 2016.

6. Поярков А. А., Пятков Е.С., Берекчиян М.В., Чернова Е.А., Лукашин А.В., Суртаев В.Н., Петухов Д.И., Елисеев А.А., Исследование процессов массопереноса через поры нанометрового размера // 51-ая Зимняя школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2017. Санкт-Петербург. 2017. ISBN.

На автореферат диссертации Пяткова Е.С. поступило 6 отзывов. Все отзывы положительные; имеются рекомендации и замечания.

1. Отзыв старшего научного сотрудника лаборатории атомной структуры и анализа поверхности Отдела физики и химии поверхности Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института Уральского отделения Российской академии наук, кандидата физико-математических наук Валеева Ришата Галеевича содержит следующие замечания:

– Проводились ли опытные испытания не на синтетической смеси газа, а на реальных образцах ПНГ, который может содержать также взвешенные частицы и кислые газы, которые, в свою очередь могут привести к ухудшению характеристик мембранных материалов.

2. Отзыв главного научного сотрудника Лаборатории мембранного газоразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза, доктора химических наук, профессора Ямпольского Юрия Павловича содержит следующие замечания:

– Результаты разделения газов с модифицированными (гидрофобизированными) мембранами примерно такие же, как в опытах с исходными мембранами АОА. Между тем краевой угол изменился (это показано), условия для капиллярной конденсации тоже должны быть иными. Как все это согласовать?

– Из Таблицы 2 следует, что степень отбора, реализованная в опытах, была довольно мала, 22%. Между тем для практической реализации необходимы, вероятно, большие степени отбора пермеата. При этом

сырьевой поток будет сильно обеднен высшими компонентами (селективность велика), значит, условия для капиллярной конденсации могут измениться. Это важный вопрос, и ответа на него в автореферате нет. Вероятно, это может быть предметом дальнейших исследований.

3. Отзыв заведующего кафедрой информационных компьютерных технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», доктора технических наук, профессора Кольцовой Элеоноры Моисеевны содержит следующие замечания:

– К недостатку диссертационной работы можно отнести отсутствие сравнения расчетов, проведенных с использованием диаграммы Де Пристера с результатами расчетов в программных пакетах, широко используемых при расчетах химических процессов, таких как ASPEN Hysys или SimSci PRO/II.

4. Отзыв заведующего кафедрой физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», доктора химических наук, профессора Шейна Анатолия Борисовича содержит следующие замечания:

– В качестве гидрофобизирующего агента, используется диметилметоксиоктадецилсилан ( $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2CH_3O$ ), однако в тексте автореферата обоснование выбора данного реагента отсутствует.

– Проводилось ли количественное измерение эффективности иммобилизации диметилметоксиоктадецилсилана на поверхностных гидроксильных группах анодного оксида алюминия.

5. Отзыв ведущего научного сотрудника Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кандидата химических наук, доцента Савилова Сергея Вячеславовича содержит следующие замечания:

– В автореферате отсутствуют данные ИК- и КР-спектроскопии, подтверждающие модификацию мембран гидрофобизирующим агентом.

– Почему для подтверждения химического связывания не использовались данные ТГ-МС или элементного анализа.

– Необходимо уточнение времени стабильной работы модифицированной мембраны при низких температурах.

– Почему величины площади удельной поверхности приводятся с различным числом значащих цифр.

6. Отзыв главного специалиста Управления химизации производственных процессов Департамента добычи нефти и газа ПАО «НК «Роснефть», кандидата химических наук, Невядовского Евгения Юрьевича без замечаний.

**Выбор ведущей организации и официальных оппонентов** обосновывается их компетенцией, наличием публикаций и достижений в области разработки и применения новых материалов. Высокая научная квалификация и авторитет официальных оппонентов и ведущей организации позволяет им объективно оценить научную и практическую значимость представленной в диссертационный совет работы.

**В дискуссии по диссертационной работе приняли участие** доктор физико-математических наук Белоусов В.В., заведующий лабораторией функциональной керамики ИМЕТ РАН; доктор химических наук Падалко А.Г., заведующий лабораторией Физикохимии баротермических процессов ИМЕТ РАН; доктор химических наук Беляков А.В., декан факультета химической технологии силикатов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (РХТУ); доктор технических наук, член-корреспондент РАН Баринов С.М., заведующий лабораторией керамических композиционных материалов ИМЕТ РАН.

