

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

На правах рукописи

ПЯТКОВ ЕВГЕНИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**МЕЗОПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Специальность

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.х.н., акад. РАН Солнцев К.А.

Научный консультант:

к.х.н., доц. Елисеев А.А.

Москва-2017

Оглавление

1. Введение	4
2. Обзор литературы	11
2.1. Структура и методы синтеза силикатных и керамических мембран	11
2.1.1. Стекла «Викор»	11
2.1.2. Цеолиты	13
2.1.3. Керамические мембраны	17
2.1.4. Углеродные мембраны	21
2.1.5. Анодный оксид алюминия	22
2.2. Механизмы массопереноса через мембранные материалы	25
2.2.1. Массоперенос в непористых мембранных материалах	26
2.2.2. Массоперенос в пористых мембранных материалах	30
Вязкостный поток	30
Кнудсеновская диффузия	32
Конфигурационная диффузия	33
Поверхностная диффузия	34
Капиллярная конденсация	36
2.3. Проблема подготовки попутного нефтяного газа	41
2.4. Постановка задачи	47
3. Экспериментальная часть	50
3.1. Получение мембран анодного оксида алюминия	50
3.1.1. Химическая модификация мембран анодного оксида алюминия	53
3.2. Методы исследования	53
3.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия	53
3.2.2. Растровая электронная микроскопия	53
3.2.3. Метод капиллярной конденсации газов	53
3.2.4. Измерение газопроницаемости по индивидуальным газам	54
3.2.5. Измерение газопроницаемости при разделении газовых смесей	55
3.2.6. Исследование механических свойств мембран	56
4. Результаты и обсуждение	57
4.1. Микроструктура мембран	57
4.1.1. Микроструктура асимметричных мембран, полученных в потенциостатическом режиме	63
4.2.2. Микроструктура асимметричных мембран, полученных в гальваностатическом режиме	67
4.3. Масштабирование технологии формирования мембран	69

4.4. Оптимизация методики удаления барьерного слоя	72
4.5. Газопроницаемость мембран.....	75
4.7. Теоретическое описание процессов массопереноса и газоразделения в режиме капиллярной конденсации	76
4.7.1. Теоретическое описание транспорта индивидуального конденсирующегося газа в режиме капиллярной конденсации.....	76
4.7.2. Моделирование процесса разделения смесей в режиме капиллярной конденсации	81
4.8. Разделение газовых смесей в режиме капиллярной конденсации.....	87
4.8.1. Разделение газовых смесей, имитирующих по составу попутный нефтяной газ, в режиме капиллярной конденсации	87
4.8.2. Разделение газовых смесей, имитирующих по составу влажный попутный нефтяной газ, при разных температурах конденсора.....	89
4.9 Техничко-экономическое обоснование подготовки попутного газа с использованием разделения углеводородов в режиме капиллярной конденсации.....	94
5. Выводы	100
Список литературы.....	103
Благодарности.....	111

1. Введение

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% 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 (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 ссылки. 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.

2. Обзор литературы

2.1. Структура и методы синтеза силикатных и керамических мембран

Неорганические мембранные материалы (рис. 2.1.) характеризуются высокой термической стабильностью (вплоть до 800-1000 °С), обладают высокой механической прочностью, химически инертны, не пластифицируются [12]. Среди неорганических мембран наибольшее распространение получили пористые стекла, цеолиты, керамические и углеродные мембраны, анодные оксиды алюминия и титана, а также металлические мембраны и сплавы (палладий, палладий-серебро).

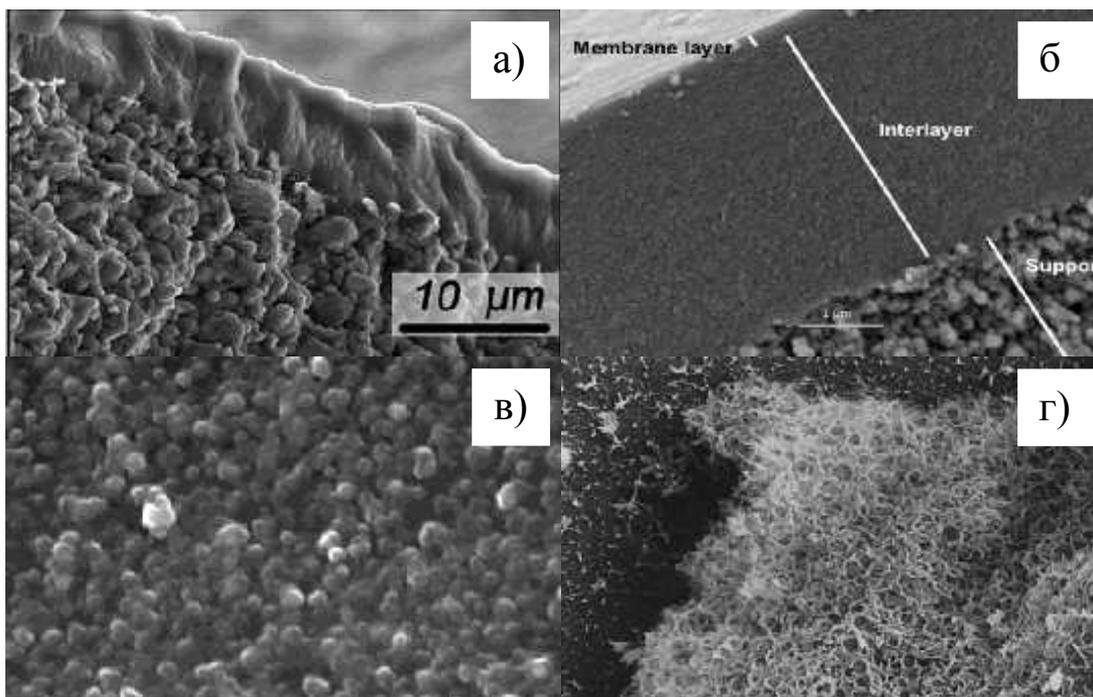


Рис.2.1. Микроструктуры неорганических мембран: а) цеолитная мембрана; б) мембрана Co/SiO_2 полученная золь-гель методом; в) боросиликатное стекло Викор; г) углеродная мембрана

2.1.1. Стекла «Викор»

Стекла «Викор» (Vycor) представляют собой боросиликатные стекла (96% SiO_2 и 4% B_2O_3) с системой взаимосвязанных сферических пор [13–16]. Впервые процесс получения пористых стекол осуществлен в начале 1930-х годов независимо И.В. Гребенщиковым, а также Н.Р. Hood и М.Е. Nordberg (Corning Glass Works) и защищен патентом под брендом VYCOR, принадлежащим компании «Corning Glass Works» (ныне «Corning») [17].

Суть процесса получения пористого стекла состоит в следующем. На первом этапе получают исходное щелочное боросиликатное стекло. Для этого готовится шихта на основе трехкомпонентной системы $\text{M}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Как правило, состав

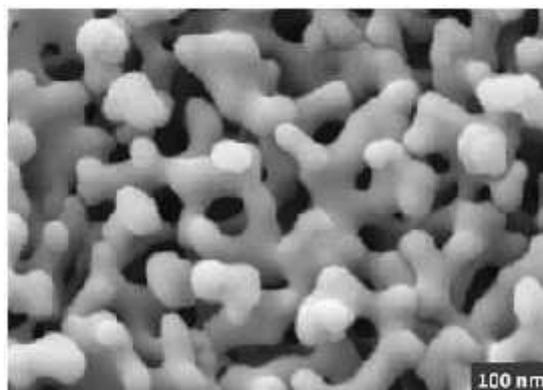


Рис.2.2. Микроструктура стекла Викор

шихты включает 55–75 вес% SiO_2 , 20–35 вес% B_2O_3 и 5–10 вес% M_2O . Нагревание шихты до температуры плавления приводит к взаимному проникновению силикатной и борщелочной фаз и, при последующем быстром охлаждении до температуры 500-700 °С происходит расслаивание системы на две фазы таким образом, что бор-щелочная фаза заполняет поры в силикатном каркасе [18]. Второй этап заключается в контролируемом вытравливании бор-щелочной фазы из полученного стекла разбавленными минеральными кислотами, что приводит к получению силикатного пористого каркаса (рис. 2.2.). Диаметр пор полученного стекла может варьироваться от 4 до 200 нм при пористости от 10 до 30%. Недостатком технологии получения пористых стекол является сложность контроля диаметра пор. Поэтому, пористые стекла, как правило, характеризуются довольно широким распределением пор по размерам, что затрудняет их использование в качестве модельных объектов при исследовании капиллярной конденсации паров. Более того, диаметр пор меняется вдоль вертикального сечения поры, что затрудняет движение мениска конденсата и отрицательно сказывается на проницаемости стекла [19]. Тем не менее, первые эксперименты по транспорту паров в режиме капиллярной конденсации были проведены на пористых стеклах «Викор», как наиболее доступных объектах. Исследование транспорта этана, н-бутана и диоксида углерода при различных температурах и давлениях через стекла «Викор» с диаметром пор 4 нм впервые представлено в работе [20]. Было установлено, что при определенном значении среднего давления, проницаемость по указанным газам достигает максимума, что свидетельствует о переходе в режим капиллярной конденсации. В работе [4] изучен транспорт Фреона-113 и паров воды на стеклах «Викор» при различных условиях. На основании экспериментальных и теоретических исследований [21; 22] предложена модель транспорта конденсата, включающая в себя 6 механизмов (см. раздел «Механизмы массопереноса в мембранных материалах»).

