

ПЯТКОВ ЕВГЕНИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**МЕЗОПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ
ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

Специальность

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва-2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН 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

Научный консультант: кандидат химических наук,
доцент
Елисеев Андрей Анатольевич

Официальные оппоненты: **Каграманов Георгий Гайкович**
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева»,
заведующий кафедрой мембранной
технологии

Тарасовский Вадим Павлович
кандидат технических наук
Федеральное государственное учреждение
«Московский политехнический
университет», доцент
Закрытое Акционерное Общество
Научно-технический центр «Бакор»,
зам. ген. директора по науке

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится «12» октября 2017 года в 14:00 на заседании Диссертационного Совета Д 002.060.04 С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru/> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат разослан «14» июня 2017 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.060.04,
кандидат геолого-минералогических наук

Ивичева Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время, активно развиваются новые технологии, направленные на создание и использование неорганических материалов в качестве мембран для проведения различных процессов разделения. Несмотря на то, что сегодня основной объем рынка мембран приходится на полимерные мембраны, доля неорганических мембран за последние десять лет увеличилась с 8% до 15%. Неорганические мембраны, состоящие из различных тугоплавких оксидов (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) [1], алюмосиликатов (цеолиты) [2], борсиликатных стекол (Vycor) [3, 4], металлов [5] или углерода [6] на сегодняшний день активно используются в следующих процессах:

- Выделение водорода из продуктов газификации угля
- Выделение углекислого газа из природного газа и дымовых газов
- Выделение воды из смеси продуктов различных химических реакций
- Очистка жидкости от взвешенных частиц в процессах ультра- и микрофльтрации
- Высокотемпературный мембранный катализ

К преимуществам неорганических мембран, по сравнению с полимерными следует отнести более высокую химическую и термическую стабильность, что позволяет существенно увеличить срок эксплуатации таких мембран, в особенности, при эксплуатации в контакте с агрессивными средами: “кислыми” газами (CO_2 , H_2S), углеводородами, окислительными средами при высокой температуре, а также растворами кислот. Для синтеза неорганических мембран, в основном, используются такие подходы, как спекание порошков (керамический метод синтеза), золь-гель технология, химическое осаждение из газовой фазы, а также различные комбинации этих методов. Следует отметить, что данные синтетические подходы определяют большинство недостатков неорганических мембран: их дороговизну и трудности контроля параметров микроструктуры, определяющих транспортные свойства и селективность мембран. В связи с этим, сегодня активно развивается подход, связанный с использованием в качестве мембран оксидных пленок, полученных методом анодного окисления металла [7-9]. К преимуществам данного метода следует отнести возможность синтеза мембран, обладающих системой цилиндрических пор со средним диаметром от 5 до 300 нм, проходящих сквозь всю мембрану. Важной особенностью процесса анодирования является возможность задания параметров структуры – диаметра пор, пористости и толщины мембраны на стадии синтеза.

Основным механизмом переноса газа через такие мембраны является кнудсеновская диффузия, которая реализуется, в случае, если длина свободного пробега молекул газа превышает диаметр пор [10]. Данный механизм диффузии обладает весьма низкой селективностью, которая пропорциональна квадратному корню из отношения молекулярных масс протекающих газов. Однако селективность таких мембран может быть повышена за счет перехода от кнудсеновского механизма к механизму капиллярной конденсации. Ранее в литературе активно изучался транспорт паров бутана и изобутана через пористые стекла Vycor [3, 4], и было показано, что при реализации условий капиллярной конденсации происходит резкое увеличение потока газа через мембрану, а, кроме того, должна возрасти селективность газа за счет блокировки каналов жидкой фазой конденсата. Одним из направлений использования данного эффекта может являться подготовка попутного нефтяного газа (ПНГ) по качеству до требований нормативных документов для транспортировки по магистральным газопроводам, а также для использования в качестве топлива для

бытовых и производственных нужд. Качество подготовки ПНГ определяется температурой точки росы по воде (TTR_{H_2O}) и по углеводородам ($TTR_{ув}$), а также остаточным содержанием кислых компонентов (CO_2 , H_2S , меркаптаны). Для уменьшения температуры точки росы по углеводородам необходимо удалять из ПНГ пропан и более тяжелые фракции. Для их энергетически эффективного выделения, оптимальными представляются схемы разделения, основанные на селективной капиллярной конденсации газов в порах керамических мембран. Предполагается, что капиллярная конденсация газов в каналах мембраны позволит существенно увеличить скорость транспорта тяжелых углеводородов через мембрану, а также повысить селективность газоразделения ввиду блокировки каналов мембраны жидкой фазой и ограниченной растворимости легких фракций в конденсированных углеводородах при достаточно высоких температурах (выше 240 К) [11]. Кроме того, узкое распределение пор по размерам в мембранах анодного оксида алюминия позволит добиваться узкого диапазона давления начала капиллярной конденсации, а также высокой скорости транспорта конденсата через поры. Для снижения давления начала конденсации, а, следовательно, повышения энергоэффективности процесса фракционирования, может быть использован подход, связанный с созданием асимметричных мембран с порами малого размера в которых происходит процесс конденсации. С учетом вышесказанного, разработка методов воспроизводимого синтеза мембран анодного оксида алюминия с оптимальной микроструктурой на большой площади, изучение течения конденсирующихся газов и газовых смесей, содержащих конденсирующиеся компоненты через мембраны, а также развитие методов модификации поверхности стенок пор мембран для увеличения стабильности процесса фракционирования газов, содержащих пары воды, несомненно, представляют собой взаимосвязанные **актуальные проблемы**.

Основной **целью** работы является разработка мезопористых керамических мембран для фракционирования низкомолекулярных углеводородов попутных нефтяных газов с использованием механизма капиллярной конденсации.

Для достижения этой цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Оптимизация методики синтеза образцов мембран анодного оксида алюминия на площади, достаточной для практического применения таких мембран. Оптимизация методики удаления барьерного слоя для создания мембран, обладающих механической прочностью на разрыв, достаточной для их практического применения. Синтез тестовых образцов мембран анодного оксида алюминия с цилиндрическими порами фиксированного диаметра и иерархической пористой структурой.
2. Изучение газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия по индивидуальным постоянным и конденсирующимся газам в зависимости от диаметра пор и структуры мембран.
3. Проведение экспериментов по изучению процесса фракционирования углеводородов с использованием смеси газов, имитирующих по своему составу попутный нефтяной газ при различных условиях эксперимента (температура конденсора, потоки сырьевой смеси, давления сырьевой смеси и пермеата).
4. Построение теоретической модели процесса разделения углеводородов в режиме капиллярной конденсации в каналах нанометрового размера.
5. Проведение технико-экономической оценки эффективности осушения попутного нефтяного газа с использованием капиллярной конденсации на асимметричных мезопористых керамических мембранах анодного оксида алюминия

В качестве **объектов исследования** в работе использовались исходные мембраны анодного оксида алюминия с прямыми порами и иерархической пористой структурой, как в исходном виде, так и мембраны, поверхность стенок пор которых покрыта гидрофобными модификаторами – алкилсиланами.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих **положений, которые выносятся на защиту**:

1. Предложена 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.

2. Проведена оптимизация методики 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 микропористого слоя в потенциостатическом режиме.

3. Впервые проведено изучение механических свойств 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%).

4. С использованием мезопористых мембран анодного оксида алюминия с прямыми порами заданного диаметра в диапазоне 10-100 нм 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 мелкопористым слоем к сырьевому потоку. Использование данного подхода позволяет достичь рекордных значений проницаемости по конденсирующемуся компоненту на примере изобутана (до $500 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$).

5. Моделирование процесса фракционирования смесей углеводородов проведено 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 C3+

из смеси газов состава 67,5% CH_4 , 7,3% C_2H_6 , 10,3% C_3H_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% C_6H_{14} (приведены объемные проценты) при захолаживании мембраны до -45°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 до температуры -45°C до 0°C , что позволяет снизить температуру точки росы газовой смеси по углеводородам до $-40 \div -50^\circ\text{C}$.

Практическая значимость работы:

1. Предложенные в рамках работы методики: формирования мембран анодного оксида алюминия в режиме «жесткого» анодирования с предварительным формированием защитного слоя, формирования асимметричных мембран при изменении напряжения анодирования, удаления барьерного слоя с контролем пористости мембраны позволяют синтезировать асимметричные мембраны анодного оксида алюминия, обладающие высокими значениями газопроницаемости в режиме капиллярной конденсации (до $500 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$), механической прочностью, позволяющей эксплуатировать мембраны при перепадах давления до 10 бар и возможностью воспроизводимого синтеза мембран на площади до 100 см^2 , что позволяет использовать формируемые мембраны для решения технологических задач.

2. Предложенный в рамках данной работы подход выделения тяжелых фракций конденсируемых компонентов газовых смесей с использованием капиллярной конденсации позволяет подготовить ПНГ по качественным показателям точки росы по углеводородам и по воде до требований нормативных документов. При этом незначительное охлаждение мембраны и подмембранного пространства до температуры от -45°C до 0°C позволяет реализовать условия для капиллярной конденсации газа в каналах асимметричной микропористой мембраны, которая, в этом режиме, характеризуется высокими значениями селективности по отношению к углеводородам или парам воды и позволяет удалять более 80% углеводородов C_3+ и более 98% паров воды из газовой смеси. Показано, что степень удаления тяжелых углеводородов и паров воды зависит от температуры, до которой охлаждается мембрана, что позволяет подбирать оптимальные условия фракционирования в зависимости от состава исходной газовой смеси. Кроме того, данный способ не требует полного захолаживания объема газа в надмембранном пространстве до заданной температуры. Предложенный способ подготовки попутного нефтяного газа является перспективным 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 на создание мембранных модулей. Способ также демонстрирует низкую степень отбора легких компонентов, что повышает экономическую эффективность данной технологии подготовки газа по сравнению с традиционной технологией и технологией газоподготовки на основе полимерных мембран, существенной проблемой которой являются потери метана при фракционировании.