**Диссертационный совет отмечает,** что на основании выполненных соискателем исследований:



- **разработана** методика формирования мембран анодного оксида алюминия в режиме «жесткого» анодирования, позволяющая значительно снизить тепловыделение на начальной стадии процесса за счет предварительного формирования защитного барьерного слоя. Данная методика позволяет формировать мембраны с заданным диаметром пор в диапазоне от 100 до 200 нм на площади до 10x10 см;

- **оптимизирована** методика формирования асимметричных мембран анодного оксида алюминия путем уменьшения напряжения или плотности тока в процессе синтеза. Для первой методики определены предельные скорости уменьшения напряжения анодирования, при которых не происходит остановки роста пористой структуры и происходит ветвление пор. С использованием второй методики показано, что при контролируемом уменьшении плотности тока, остановки процесса роста оксидной пленки не наблюдается, при этом по результатам анализа потенциометрической зависимости можно подобрать оптимальные условия для формирования мезопористого слоя в потенциостатическом режиме;

- **изучены** механические свойства мембран анодного оксида алюминия. В экспериментах по растяжению образцов измерен модуль Юнга, составивший 146 ГПа. Определена зависимость предела прочности материала мембраны от продолжительности травления (пористости материала). Установлено, что прочность материала мембраны на разрыв линейно уменьшается с увеличением пористости мембраны с 900 МПа (для мембран пористостью 3%) до 25 МПа (пористость мембраны 53%);

- **изучен** процесс капиллярной конденсации индивидуальных газов в каналах нанометрового размера. Эффект увеличения проницаемости мембраны в режиме капиллярной конденсации объяснен за счет увеличения градиента давления в жидкой фазе конденсата под менисками. На основании предложенной модели сделано предположение о перспективности использования асимметричных мембран, ориентированных мезопористым

слоем к сырьевому потоку. Использование данного подхода позволяет достичь рекордных значений проницаемости по конденсирующемуся компоненту на примере изобутана (до  $500 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ );

- **выполнено** моделирование процесса фракционирования смесей углеводородов с использованием уравнений состояния газов. По результатам моделирования установлено, что ключевым фактором, определяющим эффективность отбора тяжелых углеводородов из смеси, является температура мембраны, кроме того для эффективного удаления конденсирующихся компонентов из ПНГ необходимо поддерживать давления сырьевой смеси равным или выше давления конденсации на плоской поверхности. Для увеличения эффективности очистки сырьевой смеси необходимо уменьшать температуру мембраны, снижать давление со стороны пермеата, увеличивать диаметр пор и уменьшать толщину мембраны. Для мембраны с радиусом пор 10 нм показана возможность извлечения до 85,8% углеводородов  $\text{C}_{3+}$  из смеси газов состава 67,5%  $\text{CH}_4$ , 7,3%  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 10,3%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 5,4%  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , 2,6%  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , 1,4%  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ , 1,6%  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ , 3,9%  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (приведены объемные проценты) при захолаживании мембраны до  $-45^\circ\text{C}$ . При этом суммарная степень отбора газа составляет 25,2%. С использованием построенной модели был проведен расчёт тепловой энергии, необходимой для очистки сырьевой смеси. Расчеты, проведённые с использованием предложенной модели, были успешно подтверждены в экспериментах по фракционированию смесей, имитирующих по своему составу ПНГ. Была продемонстрирована экспериментальная возможность удаления из сырьевой смеси более 80% пропана и более тяжелых углеводородов в пермеат в режиме капиллярной конденсации при незначительном охлаждении мембраны, что позволяет снизить температуру точки росы газовой смеси по углеводородам до  $-40 \div -50^\circ\text{C}$ .

**Теоретическая значимость** исследования обоснована развитием научных основ метода фракционирования углеводородов в режиме капиллярной конденсации, а также развитием теоретических моделей,

позволяющих оценить проницаемость мезопористых мембран в режиме капиллярной конденсации.