Пористые стекла, как и другие оксидные материалы, можно химически модифицировать за счет наличия на их поверхности силанольных групп. Интересные результаты получены в работе [23], в которой измерена газопроницаемость пористых стекол «Викор» (средний диаметр пор 4 нм), модифицированных молекулами октадецилтрихлоросилана ($\text{Cl}_3\text{Si}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) и фтор-хлоросилана ($\text{Cl}_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_8\text{F}_{17}$). При взаимодействии октадецилтрихлоросилана с гидроксильными группами на поверхности пор мембраны происходит реакция замещения между атомами галогена и водорода, в результате чего поверхность пор покрывается углеводородными радикалами $-\text{Si}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$. Аналогично, реакция поверхностных $-\text{OH}$ групп с фтор-хлоросиланом приводит к формированию слоя, содержащего фторированные углеводородные радикалы $-\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_8\text{F}_{17}$. Химическая модификация существенно влияет на газотранспортные характеристики пористого стекла. Так, для исходных мембран проницаемость уменьшается в ряду: $n\text{-C}_4\text{H}_{10} > \text{He} > \text{CO}_2 > \text{N}_2$. Проницаемость для бутана наибольшая в ряду вследствие сильного взаимодействия с поверхностными OH -группами пор, в результате чего возрастает вклад поверхностной диффузии в общий механизм транспорта. Для модифицированных мембран последовательность меняется на $\text{CO}_2 > \text{Ar} > \text{CH}_4 > n\text{-C}_4\text{H}_{10} > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{N}_2 > \text{SF}_6 > i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (для мембран, модифицированных $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_8\text{F}_{17}$) и $n\text{-C}_4\text{H}_{10} > i\text{-C}_4\text{H}_{10} > \text{CO}_2 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{He} > \text{N}_2$ (для мембран, модифицированных $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$). Анализ полученных последовательностей показал, что мембраны, модифицированные октадецилтрихлоросиланом, обладают транспортными свойствами, аналогичными высокоэластическим полимерам, таким, как полидиметилсилоксан. С другой стороны, проницаемость мембран, содержащих в своем составе фторированные углеводородные радикалы, прямо пропорциональна кинетическому диаметру молекул газа, что характерно для стеклообразных полимеров, таких как поликарбонат. Идеальная и реальная селективности CO_2/CH_4 для фторсодержащих мембран составили 3,74 и 5,86, соответственно.

2.1.2. Цеолиты

Структура цеолитов представлена микропористыми каркасами, которые построены из объединенных общими вершинами тетраэдров TO_4 (где $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) [24]. Цеолиты обладают высокой удельной площадью поверхности, узким распределением пор по размеру и высокой термической стабильностью. Материалы на основе цеолитов могут быть сравнительно легко модифицированы путем введения различных ионов как в микропустоты трехмерного каркаса, так и за счет изоэлектронного замещения атомов алюминия и кремния в составе структурных тетраэдров. В качестве заместителей

алюминия могут выступать ионы B^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Be^{2+} ; в то время как ионы Ge^{4+} , Ti^{4+} могут быть введены в структуру в позиции кремния [25].

Размер пор в цеолитах может изменяться в диапазоне 0,2-1,5 нм в зависимости от химического состава. В результате, появляется возможность использования цеолитов в качестве молекулярных сит для разделения компонентов, как по размеру, так и по геометрической форме молекул. Кроме того, цеолиты могут быть успешно использованы в качестве мембранных реакторов, позволяющих осуществлять направленные региоселективные реакции.

Следует отметить, что вследствие своей хрупкости и сложности получения бездефектной пленки, обладающей равной толщиной на всей площади мембраны, цеолиты, как правило, используются в качестве селективного слоя асимметричных мембран. При этом, в качестве суппорта, обеспечивающего механическую прочность, применяются крупнопористые подложки: кварц, металлы, керамика ($\alpha-Al_2O_3$, ZrO_2) [26–28]. Перенос газа через цеолитные мембраны осуществляется в соответствии с механизмом активированной диффузии [29; 30] (см. раздел 2.2.1). При проведении процесса газоразделения при температурах, превышающих некоторое критическое значение, явление адсорбции не происходит и транспорт молекул газа через поры осуществляется в соответствии с механизмом кнудсеновской диффузии [30; 31]. В противоположном случае – сильная сорбция молекул газа будет оказывать значительное влияние на процесс массопереноса.

Впервые об использовании цеолитов для разделения газовых смесей было сообщено в работе [32]. Газоразделение было проведено с использованием асимметричной мембраны, в которой селективный слой цеолита ZSM-5 толщиной 10-100 мкм был нанесен на различные суппорты. Факторы разделения газовых смесей O_2/N_2 , H_2/CO и н-гексан/2,2-диметилбутан составили 1,07, 1,62 и 17,2. При этом было показано, что форма молекулы пенетранта оказывает значительное влияние на скорость переноса через мембрану.

Транспорт индивидуальных газов (He , H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , C_3H_8 , н- C_4H_{10} , и- C_4H_{10} , SF_6 , 2,2-диметилбутан) через силикалитную мембрану с диаметром пор 0,55 нм на крупнопористом суппорте $\alpha-Al_2O_3$ изучен в работе [33]. Показано, что если кинетический диаметр молекул газа не превышает 0,45 нм, коэффициент проницаемости газа через мембрану изменяется незначительно, что объясняется практически одинаковой подвижностью молекул в порах мембраны. Для более крупных молекул наблюдается существенное уменьшение скорости транспорта через поры мембраны. В частности, коэффициент проницаемости изобутана снижается практически в 1000 раз, а в случае 2,2-

диметилбутана - в 100000 раз по сравнению с метаном. Исследование совместной диффузии слабо и сильно сорбируемого компонентов газовых смесей через силикатные мембраны было проведено в работах [34–36]. На примере системы $H_2/n-C_4H_{10}$, в которой н-бутан и водород являются сильно и слабо сорбируемыми компонентами соответственно, было показано, что несмотря на значительно меньший кинетический диаметр молекул водорода, их диффузия в присутствии бутана крайне затруднена [34; 35]. Также сообщалось о преимущественном переносе пропана через цеолитную мембрану при разделении газовой смеси пропан/пропен [34].

Впервые попытка разделения смеси низших алканов с использованием цеолитной мембраны была предпринята в работе [37]. Показано, что мембрана является наиболее проницаемой для метана. В целом, проницаемость уменьшается в ряду: $P(CH_4) > P(n-C_4H_{10}) > P(Ne) > P(i-C_4H_{10})$. При этом экспериментальные значения коэффициентов проницаемости оказались ниже значений, предсказанных теоретически, что может быть связано с извилистостью пор в структуре цеолита или диффузионной анизотропией. Как правило, диффузионный путь молекулы через мембрану значительно отличается от прямой, что существенно удлиняет траекторию движения молекулы газа сквозь мембрану и приводит к снижению проницаемости [38]. В случае же разделения бинарных смесей более предпочтительным является перенос тяжелого компонента. Факторы разделения смесей $CH_4/n-C_4H_{10}$ и $CH_4/i-C_4H_{10}$ составили 50 и 5 соответственно. Другой интересной особенностью цеолитных мембран является изменение их проницаемости по сорбируемому и несорбируемому компонентам с температурой. Так, в работе [37] было показано, что повышение температуры приводит к росту коэффициентов проницаемости, как сорбируемого газа $n-C_4H_{10}$, так и более легкого и слабо сорбируемого CH_4 . При этом, при температуре $180^\circ C$ функция потока н-бутана проходит через максимум, а при $230^\circ C$ перенос метана через мембрану становится доминирующим. Известно, что коэффициент диффузии и адсорбционная емкость являются температурно-зависимыми величинами, при этом коэффициент диффузии возрастает с повышением температуры, а адсорбционная емкость, наоборот, уменьшается. Таким образом, при повышении температуры до $180^\circ C$ увеличение коэффициента проницаемости бутана связано с ростом его коэффициента диффузии. Однако при более высоких температурах адсорбция молекул бутана в порах значительно снижается что приводит к снижению коэффициента проницаемости $n-C_4H_{10}$. Одновременно, с уменьшением адсорбции бутана происходит освобождение диффузионных путей молекул метана, определяющее увеличение потока более легкого газа через мембрану. При этом температура, при которой наблюдается максимум для функции потока сорбируемого газа от температуры зависит от парциального давления

газа, а также типа молекулы пенетранта. Поскольку адсорбция углеводородных газов возрастает с увеличением размера молекулы (числа атомов углерода), максимум для более тяжелых алканов будет наблюдаться при более высоких температурах [39]. При охлаждении газовой смеси наблюдается обратное изменение коэффициентов проницаемости C_4H_{10} и C_4H_{10} .