3. Проведена технико-экономическая оценка эффективности очистки попутного нефтяного газа от влаги и тяжелых углеводородов с использованием капиллярной конденсации на асимметричных мезопористых керамических мембранах анодного оксида алюминия для “слабозагрязненного” и “жирного” газов. Произведена оценка стоимости работ по производству мембранного модуля, мембранных элементов, газового и холодильного контуров установки с производительностью 6 млн.м³/год, а также проектных и строительно-монтажных работ. ТЭО выполнено в рамках опционального подхода расчета NPV проекта в сравнении с существующими технологиями-аналогами – установками мембранной подготовки газа, на основе полволоконных мембран полидиметилсилоксана и традиционной технологии низкотемпературной конденсации. В качестве основных экономических эффектов выделено снижение капитальных затрат (за счет увеличения проницаемости мембраны по сравнению с аналогом более чем в 500 раз), снижение эксплуатационных затрат (за счет снижения себестоимости мембраны при необходимости замены) и снижение степени отбора полезных компонентов (C1-C2) при осушении газа.

Следует также отметить, что предложенные в рамках данной работы подходы могут быть распространены на удаление не только углеводородов, но и других конденсирующихся компонентов, таких как сероводород, меркаптаны и углекислый газ. Однако для проведения данного процесса необходимо существенно увеличить давление сырьевого потока.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на всероссийской конференции с международным участием Мембраны-2016 (Нижний Новгород, Россия), а также на 51-ой Зимней школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2017 (Санкт-Петербург, Россия).

Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 6 работах, в том числе 4 статьях в российских и зарубежных научных журналах и 2 тезисах доклада на всероссийских конференциях.

Вклад автора в диссертационную работу

В основу диссертации положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно автором в 2015-2017 гг. Работа выполнена в Институте металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН и Факультете наук о материалах Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 111 страницах машинописного текста, иллюстрирована 39 рисунками и 17 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 104 ссылок. Работа состоит из четырех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, в т.ч. технико-экономическая оценка полученных результатов) выводов и списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении дано обоснование актуальности темы выполненной работы, сформулирована цель, и поставлены задачи, которые необходимо решить для

достижения данной цели, продемонстрирована научная новизна и практическая значимость исследования.

2. Литературный обзор

Аналитический обзор литературы по теме диссертации включает в себя три основных раздела. Первый раздел обзора посвящен структуре и методам синтеза неорганических мембран на основе силикатов и тугоплавких материалов. Во втором разделе рассмотрены механизмы транспорта вещества через пористые и плотные мембранные материалы. Особое внимание уделено механизмам переноса газа через пористые среды, в частности подробно рассмотрены такие механизмы массопереноса, как вязкостный поток, кнудсеновская диффузия, капиллярная конденсация, поверхностная и конфигурационная диффузия. В третьем разделе обсуждаются пути решения проблемы переработки попутного нефтяного газа с использованием различных технологических подходов. В частности показано, что использование мембранных технологий является перспективным методом подготовки ПНГ в условиях малых месторождений. По результатам анализа литературных данных предложены новые пути решения проблемы подготовки ПНГ с использованием эффекта капиллярной конденсации в каналах мезопористых керамических мембран, выявлены основные нерешенные проблемы, препятствующие широкому использованию данного подхода, а также определены задачи проводимого исследования.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны использованные в работе методы синтеза и последующей модификации мезопористых мембран на основе анодного оксида алюминия. Описаны экспериментальные методы исследования, использованные для характеристики структуры, химического состава и функциональных свойств полученных мембранных материалов.

Синтез мезопористых мембран на основе анодного оксида алюминия

Мезопористые мембраны на основе анодного оксида алюминия синтезированы путем анодного окисления предварительно подготовленной металлической фольги в различных режимах. Симметричные мембраны синтезированы путем анодного окисления в потенциостатическом режиме в 0,3М растворе $H_2C_2O_4$ при температуре 0°C в диапазоне напряжений от 20 до 120В. В случае использования режима «жесткого» анодирования (напряжения выше 80В), во избежание диэлектрического пробоя оксидной пленки, на первой стадии синтеза использовалась линейная развертка напряжения анодирования со скоростью 0.5В/с.

Масштабирование методики получения мембранных элементов на основе анодного оксида алюминия было проведено путем анодирования алюминиевых пластин размером 10x10 см. При этом, для проведения анодирования в «жестких» условиях процесс анодирования был модифицирован за счет добавления предварительной стадии – формирования защитного барьерного слоя на поверхности исходного металла. Формирование защитного барьерного слоя проводили путем анодирования алюминия в 0.1М растворе H_3PO_4 при напряжениях в диапазоне 100-160В в течение 5 минут. После проведения данной стадии анодное окисление проводили в 0.3М растворе $H_2C_2O_4$ при требуемом напряжении.

При синтезе асимметричных мембран на первой стадии проводили формирование крупнопористого слоя при напряжении 120В, после чего, для создания иерархической пористости, использовали методы потенциостатического и

гальваностатического контроля. При использовании потенциостатического контроля, после формирования крупнопористого слоя толщиной 90 мкм, напряжение анодирования уменьшали со 120В до 40В со скоростью от 0,01 до 0,5 В/с. Затем формировали промежуточный слой толщиной 3-5 мкм при напряжении 40В, и уменьшали напряжение анодирования от 40В до 10В со скоростью от 0,00375 до 0,015 В/с. Толщина селективного слоя варьировалась от 1 до 3 мкм. При использовании методики гальваностатического контроля плотность тока в процессе анодирования уменьшали в 2.6-30.2 раза, при этом регистрировали зависимость напряжения анодирования от времени.

Контроль толщины слоя на всех стадиях синтеза оксидной пленки производили по величине протекшего в процессе синтеза заряда.

После синтеза оксидных пленок проводили химическое растворение непроанодированного алюминия. Для формирования сквозной пористости проводили химическое травление барьерного слоя, закрывающего поры с нижней стороны, с электрохимическим детектированием момента открытия пор.

Химическая модификация мезопористых мембран

Химическую модификацию поверхности стенок пор мембран анодного оксида алюминия проводили путем сополиконденсации гидроксильных групп на поверхности мембраны и метокси группы гидрофобизирующего агента – диметилметоксиоктадецилсилана $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2CH_3O$. Модификация проводилась из раствора гидрофобизирующего агента с концентрацией 10 об. % в толуоле, путем его пропускания через поры мембраны под давлением.

Методы исследования

При выполнении работы был использован широкий спектр аналитических методов, направленных на изучение:

1) структуры, состава и свойств поверхности образцов: растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), капиллярная конденсация азота при 77К, капиллярная конденсация бутана при 262К, спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопия и измерение контактного угла смачивания.

2) функциональных свойств полученных мембран – определение предела прочности мембраны на разрыв, измерение газопроницаемости по индивидуальным газам, изучение процесса мембранного фракционирования смесей, имитирующих по своему составу попутный нефтяной газ с помощью газовой хроматографии.

4. Результаты и их обсуждение

Оптимизация методики формирования мембран в режиме «жесткого» анодирования

На первом этапе работы была проведена оптимизация методики формирования мембран в режиме «жесткого» анодирования. «Жесткое» анодирование позволяет получать оксидные пленки необходимой толщины за достаточно короткое время, что является перспективным с точки зрения масштабирования процесса производства мембран. Однако в процессе синтеза плотности тока достигают значений 0.2 А/см^2 (мощность $\sim 20 \text{ Вт/см}^2$), что, при использовании алюминиевых пластин размером $10 \times 10 \text{ см}$, приводит к тепловыделению равному 2 кВт в процессе анодирования. Для того, чтобы избежать диэлектрического пробоя оксидной пленки в процессе синтеза при таком тепловыделении требуется интенсивный теплоотвод, который не всегда может быть реализован в условиях промышленного производства мембран.

Следовательно, для получения оксидных мембран в данных условиях необходимо снизить тепловыделение в процессе анодирования. Для этого в работе была предложена новая методика анодирования основанная на предварительном формировании защитного барьерного слоя. Формирование защитного барьерного слоя проводили путем анодирования исходной металлической фольги в 0.1M растворе H_3PO_4 в диапазоне напряжений 100-160В в течение 5 минут с последующим анодированием полученной структуры в 0.3M $H_2C_2O_4$ при напряжении 120В. Сравнение хроамперометрических

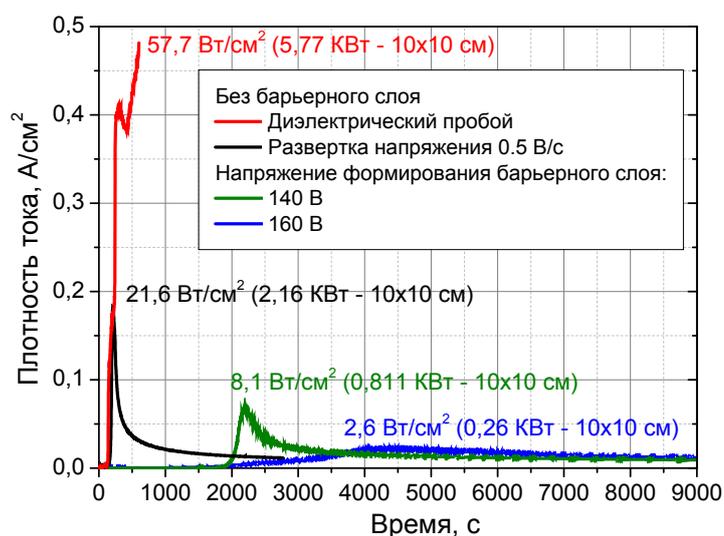


Рис. 1. Зависимость плотности тока от времени при анодировании алюминия в «жестких» условиях без барьерного слоя с линейной разверткой напряжения и при анодировании металла со сформированным барьерным слоем.

зависимостей, полученных в случаях диэлектрического пробоя оксидной пленки, анодирования алюминия с линейной разверткой напряжения и анодировании металла со сформированным защитным барьерным слоем приведено на рис. 1. Было показано, что при формировании защитного барьерного слоя при напряжениях меньших или равном напряжению анодирования на второй стадии, диэлектрического пробоя оксидной пленки избежать не удастся. В тоже время, если напряжение формирования защитного барьерного слоя превосходит напряжение анодирования на 20-40 В, удастся значительно снизить тепловыделение до 8.1 Вт/см² и 2.6 Вт/см², соответственно. Предложенная методика позволяет проводить воспроизводимое формирование мембран анодного оксида алюминия размером 10x10 см в режиме «жесткого» анодирования.