**Применительно к проблематике диссертации** результативно (эффективно, то есть с получением обладающих научной новизной результатов) использованы методики формирования мембран анодного оксида алюминия, для характеристики которых использован комплекс физико-химических методов исследования структуры, состава и функциональных свойств неорганических мембранных материалов:

- **разработаны** подходы к синтезу мембран анодного оксида алюминия на площади, достаточной для их практического применения ( $100 \text{ см}^2$ ). Синтезированные мембраны обладают необходимой прочностью и иерархической пористой структурой, в которой селективный слой определяет давление начала конденсации.
- **выявлены** особенности проведения процесса фракционирования смесей углеводородов, имитирующих по своему составу попутный нефтяной газ в режиме капиллярной конденсации. Установлено, что ключевым фактором, определяющим эффективность отбора тяжелых углеводородов из смеси, является температура мембраны.
- **установлено** что в экспериментах по фракционированию смеси газов с содержанием фракции  $C_{3+}$  около 25% на мембранах анодного оксида алюминия, охлажденных до температуры  $-45^\circ\text{C}$ , происходит удаление до 85% данной фракции в конденсированный пермеат при незначительном отборе фракции  $C_1-C_2$ . Реальный фактор разделения для пары газов  $i-C_4H_{10}/CH_4$  в условиях эксперимента составил 33,3.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** заключается в том, что созданные мембраны анодного оксида алюминия с иерархической пористой структурой могут найти широкое применение в процессах подготовки природного и попутного нефтяного газа до требований нормативных документов.

- **Разработана** воспроизводимая методика формирования мембран анодного оксида алюминия на площади до  $100 \text{ см}^2$ , имеющих асимметричную пористую структуру, обуславливающую высокие значения газопроницаемости в режиме капиллярной конденсации (до  $500 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ ). Благодаря высокой механической прочности мембраны можно эксплуатировать при перепадах давления до 10 бар.
- **Разработана** методика подготовки попутного газа, которая является перспективной для использования как на месторождении, так и на газоперерабатывающих производствах, и благодаря высокой производительности мембран более  $300 \text{ нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$  и возможности работать при низких давлениях сырьевой смеси (5-7 бар) позволяет снизить капитальные затраты и повысить экономическую эффективность за счет снижения отбора легких компонентов по сравнению с традиционной мембранной технологией.

#### **Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

Экспериментальные результаты получены на современном российском и зарубежном оборудовании; показана сходимость результатов параллельных опытов и воспроизводимость использованных методик; применен комплекс взаимодополняющих физико–химических методов исследования структуры и свойств синтезированных образцов мезопористых керамических мембран анодного оксида алюминия с прямыми порами и иерархической пористой структурой, как в исходном виде, так и мембран, поверхность стенок пор которых покрыта гидрофобным модификатором – диметилмотоксиоктадецилсиланом; достоверность результатов инструментальных методов физико–химического анализа обеспечена использованием современных приборов, отвечающим требованиям ГОСТа.

#### **Личный вклад автора:**

все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии, интерпретация основных научных результатов осуществлялась совместно с соавторами публикаций;

результаты диссертационной работы были доложены и обсуждались на 2 российских и международных конференциях, из них 1 устное сообщение сделано диссертантом лично.

**Диссертационный совет констатирует**, что диссертация Пяткова Е.С. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача по установлению закономерностей процесса фракционирования низкомолекулярных углеводов с использованием мезопористых керамических мембран анодного оксида алюминия в режиме капиллярной конденсации.

На заседании 12 октября 2017 года Диссертационный совет Д 002.060.04 пришел к выводу о том, что представленная работа соответствует критериям п. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор – Пятков Евгений Сергеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11. – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 7 докторов наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 15 , против – 0 , недействительных бюллетеней – нет .

Зам. председателя диссертационного совета

Д 002.060.04, д.т.н., член-корр. РАН


 С.М. Баринов

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 002.060.04, к.т.-м.н.

 С.Н. Ивичева

12.10.2017

  
*Подписано в диссертационном совете «С.Н. Ивичевой»*  
*Ученый секретарь ИДБ РАН Алексей Юрьевич*