В работе [29] было изучено влияние состава смесей $\text{C}_4\text{H}_{10}:\text{C}_4\text{H}_{10}$ на потоки разделяемых газов. Было установлено, что в случае индивидуальных газов скорость диффузии метана значительно превышает скорость диффузии более тяжелого компонента. При разделении смесей, на начальном этапе преобладает транспорт метана, однако, далее наблюдается уменьшение потока C_4H_{10} и реализуется селективный перенос более тяжелого компонента C_4H_{10} . При этом, с увеличением содержания C_4H_{10} наблюдается рост значений проницаемости легкого компонента в максимуме потока и уменьшение скорости переноса бутана в установившемся режиме. Объяснение этому явлению было дано в работе [40], согласно которой увеличение концентрации метана в смеси приводит к большей степени заполнения пор диффундирующими молекулами C_4H_{10} , что обуславливает увеличение скорости массопереноса [28]. В работе [41] изучено влияние ряда параметров цеолитных мембран на процессы переноса и разделения газообразных углеводородов $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{C}_4\text{H}_{10}$, включая химический состав (соотношение Si:Al) и условия синтеза цеолитной пленки, а также диаметра пор суппорта. Наиболее высокие факторы разделения газовой смеси $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{C}_4\text{H}_{10}$ наблюдались для менее проницаемых мембран (11,3 при проницаемости мембраны $0,128 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$), в то время как для одной из наиболее проницаемых мембран ($P=0,477 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$) значение $\alpha(\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{C}_4\text{H}_{10})$ составляло всего лишь 3,6).

Следует отметить, что несмотря на достаточно высокую селективность цеолитных мембран для пары углеводородов, проницаемость таких мембран оказывается достаточно низкой. Кроме того, высокая хрупкость цеолитов и сложность формирования бездефектной цеолитной структуры, обеспечивающей высокую селективность массопереноса, также значительно ограничивают применение цеолитных мембран в баромембранных процессах. Одним из весьма перспективных методов, позволяющих эффективно использовать преимущества цеолитных мембран, является создание композитных мембран «полимер-цеолит», где цеолитные кристаллиты находятся в полимерной матрице. Такие композиты обладают высокой селективностью, достаточной механической прочностью, а их использование в промышленных масштабах представляется весьма целесообразным. Подобные материалы уже были исследованы достаточно широко для проведения процессов газоразделения [42], в том числе для разделения изомеров алканов [43].

2.1.3. Керамические мембраны

Керамические мембраны для газоразделения создают на основе оксидов алюминия, титана, кремния, циркония [44]. Впервые керамические мембраны были применены в процессе разделения пары изотопов урана ($^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$) с целью повышения содержания изотопа ^{235}U от 0,7 до 3-5 вес.% в ядерном топливе [45]. Для этого использовали мембрану, состоящую из тонкого селективного слоя мезопористого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (диаметр пор 4 нм), осажденного на макропористый носитель. Разделение осуществлялось в режиме кнудсеновской диффузии, поэтому селективность процесса была низкой (теоретическая селективность 1,0043), что требовало многократного повторения цикла газоразделения. Изначально керамические мембраны не нашли масштабных промышленных применений вследствие хрупкости, а также вероятности образования микротрещин в процессе синтеза и эксплуатации. Однако необходимость в термически и химически устойчивых мембранных материалах привела к разработке способов получения более прочных и бездефектных керамических мембран. На основании анализа литературных данных, области применения керамических мембран для газоразделения можно подразделить на две большие группы: мембраны для селективного выделения водорода в различных каталитических процессах и мембраны для выделения углекислого газа и углеводородов в процессах подготовки природного газа. Соответственно, целевыми парами газов являются: H_2/CO_2 , CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 . Следует также отметить, большое внимание уделяется получению и применению керамических мембран в процессах ультра- и микрофльтрации, для первапорации, в мембранных реакторах, а также в высокотемпературных топливных ячейках. Существенным недостатком большинства работ по газопроницаемости керамических мембран является исследование только идеального фактора разделения. Лишь сравнительно небольшая доля публикаций посвящена разделению тестовых бинарных и многокомпонентных смесей по составу имитирующих реальные сырьевые потоки.

По размерам пор, керамические мембраны можно подразделить на макро- ($d_p > 50$ нм), мезо- ($2 < d_p < 50$ нм) и микропористые ($d_p < 2$ нм) в соответствии с классификацией ИЮПАК. Макро- и мезопористые керамические мембраны при обычных условиях не проявляют высокой селективности, поскольку основными механизмами массопереноса через них является вязкостный поток и кнудсеновская диффузия. Для микропористых мембран характерен массоперенос по механизму капиллярной конденсации и активированной диффузии, которые являются высокоселективными. Поэтому, современные керамические мембраны изготавливают асимметричными: на подложку (носитель) с диаметром пор в макро- и мезо- диапазоне наносится микропористый

селективный слой. Часто для сопряжения слоев осаждают промежуточный слой, снижающий риск возникновения дефектов. В качестве носителя часто используют макропористый α - Al_2O_3 с диаметром пор от 500 до 2000 нм, а также оксид циркония, пористые стекла, нержавеющую сталь. Селективные и промежуточные слои формируют на основе оксидов кремния, алюминия, титана, как чистых, так и допированных ионами металлов. В настоящее время особое внимание уделяется получению микропористых селективных слоев с диаметром пор ~ 1 нм и узким распределением пор по размерам для реализации механизма конфигурационной диффузии [46].

Для изготовления микропористых селективных слоев, как правило, используется золь-гель метод и осаждение из газовой фазы [47–49]. Золь-гель метод представляет особый интерес в силу большей технологичности и более широких возможностей химического дизайна получаемых мембран. Например, селективные слои на основе диоксида кремния можно наносить путем погружения подложки в золь нанокластеров SiO_2 , полученных кислотным гидролизом тетраэтилоксициклопентанатрилата (ТЭОС) в водно-этанольном растворе. Конденсация нанокластеров на поверхности носителя при постепенном испарении этанола приводит к формированию твердого селективного слоя, а молекулы воды, захваченные в областях между кластерами, при испарении формируют микропоры с диаметром 0,3–1,0 нм. Такие мембраны позволяют разделять газы по принципу молекулярно-ситового эффекта [50]. В зависимости от условий синтеза, возможно получение ультратонких слоев с толщиной 50–100 нм и пористостью 30–40 %.

Кислотным гидролизом $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ получают слои γ - Al_2O_3 толщиной 3 мкм со средним диаметром пор 2 нм при максимальном диаметре пор 4 нм. Слои гамма-оксида алюминия используются в качестве селективных или промежуточных. Следует отметить, что получение аналогичных микропористых слоев на основе диоксида титана и циркония оказывается более сложной задачей. Наночастицы ZrO_2 и TiO_2 обладают сферической формой в отличие от наночастиц γ - Al_2O_3 , поэтому получение бездефектных слоев осложнено вследствие затруднения релаксации напряжений при высушивании.

Для регулирования диаметра пор можно использовать темплатные структурообразующие агенты. Например, при использовании тетраалкиламмоний бромид-ионов в качестве темплата, возможно получение селективных слоев с диаметром пор 0,5–0,6 нм для разделения изомеров бутана (диаметр молекулы n - C_4H_{10} 0,43 нм, i - C_4H_{10} – 0,5 нм). Например, в работе [51] получены мембраны для разделения CO_2/CH_4 путем нанесения золь на основе метилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана на коммерческие мембраны Membralox. Идеальная селективность CO_2/CH_4 составила 12,1 при проницаемости по углекислому газу $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч}$. Модификация поверхности пор

растворами ТЭОС в этаноле приводит к возрастанию идеального фактора разделения CO_2/CH_4 до 71,5 и сопровождается снижением проницаемости по CO_2 до $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$.

Традиционный метод химического осаждения из газовой фазы не позволяет прецизионно контролировать диаметр пор и толщину селективного слоя. В работе [52] метод молекулярного наслаивания использован для контролируемого осаждения Al_2O_3 в поры γ -оксида алюминия со средним диаметром пор 4 нм и пористостью 40%. Модификацию проводят, путем последовательного ввода в CVD-камеру триметилалюминия и паров воды. За один цикл на поверхности пор гамма-оксида алюминия формируется один монослой Al_2O_3 .