Оптимизация методики формирования асимметричных мембран в потенциостатическом и гальваностатическом режимах.

Согласно уравнению Кельвина, для реализации процесса капиллярной конденсации необходимо использовать мембраны с минимальным диаметром пор, чтобы снизить давление конденсации газа в порах. Однако снижение диаметра пор мембраны неизбежно приводит к существенному снижению газопроницаемости мембран. Кроме того, формирование мембран анодного оксида алюминия с малым диаметром пор требует использования как можно меньшего напряжения анодирования, что, в свою очередь значительно снижает скорость роста оксидной пленки. Для достижения максимальной газопроницаемости при сохранении прочностных характеристик идеальным объектом представляются асимметричные мембраны, представляющие собой структуры, содержащие крупнопористый слой, ответственный за механическую прочность, и селективный слой с малым диаметром пор, ответственный за селективность мембраны. При этом, крупнопористый слой формируется при высоком напряжении анодирования (100-120В) при больших плотностях тока, а для формирования селективного слоя напряжение анодирования уменьшается до 10В. Однако, скачкообразное изменение диаметра пор на порядок

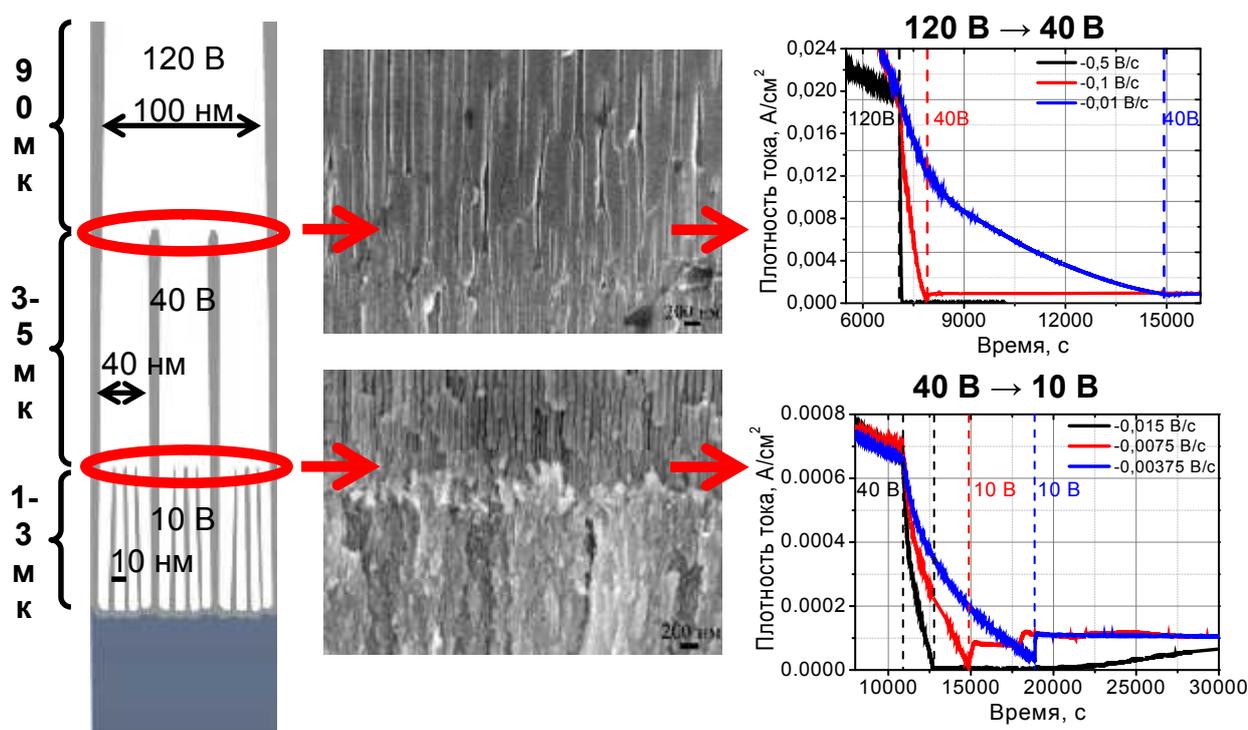


Рис. 2. Схема формирования мембран с иерархической пористой структурой, микрофотографии поперечного скола мембран и хроноамперометрические зависимости, полученные при изменении напряжения анодирования от 120В до 40В и от 40В до 10В

неизбежно вызывает механические напряжения на границе раздела, что отрицательно сказывается на прочностных характеристиках мембран, в связи с чем, переход от крупнопористого слоя к селективному слою следует проводить постепенно. Схематическое изображение асимметричной мембраны с иерархической пористой структурой приведено на рисунке 2.

При уменьшении напряжения анодирования происходит ветвление одной поры на несколько частей (микрофотографии скола оксидной пленки приведены на рис. 2), сопровождающееся резким снижением плотности тока. Уменьшение плотности тока объясняется тем, что толщина барьерного слоя превышает равновесное значение толщины барьерного слоя при данном напряжении. Это, при определенных условиях, может привести к остановке роста оксидной пленки. С другой стороны, слишком плавное уменьшение напряжения анодирования приведет к формированию достаточно толстого переходного слоя, который снизит эффективность процесса капиллярной конденсации. Таким образом, для получения высокопроизводительных асимметричных мембран необходимо определить оптимальную скорость уменьшения напряжения анодирования.

Необходимость контроля диаметра пор в ходе анодного окисления предполагает использование потенциостатического режима для получения асимметричных мембран. Крупнопористый слой толщиной 90 мкм формировали при напряжении 120В, после чего напряжение анодирования уменьшали до 40В для формирования промежуточного слоя толщиной 3 мкм. Путем варьирования скорости уменьшения напряжения анодирования было установлено (рис. 2 120В → 40В), что оптимальная скорость уменьшения напряжения при переходе от крупнопористого слоя (120В) к промежуточному слою (40В) составляет 0,1В/с. Эта скорость позволяет избежать остановки роста пористой структуры и сформировать тонкий переходный

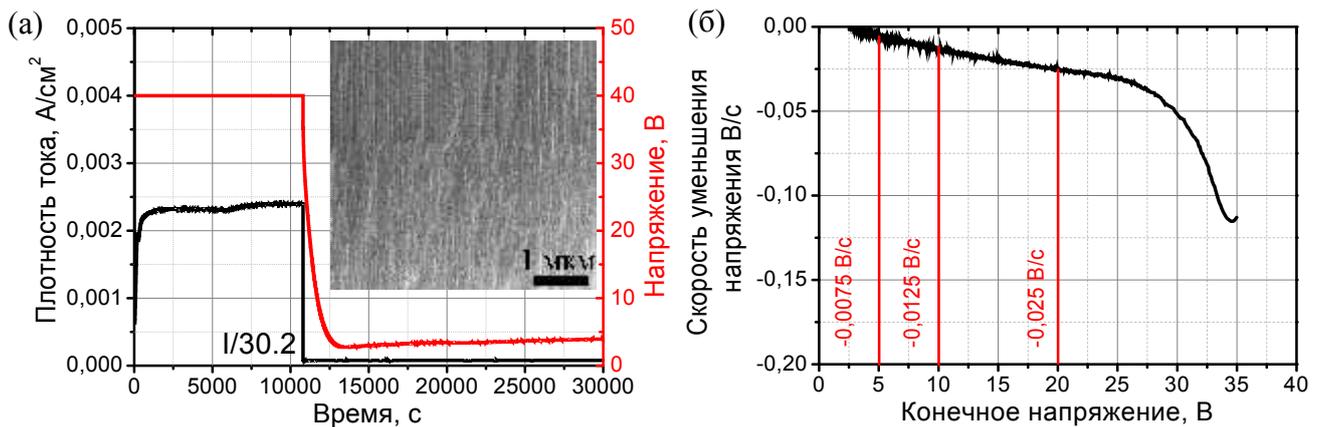


Рис. 3. (а) Зависимость напряжения от времени при гальваностатическом формировании асимметричных мембран. На вставке представлена микрофотография скола мембраны в точке изменения плотности тока. (б) Зависимость предельной скорости уменьшения напряжения от величины конечного напряжения формирования селективного слоя.

слой. Оптимальной скоростью уменьшения напряжения анодирования при переходе от промежуточного слоя (40В) к селективному слою (10В) является значение 0,015В/с (рис. 2 40В → 10В). С использованием подобранных условий были сформированы асимметричные мембраны, обладающие крупнопористым слоем с диаметром пор 100 нм и толщиной 90 мкм, промежуточным слоем с диаметром пор 40 нм и толщиной 5 мкм, селективным слоем с диаметром пор 10 нм и толщиной 1 мкм.

Для определения скорости перестройки пористой структуры в процессе анодного окисления в работе был также использован гальваностатический режим формирования асимметричных мембран. Для этого, в процессе синтеза плотность тока уменьшали в $2,6 \div 30,2$ раза и регистрировали зависимость напряжения от времени (рис. 3а). Следует отметить, что гальваностатический режим позволяет получать мембраны с иерархической пористой структурой без риска остановки процесса роста оксидной пленки, поскольку скорость роста оксида определяется величиной протекающего тока. Путем дифференцирования зависимости напряжения от времени (рис. 3б) были определены оптимальные условия для формирования микропористого слоя при заданном значении напряжения, необходимом для формирования селективного слоя. Следует отметить, что гальваностатический режим не позволяет прецизионно контролировать диаметр пор формирующейся пленки, поскольку напряжение в процессе синтеза может изменяться, однако его использование является удобным методом поиска оптимальной скорости изменения напряжения при переходе между различными слоями оксидной пленки, в то время как синтез асимметричных мембран предпочтительнее проводить в потенциостатическом режиме.

Оптимизация методики удаления барьерного слоя.