Существенным недостатком селективных слоев SiO_2 является их «старение» во влажной среде. Под действием молекул воды происходит медленный гидролиз связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, реорганизация структуры селективного слоя и его уплотнение, что сопровождается существенными потерями проницаемости. Возможными решениями данной проблемы являются допирование селективных слоев ионами металлов [53], а также модификация гидрофобными функциональными группами [54].

Модификация керамических мембран путем внедрения в их состав функциональных групп позволяет контролировать их транспортные свойства, а также, в некоторой степени, устойчивость при эксплуатации. Ниже рассмотрены примеры модификации мембран аминогруппами для увеличения фактора разделения CO_2/CH_4 , а также гидрофобными фторуглеродными группами для повышения устойчивости к влажному сырьевому потоку.

Для промышленного газоразделения особенный интерес представляет выделение углекислого газа из природного и нефтяного газа, а также биометана. Для повышения селективности керамических мембран по отношению к углекислому газу, в их состав можно вводить функциональные аминогруппы, которые образуют с молекулами CO_2 комплексы – карбаматы. В данном случае, транспорт углекислого газа осуществляется за счет адсорбции-десорбции на функциональных группах поверхности пор мембраны. В зависимости от размера пор, основным механизмом транспорта может выступать поверхностная или конфигурационная диффузия. Различают три основных способа модификации керамических мембран аминогруппами: внедрение аминогрупп непосредственно в процессе синтеза (использование аminosиланов, совместная конденсация алкиламинов и кремнийсодержащих прекурсоров) пришивка аминогрупп на готовые селективные слои и импрегнирование керамических мембран. Наиболее используемыми являются первые два способа. В работе [55] получены керамические

мембраны, модифицированные аминогруппами для разделения пары CO_2/CH_4 . На внутреннюю поверхность полых трубок из пористого оксида алюминия были нанесены два промежуточных слоя на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Микропористые селективные слои были получены совместной конденсацией пропилтриметоксисилана (ПТМС) и тетраэтоксисилана с аминопропилтриэтоксисиланом (первичный амин), а также с 3-метиламинопропилтриметоксисиланом (вторичный амин). Формирование и нанесение селективных слоев осуществлялось методом химического осаждения из газовой фазы. Средняя толщина микропористых селективных слоев составила 30 нм. По результатам измерения газопроницаемости, идеальная селективность CO_2/CH_4 составила 55 (при $P(\text{CO}_2) = 0,172 \text{ м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{атм}\cdot\text{ч})$) и 84 (при $P(\text{CO}_2) = 0,106 \text{ м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{атм}\cdot\text{ч})$) для мембран, модифицированных первичным и вторичным амином, соответственно. В то же время, для мембраны с микропористым слоем на основе чистого SiO_2 селективность CO_2/CH_4 составила 4 при проницаемости по углекислому газу, равной $0,172 \text{ м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{атм}\cdot\text{ч})$. Существенное увеличение селективности авторы объясняют высокой основностью вторичного амина и, следовательно, легкостью формирования карбамат-иона по реакции:

$$\text{CO}_2 + 2\text{R}_2\text{NH} \leftrightarrow \text{R}_2\text{NH}_2^+ + \text{R}_2\text{NCO}_2^-$$

Кроме того, мембрана, модифицированная вторичным амином, проявила высокую стабильность при выдерживании в течение 60 часов в сырьевом потоке с влажностью 20%. Модификация керамических мембран кремнийсодержащими органическими веществами реализована в ряде работ [56–59]. Было установлено, что пришивка к поверхности углеводородных радикалов приводит к повышению их избирательности по отношению к бутану, в то время как следствием внедрения фторсодержащих функциональных групп является повышение селективности по отношению к CO_2 .

В настоящее время интерес представляют полволоконные и трубчатые керамические мембраны с тонким селективным слоем (рис. 2.3.) [60]. Интересный способ

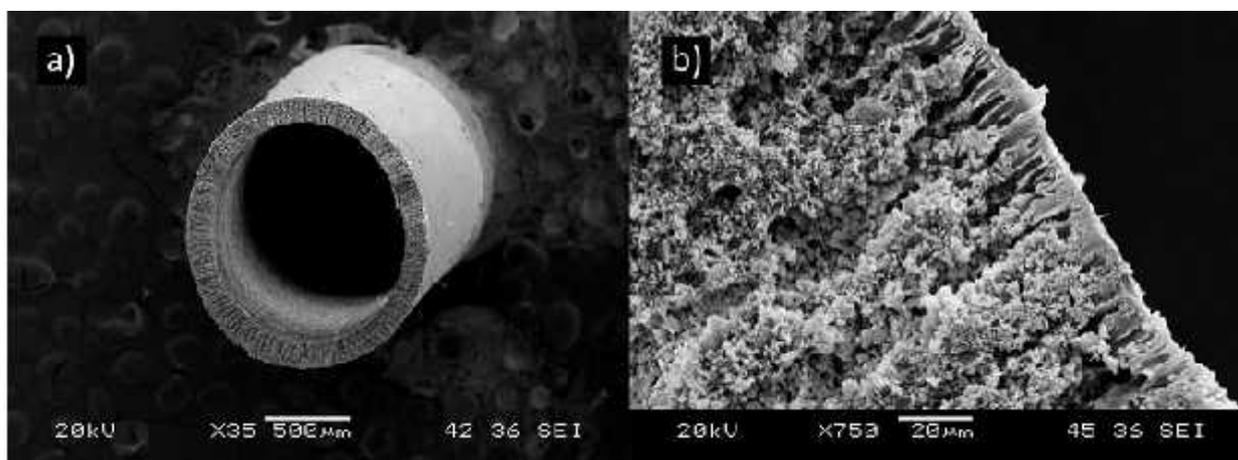


Рис.2.3. Микрофотография керамических полых волокон.

получения керамических полых волокон предложен в работе [61]. Полые волокна с различными микроструктурами были получены совместной экструзией α - Al_2O_3 с полиэфирсульфоном с применением метода инверсии фаз. Полимер был удален отжигом, а последующее спекание привело к формированию керамических полых волокон. Данный метод может быть применен и в промышленном масштабе.

2.1.4. Углеродные мембраны

Газоразделительные мембраны с тонким углеродным слоем получают карбонизацией полимерных прекурсоров, в качестве которых, как правило, используют термореактивные полимеры: полиимиды [62–65], полифенолы [66], полифурфуроловый спирт [67], а также полиакрилонитрил и поливинилиденхлорид. Углеродный материал, получаемый карбонизацией термореактивного полимера, наследует структуру основной цепи макромолекул полимера. Раствор прекурсора, обычно, наносится на макропористые керамические подложки и далее подвергается термической обработке. При этом, как правило, получается фаза аморфного углерода, содержащая разупорядоченные графитовые блоки. Расстояния между блоками очень малы и сравнимы с молекулярными размерами (менее 1 нм), а распределение пор по размерам достаточно узкое. По аналогии с цеолитами, углеродные мембраны называют углеродными молекулярными ситами (carbon molecular sieve membrane, CMSM). Структура и проницаемость углеродных мембран зависит от ряда факторов: химической природы, морфологии и концентрации прекурсора, катализатора, от скорости и температуры карбонизации, а также от последующей обработки (окислительный отжиг, обработка азотной кислотой). При разложении полимерного материала формируются летучие продукты, и то, насколько быстро происходит их выделение, влияет на форму и размер пор в конечном продукте. Важно отметить, что бездефектные углеродные слои получаются в результате многократного повторения цикла «нанесение полимера-карбонизация». Альтернативным вариантом является формирование промежуточного углеродного слоя с целью минимизации поверхностных дефектов подложки [68].

В литературе, в основном, приводятся данные по транспорту постоянных газов через углеродные мембраны. Также, встречаются публикации посвященные разделению бинарных смесей CO_2/CH_4 . Разделению смесей углеводородов, а также смесей, содержащих пары воды, на углеродных мембранах практически не уделено внимания. Высокие показатели разделения бинарной смеси CO_2/CH_4 достигнуты в работе [69]. Были получены трубчатые мембраны на основе подложки из γ - Al_2O_3 и карбонизованного полиэфиримида. Достигнута селективность CO_2/CH_4 , равная 145 при разделении

эквимольной смеси. При этом, проницаемость по CO_2 составила $1,32 \text{ м}^3/(\text{м}^2\text{атм час})$. Несмотря на все достоинства углеродных мембран, они обладают и рядом недостатков. В связи с графитоподобной структурой таких мембран их химическая модификация оказывается существенно затруднена, что ограничивает применимость для решения ряда задач. Кроме того, в процессе пиролиза полимеров происходит выделение ряда вредных летучих органических соединений, таких как фенол, бензол, ароматические углеводороды, что накладывает экологические ограничения на производство таких мембран.

2.1.5. Анодный оксид алюминия

Анодный оксид алюминия (АОА) получают электрохимическим окислением металлического алюминия в растворяющих электролитах. При определенном сочетании состава электролита и напряжения анодного окисления, формируются оксидные пленки с плотной упаковкой цилиндрических пор, характеризующихся узким распределением по размерам. Подбор параметров окисления позволяет формировать пористые пленки анодного оксида алюминия в широком диапазоне диаметров пор (5-300 нм), пористости (5-30%) и толщины (1-200 мкм). Уникальной особенностью микроструктуры АОА является высокий процент содержания сквозных пор с очень малой извилистостью, что является важным преимуществом перед другими мембранными материалами [70]. Следует отметить, что в некоторых случаях удается сформировать мембраны с упорядоченным расположением каналов, отличающиеся максимальной плотностью (рис. 2.4а, табл. 2.1) Основными параметрами микроструктуры оксидных пленок являются диаметр пор и расстояние между центрами пор.

Процесс формирования пленок анодного оксида алюминия включает три основные стадии, отражающиеся в зависимости плотности тока от времени (рис. 2.4б). На первом этапе образуется непористая пленка барьерного (непроводящего) оксида алюминия: плотность тока экспоненциально снижается до определенного минимума (участок 1 на рис. 2.4б). Зарождение пор происходит хаотически на неровностях и микродефектах поверхности алюминия. Баланс между формированием и растворением барьерного слоя приводит к образованию пористой структуры: плотность тока возрастает (участок 2 на

Таблица 2.1 Условия получения оксидных пленок с упорядоченной пористой структурой.

Электролит	Напряжение анодирования, В	Средний диаметр пор, нм	Среднее расстояние между центрами пор, нм
0,3 М H_2SO_4	25	21	55
0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	40	35	104
0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	120	82	265

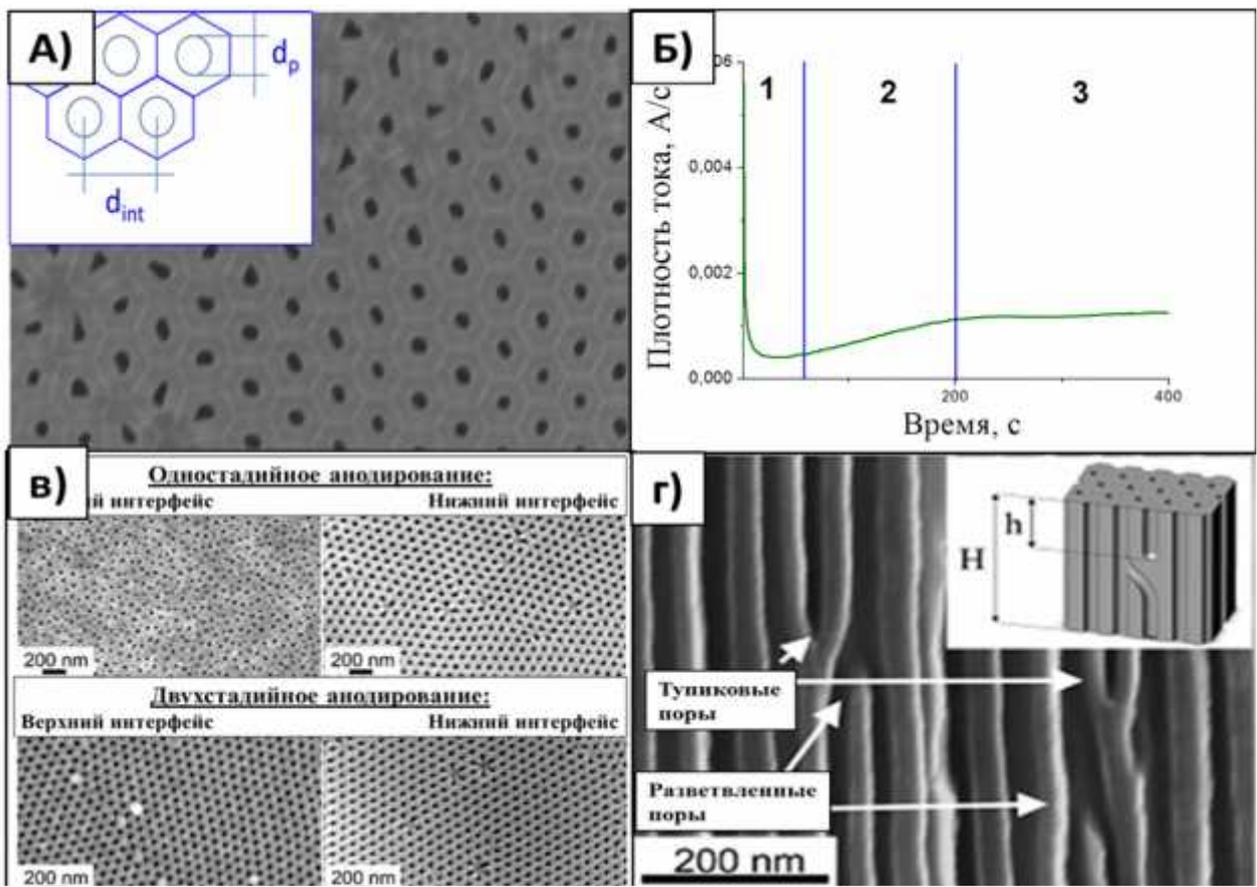


Рис.2.4 а) геометрические параметры мембран АОО и микроструктура оксидных пленок; б) зависимость плотности тока от времени в процессе анодирования; в) различие микроструктуры верхнего и нижнего интерфейса при однократном и двухстадийном анодировании; г) разветвленные и тупиковые поры на сколе оксидной пленки

рис. 2.4б). Затем наступает стационарный режим роста оксидной пленки: график выходит на плато (участок 3 на рис. 2.4б). Рост пористой пленки поддерживается за счет миграции катионов алюминия через интерфейс «металл-оксид». По мере утолщения пленки оксида плотность тока снижается.

В результате однократного окисления формируется пористая пленка оксида, у которой нижний интерфейс (на границе металл-оксид) характеризуется упорядоченной организацией пор, в то время как на верхнем интерфейсе (граница «оксид-электролит») поры распределены хаотически. Такая морфология поверхностей отражает особенность механизма формирования пористого оксида. В работе [71] на основании детального анализа результатов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, предложена модель упорядочения оксидной структуры. В процессе формирования оксидная пленка наследует текстуру поверхности алюминия и поры организуются в упорядоченные области (домены), определяемые кристаллографической ориентацией металла. Упорядочение оксидной пленки осуществляется за счет движения границ доменов. При этом области с более выгодной кристаллографической ориентацией увеличиваются в размерах, а поры,

принадлежащие этим доменам, разветвляются. Поры, рост которых энергетически невыгоден, терминируются. В результате, мембраны АОА содержат определенную долю тупиковых пор, которые вносят вклад в общую пористость пленки, но снижают ее проницаемость. Чтобы снизить количество тупиковых пор, можно изначально задавать текстуру металла с упорядоченными центрами зарождения пор. Такая идея реализована методике двухстадийного анодирования [72]. Согласно данной методике оксидная пленка, полученная в процессе первого анодирования (жертвенный слой) селективно стравливается. В результате получается металлическая алюминиевая матрица, покрытая углублениями для нуклеации пор. При проведении второго анодирования поры зарождаются на поверхности алюминия уже не случайным образом, на центрах нуклеации.

Исследование взаимосвязи между микроструктурой АОА и его газотранспортными параметрами, реализовано в работах [8; 9; 73]. Установлено, что транспорт газов через анодный оксид алюминия протекает по механизму Кнудсена: наблюдается линейная зависимость проницаемости мембран АОА от обратного квадратного корня из молекулярной массы газов (рис. 2.5а). В работе [9] изучено влияние упорядочения пористой структуры, а также толщины оксидной пленки на ее проницаемость. Согласно полученным результатам, проницаемость мембран, полученных двухстадийным окислением, в два раза превышает проницаемость мембран, полученных однократным анодированием (рис. 2.5б). При этом, плотность пор на верхней поверхности мембраны составила 180 пор/мкм², в то время как на нижнем интерфейсе – 105 пор/мкм², что доказывает блокирование части пор в процессе роста оксидной пленки. В случае мембраны, полученной двухстадийным анодированием, плотность пор на верхнем и нижнем интерфейсе составила, в среднем, 105 пор/мкм², что свидетельствует о значительном снижении числа тупиковых пор в мембране. Если обозначить толщину мембраны как H , а уровень, на котором формируется блокированная пора, как h , то проницаемость ответвления можно выразить следующим образом:

$$P_{branch} = P_{ideal} \frac{(H - h)}{(H + h)},$$

где P_{ideal} – проницаемость неразветвленной поры.