Структура анодного оксида алюминия включает барьерный слой предотвращающий транспорт вещества через пору. Для воспроизводимого удаления барьерного слоя удобно использовать процесс одностороннего жидкостного травления с детектированием момента открытия пор по возникновению тока между электродами, разделенными формируемой мембраной. Дальнейшее травление пленки может приводить к растравливанию пор и увеличению их диаметра. Увеличение пористости негативно сказывается на прочностных характеристиках мембран, что

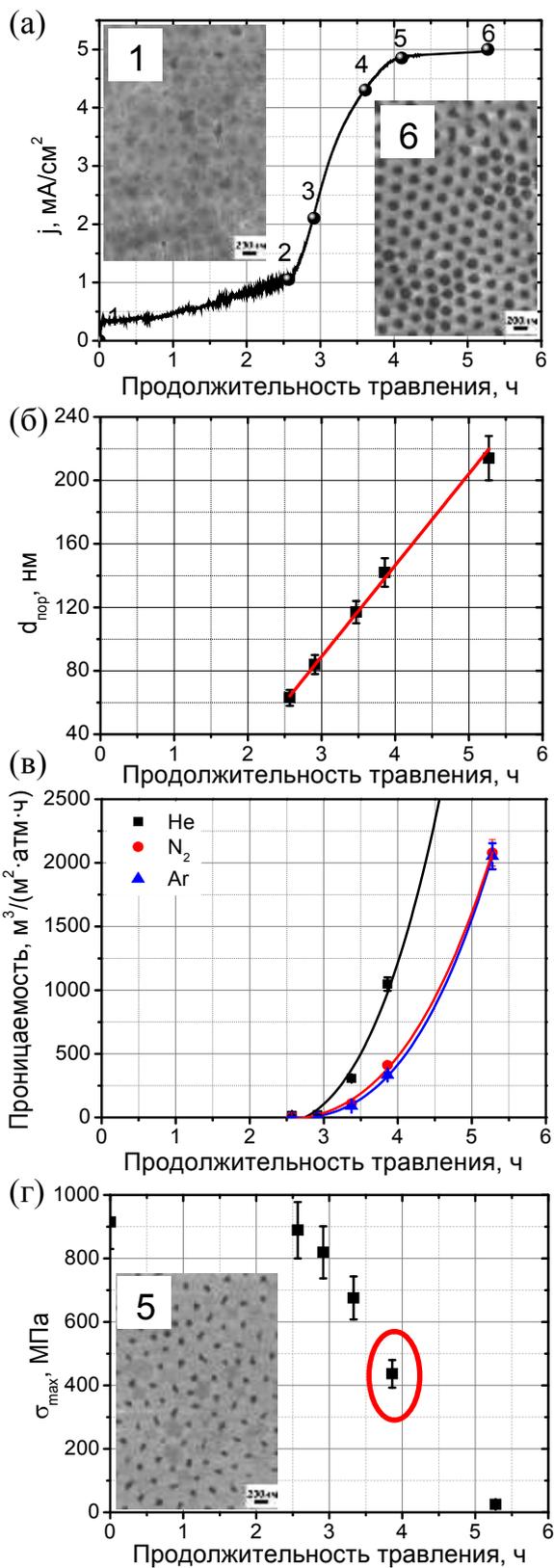


Рис. 4. Зависимости (а) плотности тока, (б) среднего диаметра пор, (в) газопроницаемости и (г) прочности мембраны на разрыв от продолжительности травления барьерного слоя мембраны анодного оксида алюминия.

затрудняет их использование в баромембранных процессах, однако увеличивает их проницаемость. Таким образом, мембранные применения анодного оксида алюминия требуют, с одной стороны, открытия всех пор и максимального увеличения их диаметра для обеспечения высокой производительности, а, с другой стороны, предполагают сохранение высокой механической прочности оксидной пленки. Для определения оптимальных параметров удаления барьерного слоя в работе было проведено исследование проницаемости и прочностных характеристик мембран анодного оксида алюминия в ходе травления.

Типичная зависимость плотности тока от времени, регистрируемая в процессе травления барьерного слоя приведена на рис. 4а. На данной зависимости можно выделить три характерных участка: начальный участок с малой плотностью тока, когда все поры со стороны барьерного слоя закрыты, резкий скачок плотности тока, связанный с постепенным открытием пор и формированием проницаемых каналов, и последний участок отражающий процесс травления с увеличением диаметра пор. Для мембран, травление которых остановлено в точках, показанных на рис. 4а, был определен средний диаметр пор на основе статистического анализа микрофотографий нижней поверхности (рис. 4б), измерена газопроницаемость по различным газам (рис. 4в) а также определена механическая прочность мембраны на разрыв (рис. 4г) в зависимости от продолжительности травления барьерного слоя. Определение прочности мембраны на разрыв производилось путем равномерного нагружения круглой мембраны избыточным давлением. На основании величины давления, при которой происходило разрушение мембраны, рассчитывали предел прочности материала

мембраны на разрыв в соответствии с моделью мембраны с жестко закрепленными концами: $\sigma_{max} = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot R^2}{4 \cdot h^2}$, где σ_{max} – предел прочности материала на разрыв, R – радиус отверстия на котором лежит мембрана (4 мм), h – толщина мембраны.

Зависимость диаметра пор от продолжительности травления описывается линейной функцией, что, по-видимому, объясняется диффузионными ограничениями скорости травления анодного оксида алюминия. Газопроницаемость в рамках модели диффузии Кнудсена пропорциональна диаметру пор и пористости мембраны, (последняя, в свою очередь, пропорциональна квадрату диаметра пор), то есть пропорциональна диаметру пор в третьей степени. Поскольку диаметр пор линейно возрастает с увеличением продолжительности травления, то газопроницаемость мембраны должна возрастать пропорционально третьей степени времени травления, что и было подтверждено экспериментальными результатами (рис. 4в). Однако, увеличение пористости неизбежно ведет к уменьшению прочности мембраны. Для определения зависимости прочностных характеристик от продолжительности травления был определен предел прочности материала мембран на разрыв (рис. 4г). Согласно полученным данным, удаление барьерного слоя без увеличения диаметра пор мембраны практически не снижает предела прочности мембраны на разрыв ($\sigma_{max} = 910 \pm 80$ МПа, $\sigma_{3,5ч} = 820 \pm 80$ МПа). Однако дальнейшее травление, сопровождающееся увеличением пористости, приводит к резкому уменьшению предела прочности материала мембраны ($\sigma_{5,3ч} = 25 \pm 2$ МПа), что не позволяет применять данный материал в баромембранных процессах. В тоже время, промежуточная продолжительность травления барьерного слоя (3,9 ч), позволяет, с одной стороны, добиться достаточно высокой проницаемости мембран – около 400 м³/(м²·атм·ч) по N₂, а, с другой стороны, сохранить прочность материала мембраны в диапазоне значений, приемлемых для её эксплуатации ($\sigma_{3,9ч} = 440 \pm 40$ МПа). Таким образом, в результате оптимизации процесса удаления барьерного слоя было установлено, что формирование высокопроницаемых механически стабильных мембран анодного оксида алюминия оказывается возможным при полном удалении барьерного слоя и минимальном химическом травлении пористой структуры мембраны.

Изучение газопроницаемости мембран по индивидуальным постоянным и конденсирующимся газам.

Для синтезированных в рамках данной работы мембран диаметр пор был определен двумя независимыми методами – методом растровой электронной микроскопии и методом капиллярной конденсации азота при 77К, кроме того была определена эффективная пористость и удельная площадь поверхности мембран. Полученные значения приведены в таблице 1.

Данные мембраны были использованы для изучения течения индивидуальных постоянных и конденсирующихся газов. По результатам измерения было установлено, что для всех мембран проницаемость обратно пропорциональна корню из молекулярной массы протекающего газа (рис. 5а), что свидетельствует о том, что основным механизмом переноса газа через поры мембраны является кнудсеновская диффузия. Кроме того, проницаемость мембран возрастает с увеличением диаметра пор. При исследовании зависимости проницаемости конденсирующегося газа (изобутана) от относительного давления сырьевого потока (рис. 5б) было установлено, что до определенного момента проницаемость линейно возрастает с увеличением давления до мембраны, что объясняется вкладом вязкого потока в

Таблица 1. Средний диаметр пор, определенный методами РЭМ и капиллярной конденсации азота при 77К, эффективная пористость и удельная площадь поверхности для мембран, использованных для изучения течения постоянных и конденсирующихся газов.

| Название образца | Напряжение анодирования, В | Диаметр пор, нм | | | Эффективная пористость, % | Удельная площадь поверхности, м ² /г |
|------------------|----------------------------|---------------------------|------------|--------------------------|---------------------------|---|
| | | Верхняя поверхность (РЭМ) | Объем (ВН) | Нижняя поверхность (РЭМ) | | |
| ААо_20В | 20 | 28 ± 7 | 22 ± 5 | 22 ± 6 | 17.2 | 15 |
| ААо_30В | 30 | 45 ± 8 | 37 ± 9 | 37 ± 10 | 19.5 | 9.1 |
| ААо_40В | 40 | 38 ± 10 | | 44 ± 7 | 29.5 | - |
| ААо_60В | 60 | 40 ± 12 | 65 ± 33 | 67 ± 6 | 27.8 | 5 |
| ААо_80В | 80 | 89 ± 14 | 84 ± 36 | 71 ± 9 | 26.7 | 2.7 |

процесс переноса газа через мембрану. При этом, чем больше диаметр пор, тем больше вклад данного механизма. Однако, в определенный момент наблюдается резкое увеличение проницаемости, которое может быть объяснено изменением механизма диффузии и реализацией капиллярной конденсации в каналах мембраны.