В случае, когда $h \rightarrow 0$, ветвление поры не оказывает существенного влияния на проницаемость, в то время как при $h \rightarrow H$ проницаемость значительно снижается. По данным измерения газопроницаемости мембран толщиной от 40 до 315 мкм установлено, что оптимальная толщина мембраны составляет ~ 100 мкм (рис. 2.5б). При дальнейшем увеличении толщины проницаемость мембран снижается вследствие частичного

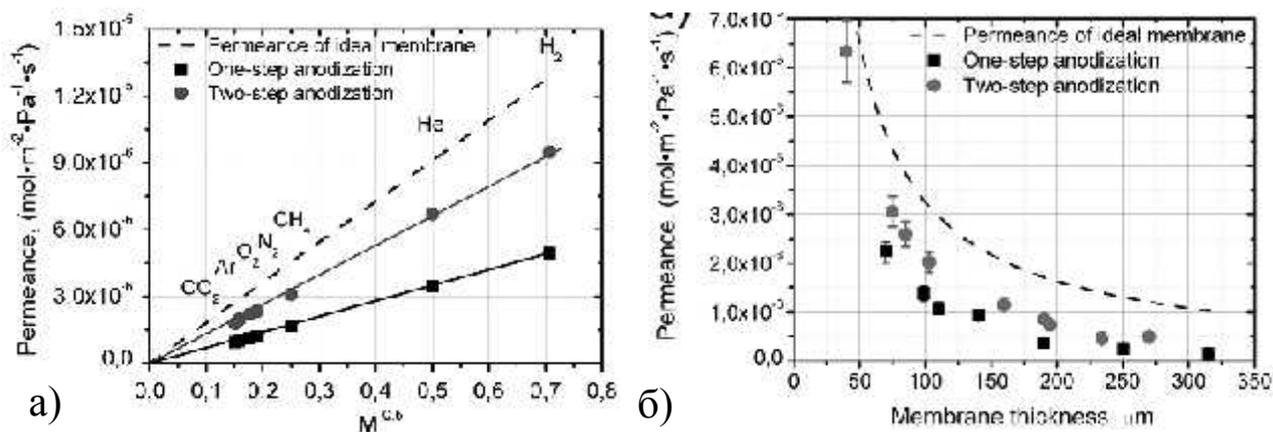


Рис.2.5 а) Зависимость проницаемости мембран АОА от $M^{0,5}$; б) зависимость проницаемости от толщины оксидной пленки.

блокирования пор, а при уменьшении толщины мембраны снижается механическая прочность. Было также показано, что газопроницаемость мембран АОА полученных двухстадийным окислением прямо пропорциональна длительности анодирования на первой стадии. С увеличением времени анодирования возрастает степень упорядочения пористой структуры оксидной пленки. Поэтому для получения качественных мембран с высокой проницаемостью необходимо проводить предварительное окисление, как минимум, в течение 12 часов.

Уникальные возможности для процесса газоразделения представляют мембраны анодного оксида алюминия с иерархической пористой структурой. Постепенное снижение напряжения в процессе окисления приводит к ветвлению пор. Впервые данный прием был предложен в работе [74]. В настоящее время известно, что при снижении напряжения анодирования в \bar{n} раз происходит ветвление пор на n частей. Данное явление объясняется линейной зависимостью между диаметром пор и напряжением анодирования. Таким способом можно получать мембраны с иерархической микроструктурой, в которых макропористый слой обеспечивает механическую прочность, а микропористый слой выполняет функцию селективного разделения компонентов смеси. Такие системы удобны для реализации механизма капиллярной конденсации, поскольку формирование жидкой фазы в порах селективного слоя происходит при более низком давлении.

2.2. Механизмы массопереноса через мембранные материалы

Мембранное газоразделение основано на селективном транспорте компонентов газовых смесей через мембрану, разделяющую массообменный аппарат на две рабочие зоны, в которых поддерживаются различные давления и составы разделяемой смеси. В настоящее время рассматривают несколько классификаций мембранных материалов, используемых в процессах газоразделения. В зависимости от химической природы материала, мембраны

могут быть разделены на два больших класса: полимерные и неорганические мембраны, также, в отдельный класс следует выделить импрегнированные мембраны, то есть мембраны, содержащие жидкость в порах. Неорганические мембраны, в свою очередь, также подразделяются на керамические, металлические, металлокерамические, стеклянные и углеродные. Другой способ классификации мембран – по морфологии – позволяет разделить твердые синтетические мембраны на пористые и непористые, по структуре - симметричные и асимметричные, по типу материалов на композиционные и однородные и по форме – на плоскорамные, трубчатые и полволоконные. Выбор того или иного мембранного материала, как правило, определяется решаемой задачей. При этом, в зависимости от типа мембранного материала, механизм переноса газа через мембрану может быть различным. В данном разделе будут рассмотрены наиболее характерные механизмы переноса газа через плотные и пористые мембраны.

2.2.1. Массоперенос в непористых мембранных материалах

В настоящее время более 80% мембранных материалов, используемых в процессах газоразделения, являются полимерными [75–78]. В таких материалах возможность фазового переноса компонентов исключается ввиду отсутствия системы открытых пор. Для описания механизма транспорта газов в полимерах применяется модель «растворения-диффузии» [79]. Согласно модели, проникновение газа через мембрану происходит в несколько стадий: адсорбция молекул газа на поверхности мембраны; растворение в поверхностном слое мембраны; диффузия сквозь мембрану; десорбция газа на противоположной стороне мембраны. Разность химических потенциалов компонента в сырьевом потоке и пермеате служит движущей силой процесса разделения [80; 81].

Согласно первому закону Фика, поток газа J , диффундирующего сквозь мембрану, может быть записан следующим образом:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right),$$

где D – коэффициент диффузии, $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$ – градиент концентрации вещества, диффундирующего через мембрану. В стационарных условиях поток газа является постоянным, а коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффундирующего компонента, поэтому выражение может быть записано следующим образом:

$$J = \frac{D(c_1 - c_2)}{h},$$

где h – толщина мембраны, c_1 и c_2 – концентрации молекул диффундирующего компонента в сырьевом потоке и пермеате, соответственно. Соотношение между

количеством компонента в газовой и твердой фазе может быть выражено через закон Нернста:

$$= Kc,$$

где c – концентрация молекул газа, абсорбированного в материале мембраны, C – концентрация молекул в газовой фазе и K – коэффициент распределения, который зависит от температуры и концентрации молекул абсорбированного газа. При рассмотрении газовой системы концентрация компонента может быть заменена его парциальным давлением p . Согласно закону Генри:

$$= Sp,$$

где S – коэффициент растворимости компонента в материале мембраны. С учетом закона Генри, закон Фика для потока вещества может быть записан как:

$$J = \frac{DS(p_1 - p_2)}{h},$$

где p_1 и p_2 – парциальные давления диффундирующего газа в сырьевом потоке и в пермеате, соответственно. Произведение DS соответствует коэффициенту проницаемости P для сплошных мембран. При этом, коэффициент растворимости является термодинамическим параметром, характеризующим количество вещества, сорбированного мембраной в равновесных условиях, а коэффициент диффузии – кинетическим параметром, определяющим скорость переноса молекул газа сквозь мембрану [82].

Следует отметить, что лимитирующей стадией для транспорта молекул вещества сквозь сплошную мембрану, является образование микропустот (элементов свободного объема (ЭСО)) в веществе, которое определяется локальной динамикой теплового движения структурных элементов материала мембраны. Подвижность структурных элементов существенно различается для материалов в высокоэластичном и стеклообразном состоянии [83–87]. В настоящее время существует два подхода к описанию процесса элементарного акта диффузии газов в веществе: модель активированной диффузии и модель свободного объема. В рамках первой модели для перемещения из одной точки равновесия в другую молекуле необходимо преодолеть потенциальный барьер, т.е. процесс диффузии является активационным процессом. Согласно второй модели, диффузионный перенос осуществляется при наличии вблизи диффундирующей молекулы элементов свободного объема достаточного размера. В данном случае активации диффузии не требуется.

Другим важным параметром, определяющим проницаемость сплошной мембраны, является коэффициент растворимости газа в материале мембраны. Для описания процесса

растворения газа существуют несколько моделей, наиболее распространенной из которых является термодинамическая теория Флори-Хаггинса. Данная модель рассматривает растворение газа в материале как процесс смешивания молекул небольшого размера с молярным объемом \bar{V}_1 с большими молекулами полимера молярного объема \bar{V}_m , и позволяет оценить количество газа, сорбированного материалом:

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - \bar{V}_1 / \bar{V}_m) \phi_m + \chi_1 \phi_m^2,$$

где $a_1 = \frac{p_1}{p_1^*}$ – активность паров диффундирующего вещества в газовой фазе, p_1 – парциальное давление газа, p_1^* – давление насыщенного пара, ϕ_i – объемные доли, χ_1 – параметр взаимодействия. При низких активностях газа изотерма сорбции является линейной и может быть описана законом Генри, то есть концентрация сорбата в полимере пропорциональна приложенному давлению. Следует отметить, что линейная изотерма адсорбции наиболее часто характерна для растворения газа в высокоэластичных полимерах. При этом коэффициент растворимости возрастает с уменьшением давления насыщенного пара (увеличения растворимости газа) и определяется температурой кипения и критической температурой газа, а также силами когезии между молекулами. При переходе из высокоэластичного в стеклообразное состояние количество элементов свободного объема значительно снижается, вследствие торможения сегментальной подвижности макроцепей, а также боковых групп и других элементов структуры. Известно, что свободный объем можно разделить на две составляющие, одна из которых обусловлена особенностями конфигураций полимерных цепей (конфигурационная)

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{conf}$, а другая связана с термическими флуктуациями (термическая) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\beta$:

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\beta + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{conf}.$$

Так как время релаксации полимерной матрицы, охлажденной ниже температуры стеклования, измеряется годами, то ее конформация может считаться замороженной. Поэтому свободный объем в этом случае также называется замороженным или неравновесным $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\beta = 0$.

Полимер в стеклообразном состоянии может быть представлен в виде гетерогенного материала, состоящего из полимерной матрицы и микропустот, формирующихся в результате колебаний полимерных сегментов. При этом сорбция газа в

полимере осуществляется в соответствии с двумя различными механизмами (модель двойной сорбции). Часть молекул газа обладает высокой подвижностью, поэтому сорбция может быть выражена линейным законом Генри (C_D). Другая часть молекул теряет свою подвижность, адсорбируясь на поверхности пор мембраны. В этом случае для описания сорбции применяется изотерма Ленгмюра (C_H). Поэтому концентрация газа C , растворенного в полимере, может быть представлена в виде суммы двух слагаемых:

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C_H' b p}{1 + b p},$$

где k_D – константа растворимости закона Генри, C_H' – ленгмюровский параметр насыщения (сорбционная емкость), b – константа ленгмюровской изотермы (константа сродства), p – давление. Таким образом, для стеклообразных полимеров характерна нелинейная изотерма адсорбции. Ввиду наличия локального равновесия между молекулами вещества, сорбируемыми в соответствии с двумя различными механизмами, транспорт газа в таких системах описывается при помощи соотношения:

$$J = J_D + J_H = -D_D \frac{\partial C_D}{\partial x} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} = -D_D \left[1 + \frac{FK}{(1 + bp)^2} \right] \frac{\partial C_D}{\partial x},$$

где $F \equiv \frac{D_H}{D_D}$, $K \equiv \frac{b C_H'}{k_D}$, J – диффузионный поток, x – координата, отсчитываемая в направлении перпендикулярном к поверхности мембраны, D_H и D_D – коэффициенты диффузии подвижного и частично иммобилизованного вещества.

В этом случае, коэффициент проницаемости P может быть рассчитан в соответствии с выражением:

$$P = k_D D_D \left[1 + \frac{FK}{1 + bp} \right].$$

Таким образом, коэффициент проницаемости уменьшается при увеличении давления, ввиду увеличения количества газа, сорбированного в микропустотах и частично связанного с материалом мембраны [83].

Ключевыми параметрами, определяющими проницаемость непористых мембран, служат коэффициент диффузии и коэффициент растворимости. В свою очередь, данные параметры зависят от целого спектра факторов, главными из которых являются: соотношение температур процесса и температуры стеклования полимера; концентрация элементов свободного объема; степень химического сродства газа к материалу мембраны; давление, при котором реализуется процесс.

2.2.2. Массоперенос в пористых мембранных материалах

К пористым мембранным материалам, в первую очередь, относятся неорганические мембраны: углеродные, керамические, цеолиты, анодные оксиды алюминия и титана, а также пористые стекла. Ключевые параметры микроструктуры мембраны, такие как диаметр пор, распределение пор по размерам, пористость, а также извилистость и шероховатость стенок пор, определяют производительность мембраны. Различают следующие механизмы транспорта газа через пористые среды: вязкостный поток, кнудсеновская диффузия, поверхностная диффузия, капиллярная конденсация, конфигурационная диффузия. Для разграничения указанных механизмов используют два основных критерия: число Кнудсена и отношение кинетического диаметра молекулы пенетранта к диаметру поры.

Число Кнудсена, определяется как отношением средней длины свободного пробега молекулы к диаметру пор мембраны:

$$K_D = \frac{\lambda}{d}$$

Когда длина свободного пробега молекулы много больше диаметра поры, транспорт осуществляется по механизму кнудсеновской диффузии, в противном случае основным механизмом течения газа является вязкостный поток. Особенности всех указанных механизмов транспорта рассмотрены ниже.

Вязкостный поток

При условии, что длина свободного пробега молекул газа существенно меньше диаметра пор мембраны ($\lambda \ll 0,01d$, $K_n < 0,01$), движение газовой фазы рассматривается как ламинарное течение вязкой сжимаемой жидкости. Расчет потока осуществляется на основании уравнения Хагена-Пуазейля, которое является частным решением уравнений Навье-Стокса. С учетом пористости мембраны, а также извилистости пор, уравнение потока принимает следующий вид:

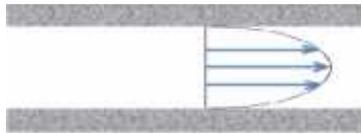
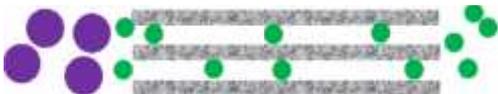
$$J = -\frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{\tau \eta RT} \frac{dP}{dL}$$

где ε – пористость мембраны, τ – извилистость пор, η – вязкость газа, r – радиус поры, ΔP – перепад давления на концах пор, L – толщина мембраны (в идеальном случае, длина пор), dP/dL – градиент давления по толщине мембраны.

Интегрирование выражения для потока по толщине мембраны приводит к уравнению для расчета проницаемости в режиме вязкостного потока:

$$F = -\frac{\varepsilon r^2}{\tau \eta RT} \frac{P_1 + P_2}{2}$$

Таблица 2.2 Основные механизмы диффузии газа через пористые среды

Механизм диффузии	Диаметр пор	Селективность
Вязкостный поток 	>20 нм	Нет
Кнудсеновская диффузия 	2-100 нм	$1/\sqrt{M}$
Конфигурационная диффузия 	< 1 нм	Очень высокая
Поверхностная диффузия 	2-100 нм	Высокая
Капиллярная конденсация 	0,3-50 нм	Очень высокая

В результате, проницаемость мембраны оказывается пропорциональна квадрату радиуса пор и среднему давлению $P_1+P_2/2$. Для оценки вклада вязкостного потока в общую проницаемость мембраны, строят зависимость проницаемости от среднего давления (рис. 2.6). В случае возрастающей линейной зависимости, вязкостный поток является доминирующим. Данный механизм транспорта не является селективным и характерен для макропористых суппортов, используемых для нанесения селективных микропористых слоев. Однако, вязкостный поток может вносить значительный вклад в общую проницаемость композиционных мембран ввиду существенной толщины субстратов, ограничивая диффузию через тонкие селективные слои.

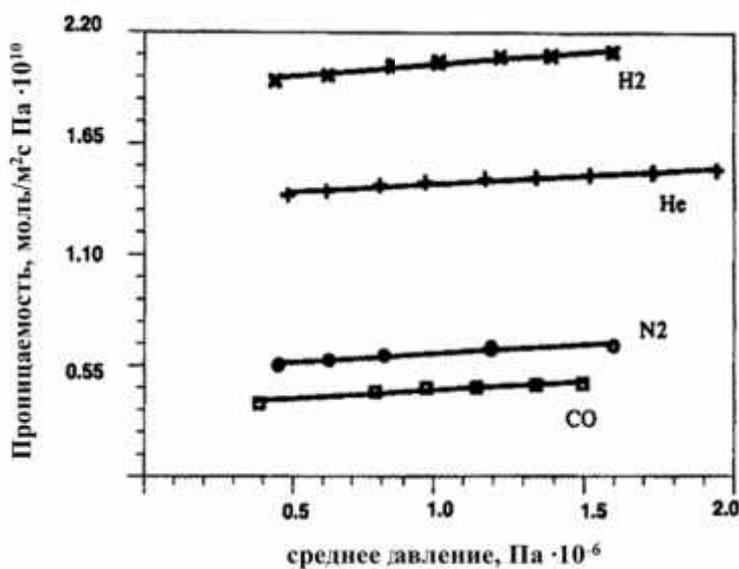


Рис.2.6. Зависимость проницаемости от среднего давления при реализации вязкостного потока.