Согласно уравнению Томпсона-Кельвина давление начала конденсации определяется радиусом пор: $\frac{\rho RT}{M} \ln \frac{P_c}{P_0} = \frac{-2\sigma \cdot \cos\theta}{r}$, где P_c – давление начала

конденсации, P_0 – давление насыщенного пара, ρ – плотность конденсата, σ – поверхностное натяжение конденсата, θ – угол смачивания, M – молярная масса конденсата, T – температура, r – радиус пор. Также было установлено, что величина скачка проницаемости в режиме капиллярной конденсации тем выше, чем меньше диаметр пор, что может быть объяснено уравнением Лапласа, определяющим давление под мениском жидкости: $P_c^* = P_c - 2\sigma \cdot \cos\theta / r_c$, где P_c^* – давление под мениском жидкости. Таким образом, чем меньше размер пор, тем выше перепад

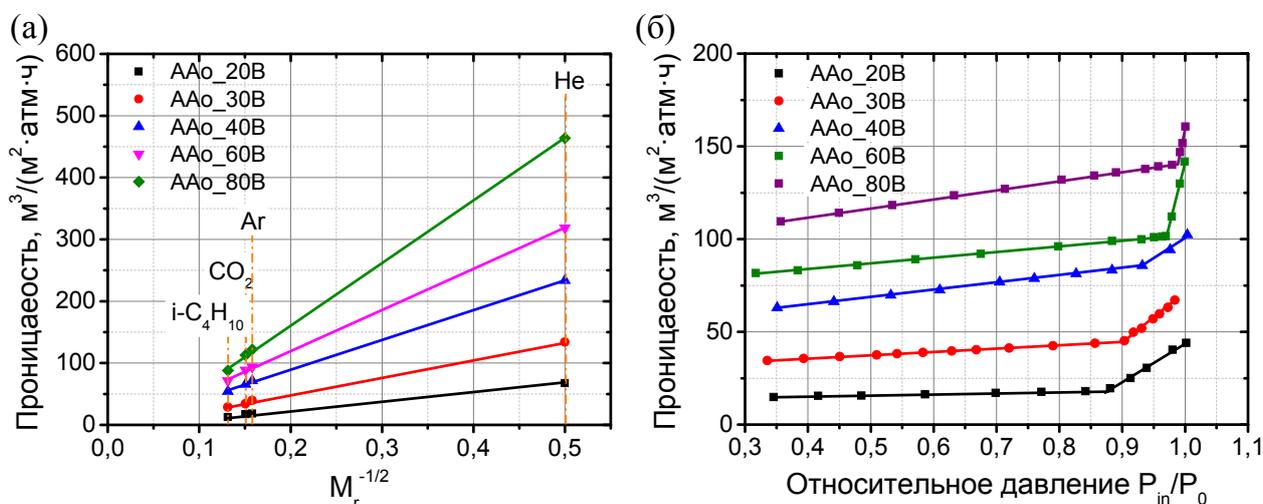


Рис. 5. (а) Зависимость проницаемости мембран с различным диаметром пор от обратного корня из молекул массы протекающего газа. (б) Зависимость проницаемости мембраны по изобутану от нормированного давления сырьевого потока.

давления в жидкой фазе, обусловленный наличием менисков.

Для того, чтобы количественно объяснить увеличение проницаемости в режиме капиллярной конденсации в рамках данной работы была предложена теоретическая модель, основанная на следующих предположениях:

- В стационарных условиях наблюдается равенство потоков в жидкой и газовой фазе:

$$\frac{F_G}{L - L_x}(P_c - P_{out}) = \frac{F_L}{L_x}(P_{in} - P_c),$$
 где P_{in} – давление до мембраны, P_{out} – давление за мембраной, P_c – давление над мениском со стороны пермеата, L – толщина мембраны, L_x – длина части поры, заполненной конденсатом.

- Транспорт через газовую фазу происходит по механизму диффузии Кнудсена и вязкого течения:

$$F_G = \frac{\varepsilon d_{pore}}{3RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot (1 + K \cdot (P_c + P_{out})/2),$$
 где ε – пористость, K – коэффициент, учитывающий вклад вязкого потока в перенос газа через мембрану.

- Транспорт через фазу конденсата описывается уравнением Пуазейля:

$$F_L = \frac{\varepsilon \cdot d_{pore}^2}{32\eta} \cdot \frac{\rho}{M} \cdot \left(1 + \frac{\rho RT}{M \cdot P_{in}}\right),$$
 где η – вязкость конденсата.

Комбинируя данные уравнения в систему, и учитывая величины измеренных в эксперименте потоков изобутана через мембрану, была определена следующая зависимость, позволяющая рассчитать давление над мениском со стороны пермеата, исходя из значения давления до мембраны в режиме капиллярной конденсации:

$$P_c = P_{in} \left(1 - 0.060 \left(\frac{P_{in}}{P_0} - \exp\left(-\frac{8\sigma M}{\rho d_{pore} RT} \right) \right) \right)$$

В свою очередь, зная давление за мениском со стороны пермеата, давления до и после мембраны и геометрические параметры пористой структуры, можно рассчитать поток газа через мембрану в условиях капиллярной конденсации в рамках предложенной теоретической модели. Рассчитанные в рамках теоретической модели значения проницаемости в режиме капиллярной конденсации довольно хорошо согласуются с экспериментальными значениями (рис. 6).

Кроме того, на основании данной модели было показано, что снижение диаметра пор со стороны пермеата позволяет существенно увеличить производительность мембран в режиме капиллярной конденсации. Наибольшая эффективность при этом может достигаться при использовании асимметричных мембран крупнопористый слой которых обеспечивает достаточную газовую проницаемость в режиме кнудсеновской диффузии, а капиллярная конденсация происходит в микропористом слое. Для этого в работе была синтезирована асимметричная мембрана ААО_120В-

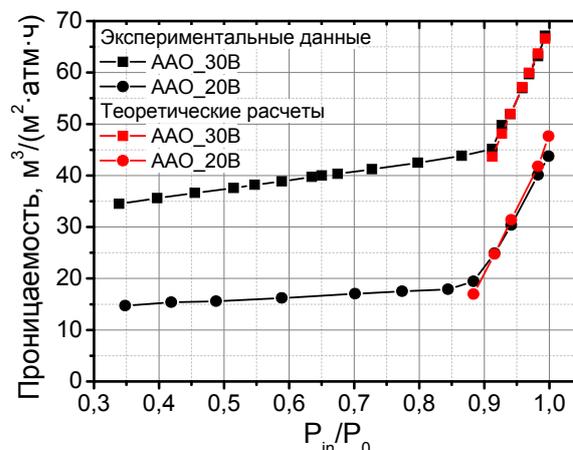


Рис. 6. Сравнение экспериментальных значений проницаемости мембран и результатов, рассчитанных в рамках предложенной теоретической модели.

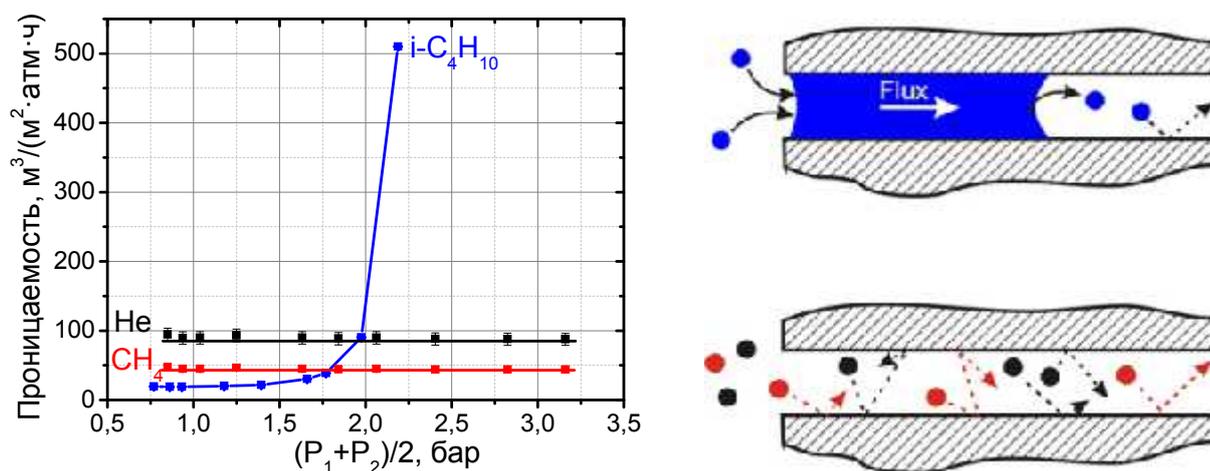


Рис. 7. Зависимость проницаемости асимметричной мембраны ААО_120-40-10В по постоянным и конденсирующимся газам от среднего сырьевого потока и пермеата и схема реализации селективного транспорта газа в режиме капиллярной конденсации.

40В-10В, которая продемонстрировала рекордный рост проницаемости в режиме капиллярной конденсации (рис. 7) до $500 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$. Следует отметить, что для данной мембраны идеальная селективность по паре газов $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ составляет 12,6, а реальная селективность может превосходить значение идеальной селективности за счет блокировки пор конденсатом. Данный факт обуславливает перспективность использования таких мембран в режиме капиллярной конденсации для выделения конденсируемых компонентов из газовых смесей. Среди соответствующих задач современного мембранного разделения наибольшую актуальность представляет задача удаления конденсируемых компонентов попутного нефтяного газа: тяжелых углеводородов и паров воды.

Разделение газовых смесей в режиме капиллярной конденсации.

Для оценки эффективности работы мембраны в режиме капиллярной конденсации было проведено теоретическое моделирование процесса выделения тяжелых углеводородов (C_3+) из смеси, имитирующей по своему составу ПНГ на мезопористой мембране. Для смеси 67,5% CH_4 , 7,3% C_2H_6 , 10,3% C_3H_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% C_6H_{14} (объемные проценты) были оценены степени извлечения тяжелых углеводородов и суммарная степень отбора в зависимости от скорости потока сырьевой смеси, диаметра пор и температуры мембраны, а также от давления со стороны пермеата. Моделирование было проведено на основании следующих предположений:

1. Распределение компонентов между газовой и жидкой фазой в процессе конденсации определяется в соответствии с уравнениями состояния газов (диаграммой Де Пристера).
2. Распределение компонентов между газовой и жидкой фазой происходит мгновенно на поверхности охлажденной мембраны.
3. Сконденсированная жидкость полностью выводится из объема приемной ячейки для пермеата
4. Расчет параметров конденсата таких, как плотность, средняя молекулярная масса и поверхностное натяжение производится на основании состава жидкой фазы с учетом температуры и давления.

На основании предложенной модели было определено, что при захолаживании мембраны до температуры -45°C и давлении сырьевого потока 6 бар из смеси вышеуказанного состава удается извлечь до 85,8% углеводородов C_{3+} , при этом суммарная степень отбора газа составляет 25,2%. Данные степени отбора представляют интерес с точки зрения практического применения процесса мембранного фракционирования для осушки попутного нефтяного газа, поэтому в рамках работы были проведены эксперименты по фракционированию смесей, имитирующих по своему составу попутный нефтяной газ, с использованием асимметричных мезопористых мембран анодного оксида алюминия.

Тестирование возможности мембранного осушения попутных нефтяных газов в режиме капиллярной конденсации было проведено с использованием мембраны анодного оксида алюминия с иерархической пористостью ААО_120В-40В-10В. При этом, для того, чтобы основным механизмом переноса газа оставалась капиллярная конденсация, осуществлялось охлаждение (до $-46,5^{\circ}\text{C}$) подмембранного пространства. Данный подход позволяет избежать энергозатрат на глубокое охлаждение всего объема газа, охлаждая лишь объем пермеата ($\sim 20\%$ объема от входящего потока). Принцип разделения смесей углеводородов с использованием эффекта капиллярной конденсации в порах микропористых мембран схематично изображен на рис. 8. Параметры процесса мембранного фракционирования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры процесса разделения углеводородов на мезопористой мембране анодного оксида алюминия с иерархической пористостью ААО_120_40_10.

| Параметр | ААО_120_40_10 |
|---|---------------|
| Температура сырьевой смеси, T_1 , $^{\circ}\text{C}$ | 50 |
| Температура держателя мембраны и пермеата, T_2 , $^{\circ}\text{C}$ | -46,5 |
| Поток сырьевой смеси, $\text{нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$ | 343,3 |
| Поток ретентата, $\text{нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$ | 267,5 |
| Давление сырьевой смеси/ретентата, P_1 , бар | 6,1 |
| Перепад давления на мембране, бар | 1,4 |
| Степень отбора C_1+C_2 | 3,76 |
| Степень отбора C_{3+} , % | 78,1 |
| Общая степень отбора углеводородов, % | 22,0 |

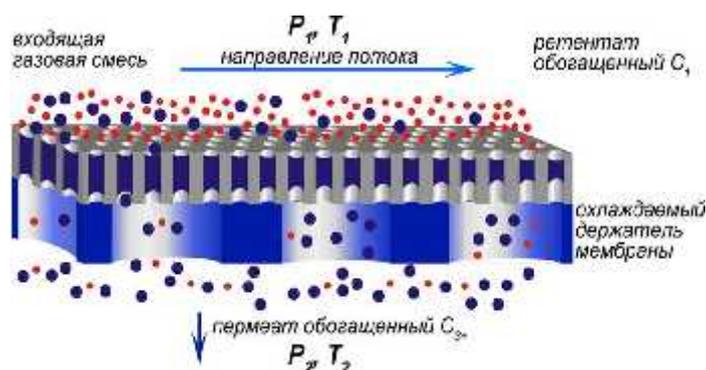


Рис. 8. Принцип разделения смесей углеводородов с использованием эффекта капиллярной конденсации в порах мезопористых мембран

Анализ состава сырьевой смеси, пермеата и ретентата проводили методом газовой хроматографии, типичные хроматограммы приведены на рис. 9, соответствующие составы газовых смесей приведены в таблице 3. Очевидно, что ретентат оказывается существенно обогащен по легким компонентам смеси. Напротив, фаза пермеата оказывается существенно обогащена по тяжелым углеводородам, что подтверждает их перенос через мембрану по механизму капиллярной конденсации с блокировкой пор мембраны для проникновения легких компонентов. Высокие значения факторов разделения тяжелых углеводородов относительно метана являются дополнительным доказательством блокировки пор мембраны конденсатом, препятствующим проникновению газообразного метана и этана по механизму диффузии Кнудсена. В данном режиме проникновении легких углеводородов через мембрану определяется их растворимостью в конденсированной фазе.

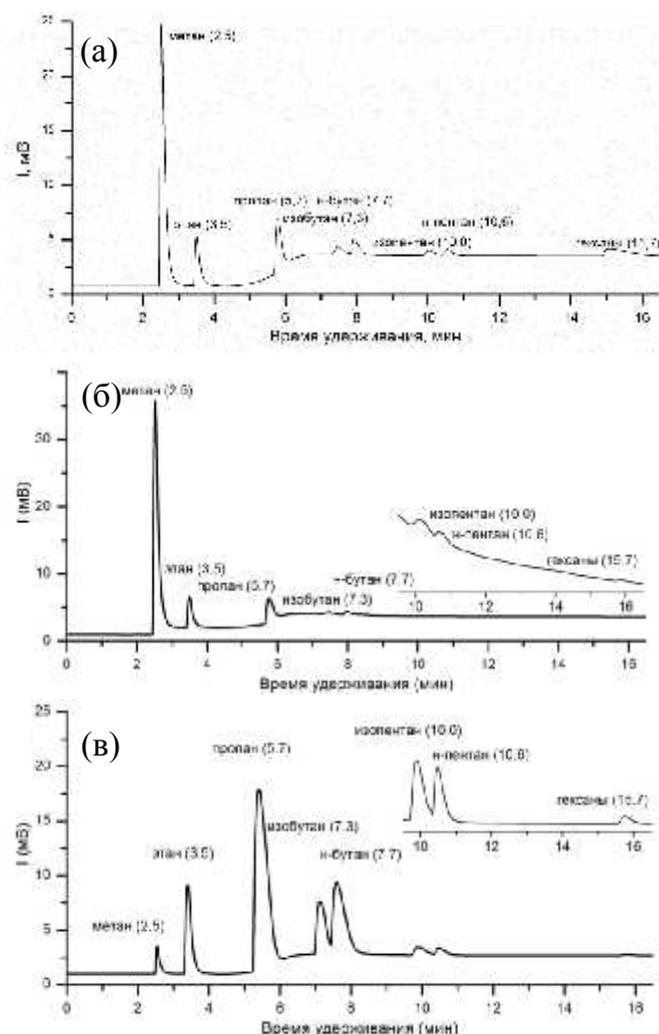


Рис. 9. Типичная хроматограмма сырьевой смеси (а), а также хроматограммы ретентата (б) и пермеата (в), полученных при мембранном фракционировании.

Предложенный способ фракционирования позволяет добиться достаточно высокой степени извлечения углеводородов C3+ - до 78,1%, при максимальном потоке осушаемой смеси более 300 нм³/(м²·час). При этом степень отбора полезных компонентов смеси (метана и этана) составляет менее 3,8%, при общей степени извлечения газа равной 22,0%. Измеренное значение точки росы ретентата по углеводородам составляет -46°С что существенно превышает требования к подготовке газа согласно СТО Газпром 089-2010.

Следует отметить, что реальный попутный нефтяной газ содержит в своем составе пары воды. При этом, при температуре конденсера ниже 0°С может происходить блокировка каналов мембраны льдом, осаждающимся из газовой фазы, что будет приводить к остановке отбора тяжелых углеводородов. Чтобы избежать этого была проведена модификация мембраны с использованием гидрофобизирующего агента - диметилметоксиоктадецилсилана (C₁₈H₃₇Si(CH₃)₂CH₃O). Гидрофобизация мембраны подавляет процесс образования льда на поверхности мембраны, в результате чего транспорт паров воды через мембрану осуществляется в

Таблица 3. Составы исходной газовой смеси, ретентата, пермеата, и факторы разделения различных углеводородов на мезопористой мембране анодного оксида алюминия в режиме капиллярной конденсации.

| Компонентный состав | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | i-C ₄ H ₁₀ | n-C ₄ H ₁₀ | i-C ₅ H ₁₂ | n-C ₅ H ₁₂ | C ₆ H ₁₄ | Точка росы |
|--|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------|
| Исходная смесь | 67,5 | 7,3 | 10,3 | 2,6 | 5,4 | 1,6 | 1,4 | 3,9 | 36,2°C |
| Ретентат | 85,07 | 7,91 | 5,75 | 0,46 | 0,74 | 0,05 | 0,02 | 0,004 | -46°C |
| Пермеат | 7,97 | 4,7 | 25,86 | 10,21 | 21,06 | 6,2 | 6,29 | 17,71 | |
| Фактор разделения C _n /C ₁ | - | 5,5 | 21,3 | 33,3 | 33,0 | 37,5 | 33,3 | 38,5 | |

виде газовой фазы. Эффективность использования октадецилсилана для гидрофобизации была подтверждена измерением контактного угла смачивания поверхности мембраны водой – контактный угол после модификации мембраны увеличивается от 38 до 106°. Кроме того, равномерная модификация мембраны была подтверждена методами ИК- и КР-спектроскопии.

Эксперименты по очистке газовой смеси, имитирующей по составу влажный попутный нефтяной газ были проведены с использованием смеси состава 56,35 % CH₄, 7,59 % CO₂, 6,71 % C₂H₆, 9,92 % C₃H₈, 2,55 % i-C₄H₁₀, 6,12 % n-C₄H₁₀, 1,86 % i-C₅H₁₂, 2,03 % n-C₅H₁₂, 6,37 % C₆H₁₄ и 0,5 % H₂O (приведены объемные проценты) при различных температурах конденсера в диапазоне от -45°C до 0°C. Тестирование проводили с использованием асимметричной мембраны оксида алюминия ААО_120В-40В-10В. Предварительное тестирование мембран анодного оксида алюминия, немодифицированных гидрофобизирующим агентом, при температуре конденсера ниже 0°C показало, что через непродолжительное время проницаемость мембраны значительно падает, что, по-видимому, связано с образованием льда на поверхности мембраны.

В то время, как мембраны, модифицированные гидрофобизирующим агентом стабильно работают во влажном газе в течение продолжительного времени.

Экспериментальные результаты температур точки росы ретентата по воде и углеводородам, суммарной степени извлечения газа, степени извлечения

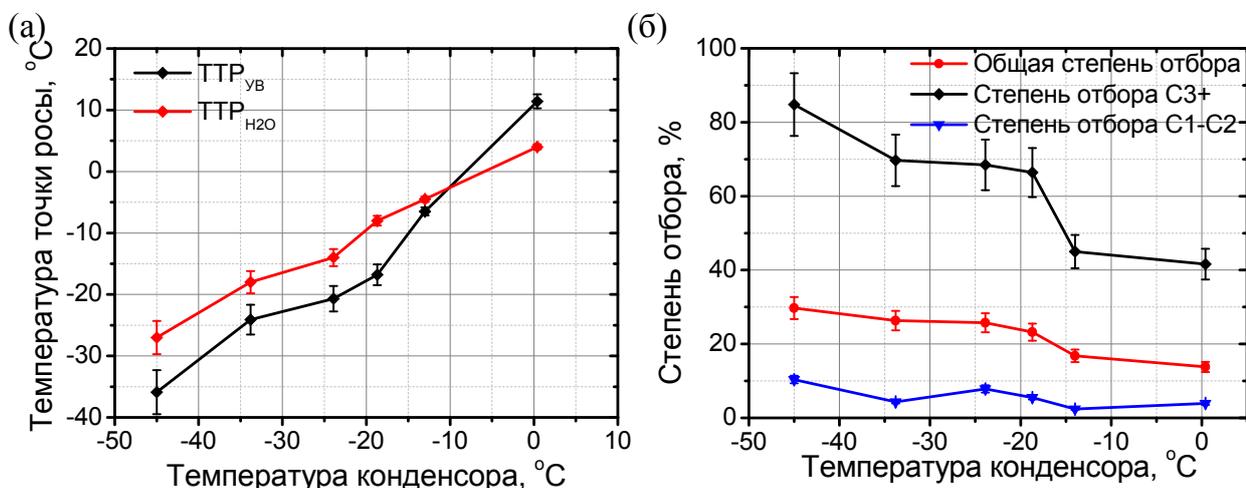


Рис. 10. (а) Зависимость температуры точки росы по воде и углеводородам и (б) степени отбора углеводородов из сырьевой смеси от температуры конденсера.

углеводородов C3+, и степени извлечения легкой фракции углеводородов от температуры конденсора приведены на рис. 10. Составы ретентатов, полученных при различных температурах конденсера, а также температуры точки росы подготовленной смеси по воде и углеводородам приведены в таблице 4. При возрастании температуры конденсора от -45 °С до 0°С, происходит увеличение температуры точки росы ретентата, что вызвано снижением степени отбора углеводородов C3+ с 81% до 21%. (рис. 10а и б). Точка росы ретентата по углеводородам, в среднем, превосходит температуру конденсора на 5,9°С. Температура точки росы по воде оказывается несколько выше, чем температура точки росы по углеводородам при низких температурах конденсора, однако увеличение температуры конденсора до 0°С приводит к изменению этого соотношения, что, по-видимому, связано с изменением парциального давления воды в каналах мембраны и в подмембранном пространстве при прохождении тройной точки.

Таблица 4. Составы исходной газовой смеси и ретентатов, полученных при разной температуре фракционирования на мезопористой мембране анодного оксида алюминия в режиме капиллярной конденсации.

| Температура конденсора | Компонентный состав | | | | | | | | Точка росы | |
|------------------------|---------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| | CH ₄ | CO ₂ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₁₀ | C ₅ H ₁₂ | C ₆ H ₁₄ | H ₂ O | TTP _{VB} | TTP _{H2O} |
| | Исходная смесь | | | | | | | | | |
| | 56,35 | 7,59 | 6,71 | 9,92 | 8,67 | 3,89 | 6,37 | 0,5 | 36,2 | 27 |
| Ретентаты | | | | | | | | | | |
| -45 | 76,22 | 8,47 | 9,73 | 4,09 | 1,31 | 0,12 | 0,05 | 0,01 | -35.9 | -27 |
| -33,8 | 70,58 | 8,2 | 10,45 | 6,38 | 4,09 | 0,24 | 0,04 | 0,02 | -24.1 | -18 |
| -23,9 | 71,88 | 9,27 | 7,24 | 7,09 | 4,08 | 0,34 | 0,07 | 0,03 | -20.7 | -14 |
| -18,7 | 70,11 | 9,35 | 7,8 | 8,58 | 3,61 | 0,33 | 0,17 | 0,05 | -16.8 | -8 |
| -13,0 | 69,3 | 7,11 | 8,66 | 8,08 | 5,9 | 0,55 | 0,33 | 0,07 | -6,5 | -4.5 |
| 0 | 63,73 | 6,63 | 8,28 | 9,29 | 9,29 | 1,75 | 0,9 | 0,13 | 11,4 | 4 |

Также при этом происходит уменьшение проницаемости мембраны для углеводородов, что приводит к уменьшению суммарного отбора до 13%.

Таким образом, можно утверждать, что механизм капиллярной конденсации газа в порах мезопористых мембран анодного оксида алюминия позволяет подготовить ПНГ, по точке росы по углеводородам и воде до требований нормативных документов для трубопроводного транспорта. При этом, в зависимости от содержания тяжелых компонентов в газовой смеси может быть использована различная температура конденсора, что позволяет значительно снизить энергозатратность процесса.

Технико-экономическая оценка полученных результатов.

Для определения экономической целесообразности применения предлагаемой технологии была проведена технико-экономическая оценка эффективности осушения попутного нефтяного газа с использованием капиллярной конденсации на асимметричных мезопористых керамических мембранах анодного оксида алюминия.

Оценка проводилась для применения технологии на малых месторождениях с дебетом ПНГ 6 млн.м³/год. Были проведены расчеты капитальных вложений и эксплуатационных затрат для составов “слабозагрязненного” и “жирного” (см. табл. 4) газов до требований предъявляемых СТО Газпром 089-2010 для умеренных

макроклиматических регионов. Моделирование проводили для входного давления процесса 6 – 7 атм и температуры сырьевой смеси 30°C. Для снижения энергопотребления расчет предполагал использование холодильной машины с замкнутым контуром хладагента и спиральным компрессором. Коэффициенты переноса тепла были определены в программном пакете Copeland (Emerson Climate Technologies).

Была произведена оценка стоимости работ по производству мембран, мембранного модуля, мембранных элементов, газового и холодильного контуров установки, а также проектных и строительно-монтажных работ. Расчет необходимой площади мембраны производился для асимметричных микропористых мембран анодного оксида алюминия толщиной 100 мкм, (слой пор с диаметром 120 нм – толщина 90 мкм, слой пор с диаметром 40 нм – толщина 7 мкм, слой пор с диаметром 10 нм – толщин 3 мкм) с использованием экспериментальных значений производительности (табл. 2). Себестоимость компонентов установки была составлена на основании открытых источников, запросов фирм-производителей технологического оборудования высокого давления, занимающихся металлообработкой, а также предложений компаний-производителей и поставщиков элементной базы. Оценку операционных затрат установки проводили исходя из расчетного энергопотребления и необходимости проведения технического обслуживания установки с заменой мембран в модуле капиллярной конденсации 1 раз в 5 лет. Эксплуатационные затраты, использованные в расчете включали замену технологических жидкостей, замену мембран, а также расходы электроэнергии. Для расчета выручки за сдачу ПНГ в газотранспортную систему использовали рыночную стоимость газа на объектах нефтедобычи. Платежи за сжигание ПНГ рассчитывали с учетом действующих нормативов и открытых данных по составу загрязняющих веществ при сжигании газа аналогичного химического состава.

Технико-экономическая оценка была выполнена в рамках опционального подхода расчета NPV проекта в сравнении с существующими технологиями-аналогами – установками мембранной подготовки газа, на основе полуволоконных мембран полидиметилсилоксана и традиционной технологии низкотемпературной конденсации. Также рассматривался вариант отказа от переработки газа с последующим сжиганием. Оценку экономического эффекта в данном сценарии проводили с учетом частичного использования ПНГ для собственных нужд. Ставка дисконтирования, использованная в расчете, составляла 20%. Значения степеней полезного использования газа были оценены исходя из экспериментальных данных, полученных в рамках работы, а также из литературных источников, описывающих промышленное применение технологий-аналогов [12].

Согласно проведенным расчетам использование технологии осушения ПНГ с использованием капиллярной конденсации на асимметричных мезопористых мембранах анодного оксида алюминия позволяет существенно увеличить экономический эффект по сравнению с альтернативными технологиями подготовки газа (табл. 5). При этом дополнительный экономический эффект предлагаемой технологии по сравнению с технологией низкотемпературной конденсации достигается за счет снижения капитальных вложений. Экономический эффект по сравнению с подготовкой газа на полуволоконных силоксановых мембранах достигается ввиду снижения эксплуатационных затрат (за счет снижения необходимой площади мембраны более чем в 500 раз и снижения соответствующей себестоимости мембраны при необходимости замены); увеличения свободного

денежного потока (за счет сдачи дополнительных объемов газа в ГТС) и снижения штрафов за сжигание газа (за счет снижения степени отбора полезных компонентов CH_4 и C_2H_6 при осушении газа).

Таким образом, предложенная в рамках работы технология обладает не только технологической, но и экономической привлекательностью, и может быть промышленно применима. Следует также отметить, что применение данной технологии может быть распространено на удаление любых конденсирующихся компонентов, таких как сероводород, меркаптаны и углекислый газ при условии увеличения давления сырьевого потока.

Таблица 5. - Сравнение экономической эффективности применения различных методов подготовки ПНГ производительностью ~6 млн. $\text{нм}^3/\text{год}$ для ПНГ состава: 82,7% CH_4 , 5,4% C_2H_6 , 4,7% C_3H_8 , 0,75% $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 2,0% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 0,9% $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ и $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, 0,36% C_6H_{14} , 0,5 % об. H_2O

| Наименование показателя | Ед. изм. | Технология капиллярной конденсации | Отказ от подготовки газа | Мембранная технология (ПДМС) | Традиционная технология (НТК) |
|---|-------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Горизонт расчета | | 2017-2036 гг. | | | |
| Объем добычи ПНГ за период | млн. м^3 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Объем использования ПНГ за период | млн. м^3 | 112 | 48 | 102 | 112 |
| Уровень использования газа | % | 93% | 40% | 85% | 93% |
| Структура денежного потока | | | | | |
| Выручка | млн.руб. | 403 | 173 | 369 | 403 |
| Эксплуатационные затраты | млн.руб. | 40 | 0 | 65 | 53 |
| <i>в т.ч. замена мембран</i> | <i>млн.руб.</i> | <i>18</i> | | <i>55</i> | |
| Платежи за сжигание ПНГ | млн.руб. | 19 | 502 | 92 | 19 |
| Налог на имущество | млн.руб. | 3 | 0 | 3 | 5 |
| Налог на прибыль ("+" доп.налог; "-" экономия) | млн.руб. | 59 | -66 | 32 | 49 |
| Капитальные вложения, без НДС | млн.руб. | 47 | 0 | 48 | 82 |
| FCF | млн.руб. | 235 | -263 | 129 | 195 |
| Показатели эффективности | | | | | |
| NPV (20%) | млн.руб. | 33 | -64 | 11 | 3 |
| Показатели эффективности дополнительных инвестиций | | | | | |
| NPV (20%) | млн.руб. | 97 | | 75 | 67 |
| Норма доходности, IRR | % | 167% | | 111% | 54% |
| Индекс доходности, DPI | коэф. | 3,471 | | 2,852 | 1,979 |
| Срок окупаемости, DPP | лет | 1,7 | | 2,1 | 3,6 |

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика формирования мембран анодного оксида алюминия в режиме «жесткого» анодирования, основанная на создании защитного барьерного слоя предоислением алюминия в нерастворяющем электролите. Показано, что использование данной методики позволяет значительно снизить тепловыделение на начальной стадии процесса анодного окисления, и, таким образом формировать мембраны с заданным диаметром пор в диапазоне от 100 до 200 нм на площади до 10x10 см без электрического пробоя. Предоисление алюминия также позволяет увеличить проницаемость мембран на 15-25% по сравнению с мембранами, полученными прямым окислением в условиях «жесткого» анодирования.
2. Оптимизирована методика формирования асимметричных мембран анодного оксида алюминия с иерархической пористостью уменьшением напряжения/плотности тока в процессе синтеза для достижения максимальной проницаемости мембран. Установлены предельные скорости изменения напряжения анодирования, позволяющие предотвратить остановку роста пористой структуры и сформировать микропористый слой. Предложен способ гидрофобизации внутренней поверхности пор мембраны алкилсиланами, позволяющий увеличить угол смачивания до значения более 106° и предотвратить конденсацию гидрофильных компонентов газа в ходе низкотемпературных экспериментов.
3. Впервые проведено изучение механических характеристик мембран анодного оксида алюминия с различной микроструктурой. В экспериментах на растяжение определен модуль Юнга мембран, составивший 146 ГПа. Определена зависимость предела прочности материала мембраны на разрыв от продолжительности травления (пористости материала). Установлено, что прочность материала мембраны на разрыв линейно уменьшается с увеличением пористости мембраны с 900 МПа (для мембран с пористостью 3%) до 25 МПа (для мембран с пористостью 53%). Оптимальные параметры проницаемости (до $1000 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ по He) и прочности (до 440 МПа) мембран достигаются при пористости мембраны $\sim 23\%$. Данные характеристики позволяют эффективно использовать мембраны в баромембранных процессах разделения при перепаде давления до 10 бар.
4. Проведено экспериментальное исследование и теоретическое описание массопереноса в режиме капиллярной конденсации газов в порах нанометрового размера различного диаметра. Установлено существенное увеличение проницаемости мембраны по конденсируемым газам в режиме капиллярной конденсации. Данный эффект объяснен увеличением градиента давления в жидкой фазе, обусловленной кривизной менисков конденсата в соответствии с уравнением Лапласа. На основании предложенной модели определена оптимальная геометрия асимметричных мембран с иерархической структурой пор для достижения максимальной производительности, а также необходимость их ориентации в ходе эксплуатации микропористым слоем к сырьевому потоку. Асимметричные мембраны с оптимизированной структурой иллюстрируют рекордные значения проницаемости по конденсирующемуся компоненту до $500 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ для изобутана при идеальной селективности $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ превышающей 12,6.
5. Проведено моделирование процесса разделения смесей углеводородов в каналах мезопористых мембран с использованием уравнений состояния газов. Показана возможность существенного увеличения селективности разделения конденсируемых и неконденсируемых компонентов за счет блокировки пор жидкой фазой. Также установлено, что ключевым фактором, определяющим эффективность отбора

тяжелых углеводородов из смеси, является температура мембраны. Производительность мембраны также увеличивается при снижении давления пермеата, увеличении диаметра пор и уменьшении толщины мембраны. Максимальная селективность разделения компонентов ($\alpha_{\text{теор}}(i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4) = 450$) достигается при давлении сырьевой смеси равном равновесному давлению конденсации в порах мембраны, а снижение температуры и увеличение диаметра пор снижает селективность процесса.

6. Расчеты, проведенные с использованием предложенной модели, успешно подтверждены в экспериментах по разделению смесей, имитирующих по составу ПНГ. Для асимметричных мембран с минимальным диаметром пор 10 нм продемонстрирована возможность извлечения более 85% углеводородов C3+ из смеси газов состава 67,5% CH₄, 7,3% C₂H₆, 10,3% C₃H₈, 5,4% n-C₄H₁₀, 2,6% i-C₄H₁₀, 1,4% n-C₅H₁₂, 1,6% i-C₅H₁₂, 3,9% C₆H₁₄ при захлаживании мембраны до -45°C. При этом суммарная степень отбора газа составляла 25,2%, а селективность разделения $\alpha_{\text{экс}}(i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4) = 33,3$. Показано, что данный процесс позволяет снизить температуру точки росы газовой смеси по углеводородам и воде ниже -40 °C, что определяет потенциальную возможность использования разработанного подхода для подготовки попутного нефтяного газа.

7. Проведена технико-экономическая оценка эффективности подготовки попутного нефтяного газа в режиме капиллярной конденсации на асимметричных мезопористых керамических мембранах анодного оксида алюминия. Показан существенный экономический эффект применения технологии ввиду снижения капитальных и эксплуатационных затрат на подготовку газа за счет увеличения проницаемости мембраны и увеличения свободного денежного потока за счет реализации дополнительных объемов газа и снижения штрафов за сжигание газа, пропорциональных уменьшению степени отбора полезных компонентов (CH₄, C₂H₆).

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

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., Бекречиян 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., Берекчиан 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

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ebrahimi M., Willershausen D., Ashaghi K.S., Engel L., Placido L., Mund P., Bolduan P., Czermak P. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment. // *Desalination*. 2010. V.250. N.3. P.991-996.
2. Caro J., Noack M., Kolsch P., Schafer R. Zeolite membranes - state of their development and perspective. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. V.38. N.1. P.3-24.
3. Uchytel P., Petrickovic R., Thomas S., Seidel-Morgenstern A. Influence of capillary condensation effects on mass transport through porous membranes. // *Separation and Purification Technology*. 2003. V.33. N.3. P.273-281.
4. Uchytel P., Petrickovic R., Seidel-Morgenstern A. Study of capillary condensation of butane in a Vycor glass membrane. // *Journal of Membrane Science*. 2005. V.264. N.1-2. P.27-36.
5. Paglieri S.N., Way J.D. Innovations in palladium membrane research. // *Separation and Purification Methods*. 2002. V.31. N.1. P.1-169.
6. Ismail A.F., David L.I.B. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. // *Journal of Membrane Science*. 2001. V.193. N.1. P.1-18.
7. Lee K.P., Mattia D. Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: Characterization, selectivity-permeability analysis and fouling studies. // *Journal of Membrane Science*. 2013. V.435. P.52-61.
8. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Eliseev A.A. Permeability of anodic alumina membranes with branched channels. // *Nanotechnology*. 2012. V.23. N.33.
9. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Berekchiyan M.V., Lebedev A.G., Eliseev A.A. Comparative Study of Structure and Permeability of Porous Oxide Films on Aluminum Obtained by Single- and Two-Step Anodization. // *Acs Applied Materials & Interfaces*. 2013. V.5. N.16. P.7819-7824.
10. Petukhov D.I., Eliseev A.A. Gas permeation through nanoporous membranes in the transitional flow region. // *Nanotechnology*. 2016. V.27. N.8. P.085707.
11. Depriester C.L. Light-Hydrocarbon Vapor-Liquid Distribution Coefficients - Pressure-Temperature-Composition Charts and Pressure-Temperature Nomographs. // *Chemical Engineering Progress Symposium Series*. 1953. V.49. N.7. P.1-43.
12. Бочков Ф.А., Белошапкина А.Н., Рыбин В.В., Коваленко Н.А., Булавинов С.Л., Крашенинников Е.Г. Применение мембранной технологии разделения газов для подготовки газа в ООО «РН-Краснодарнефтегаз». // *Нефтяное хозяйство*. 2010. №.8. с.66-68.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф., академику РАН **К.А.Солнцеву** за внимательное отношение, постановку задачи и ценные замечания на всех этапах выполнения работы, своим требовательным учителям и научным консультантам к.х.н., доц. **А.А.Елисееву** и к.х.н., м.н.с. **Д.И.Петухову** за проявленный интерес, научные консультации, за постоянную и всестороннюю помощь в работе, а также в интерпретации и обсуждении полученных результатов, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН **А.В.Лукашину** за поддержку, плодотворное обсуждение результатов и организационную помощь при подготовке работы.

Автор глубоко признателен коллективу кафедры наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ: лично инж. **Е.А.Черновой** за помощь в подготовке текста диссертации, конструктивные советы, оказанную поддержку и терпение, асп. 3-го г.о. **М.А.Комковой** за помощь в экспериментах по синтезу и исследованию ряда образцов, асп. 3-го г.о. **Ар.А.Елисееву**, асп. 1-го г.о. **А.А.Пояркову**, асп. 1-го г.о. **М.В. Берекчияну**, м.н.с. **Ф.С.Напольскому** за помощь в создании установок по синтезу образцов анодного оксида алюминия, а также за помощь в создании опытно-промышленной установки для фракционирования и подготовки попутного нефтяного газа методом капиллярной конденсации и проведении тестовых испытаний УПГ. Автор признателен д.т.н., проф., чл.-корр. РАН **С.М.Баринову**, а также **В.Н.Суртаеву** за оказанное содействие при публикации статей. Кроме того, автор благодарен сотрудникам ИМЕТ РАН: к.г.-м.н, с.н.с. **С.Н.Ивичевой**, к.х.н., в.н.с. **И.В.Фадеевой**, **Ю.Б.Тютковой**.

Автор выражает признательность д.х.н., в.н.с. Химического факультета МГУ, **О.А.Шляхтину** за уделенное время и участие в обсуждение текстов докладов и презентационных материалов.

Самую искреннюю благодарность автор выражает друзьям: **Е.Г.Симанову**, **К.А.Шишканову**, **А.В.Усик**, а также своим близким за моральную поддержку и понимание.