Кнудсеновская диффузия

Если длина свободного пробега молекул газа значительно больше диаметра пор, то процессы столкновения молекул со стенками пор доминируют над соударением молекул между собой. В этом случае транспорт газа через мембрану происходит по механизму диффузии Кнудсена. Поток вещества через пористую мембрану описывается с учетом геометрии пор:

$$J = -\frac{2\varepsilon r}{3\tau\theta} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} \frac{dP}{dL'}$$

где θ – коэффициент, вносящий поправку на диффузное отражение молекул от стенок пор.

Интегрирование потока по толщине мембраны и нормализация на трансмембранное давление приводит к уравнению для расчета проницаемости:

$$F = \frac{2\varepsilon r}{3\tau\theta L} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}}$$

Таким образом, проницаемость по механизму диффузии Кнудсена прямо пропорциональна среднему радиусу поры и обратно пропорциональна корню квадратному из молекулярной массы вещества. Традиционным примером кнудсеновской диффузии являются мембраны анодного оксида алюминия (рис. 2.7) [9]. Различие проницаемости мембраны в кнудсеновском режиме для различных газов определяет возможность селективного транспорта компонентов через мембрану. Однако селективность данного процесса оказывается слишком мала, что обуславливает отсутствие промышленного применения данного принципа (кроме разделения изотопов) для газоразделения.

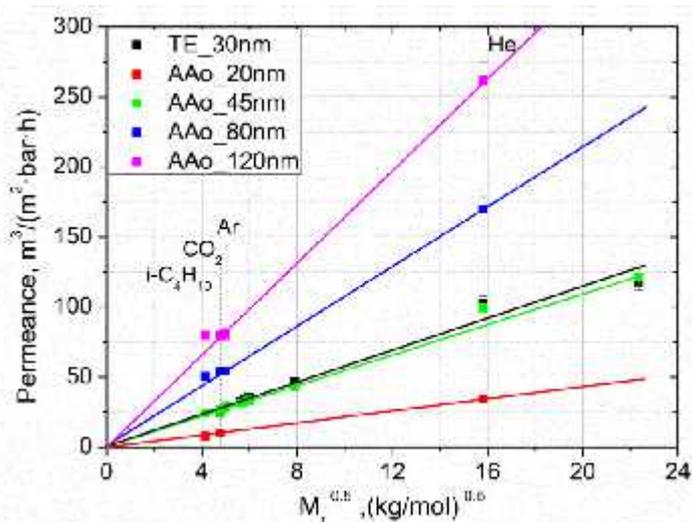


Рис.2.7. Зависимость проницаемости мембран анодного оксида алюминия от обратного корня из молекулярной массы пенетранта

Конфигурационная диффузия

Механизм конфигурационной диффузии во многом аналогичен механизму массопереноса через непористые мембранные материалы и реализуется для микропористых мембранных материалов (диаметр пор менее 2 нм). В этом случае размеры пор становятся сопоставимы с размерами молекул. Процесс переноса газа через микропористые мембраны осуществляется в несколько стадий: диффузия молекул газа из объема к поверхности мембраны; сорбция-десорбция молекул на активных центрах поверхности пор; диффузия молекул сквозь мембрану.

Для описания транспорта газа через поры по механизму конфигурационной диффузии были использованы уравнения Стефана-Максвелла [88]. Поток однокомпонентного газа через микропористую мембрану описывается следующим выражением:

$$J = \rho D_c \Gamma \frac{dq}{dx},$$

где ρ – плотность мембраны, D_c – коэффициент диффузии, q – концентрация газа, адсорбированного мембраной, $\Gamma = \frac{d \ln P}{d \ln q}$.

Для однокомпонентного газа адсорбция достаточно хорошо может быть описана уравнением Лэнгмюра:

$$\frac{q}{q_s} = \theta = \frac{KP}{1 + KP},$$

где K – адсорбционный коэффициент Лэнгмюра, θ – доля площади поверхности адсорбента. В приближении уравнения адсорбции Лэнгмюра, Γ может быть рассчитано, как:

$$\Gamma = \frac{1}{1 - \theta}.$$

Интегрирование выражения по всей толщине мембраны приводит к получению уравнения для проницаемости:

$$F = \frac{\Phi}{L(P_f - P_p)} \int_{q_f}^{q_p} D_c \Gamma dq,$$

где L – толщина мембраны, P_f и P_p – давление до и после мембраны соответственно, Φ – константа, связанная с пористостью и извилистостью пор мембраны. При низких температурах газ в порах адсорбирован на стенках, поэтому коэффициент диффузии D_c равен коэффициенту поверхностной диффузии D_s . С увеличением температуры происходит снижение доли адсорбированных молекул, а выше определенной температуры

адсорбированная фаза полностью исчезает. В таком случае коэффициент диффузии выражается таким образом:

$$D = g d_p \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_d}{RT} \right),$$

где g – вероятностный фактор, d_p – диаметр поры, M – молекулярная масса диффундирующего газа, E_d – энергия активации перескока молекулы в пору [39; 40].

В случае несорбирующихся газов фактор разделения будет определяться подвижностью молекул в порах, а также вероятностью проникновения молекулы в пору. Молекулы малого диаметра с высокой подвижностью будут проходить через микропоры, а транспорт молекул большего размера и малой подвижности будут затруднен. В зависимости от условий, проникновение сильно сорбирующихся компонентов сквозь мембрану будет определяться адсорбцией, либо активированной диффузией молекул газа в пору.

Механизм конфигурационной диффузии позволяет достичь высокой селективности разделения компонентов смесей. В то же время, мембраны с конфигурационной селективностью обладают довольно низкой проницаемостью и экономически невыгодны для использования в промышленных масштабах.

Поверхностная диффузия

Транспорт газов по механизму поверхностной диффузии реализуется в случае физической адсорбции молекул на активных центрах поверхности пор. Различие химической природы молекул, и соответствующее различие химического сродства компонентов газовой смеси к материалу мембраны позволяет ожидать возможности эффективного газоразделения компонентов по принципу поверхностной диффузии. Наличие градиента давления приводит к возникновению градиента поверхностной концентрации адсорбированных молекул, причем направление поверхностного градиента соответствует градиенту парциального давления компонента в объемной фазе. Поток адсорбированных молекул газа есть функция трех параметров: давления, температуры и энергии адсорбции газов на стенках пор. Поток поверхностной фазы (F , моль/м²с) может быть выражен:

$$F = -\rho_{app} D_s \frac{1}{\tau} \mu \frac{d\rho}{dl},$$

где ρ_{app} – плотность мембранного материала с учетом его пористости ($\rho_{app} = (1-\varepsilon)\rho_{cr}$), τ – извилистость пор, D_s – коэффициент поверхностной диффузии, $d\rho/dl$ – градиент поверхностной концентрации.

Поверхностная диффузия имеет достаточно сложный механизм, и для ее описания используются три основные модели: прыжковая (the hopping model), гидродинамическая (the hydrodynamic model) и модель случайного блуждания (the random walk model). Согласно прыжковой модели, перемещение молекул вдоль поверхности осуществляется за счет перехода между адсорбционными центрами путем преодоления энергетического барьера. При этом, расстояние между адсорбционными центрами и частота перескока молекул определяют величину поверхностного потока газа. В рамках гидродинамической модели, молекулы адсорбированного газа формируют жидкую пленку с толщиной в один-два атомных слоя, скользящую вдоль поверхности пор. В соответствии с моделью случайного блуждания, транспорт молекул реализуется за счет вероятностного перехода между активными центрами. Модель случайного блуждания наиболее часто встречается в литературе. Математическое представление модели базируется на двумерном законе Фика. Согласно модели, энергия активации перехода молекулы от одного адсорбционного центра к другому, составляет определенную долю от теплоты адсорбции. В случае, когда энергия активации больше половины теплоты адсорбции, происходит десорбция молекул газа вместо поверхностного транспорта.

При реализации поверхностной диффузии общий поток газа через мембрану равен сумме объемного (вязкостный поток, кнудсеновская диффузия) и поверхностного потоков. Для увеличения вклада поверхностной диффузии в общий транспорт компонента, возможно использование двух подходов: химической модификации поверхности пор для внедрения активных адсорбционных центров и уменьшение диаметра пор. Следует отметить, что чем сильнее взаимодействие в системе «газ-поверхность поры» (выше теплота адсорбции), тем меньше подвижность молекул и тем сильнее затруднен транспорт газа. В работе [21] изучена газопроницаемость мембран $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированных оксидом магния, по отношению к углекислому газу. Установлено, что модификация мембраны приводит к формированию сильных основных центров на поверхности пор, вследствие чего молекулы диоксида углерода достаточно жестко адсорбируются на стенках. Как результат, подвижность молекул CO_2 в поверхностном слое снижается и его транспорт сквозь мембрану затрудняется. Аналогичный результат получен в работе [22].

Следует отметить, что адсорбция газов на поверхности пор также присутствует в макро- и мезопористых мембранах, однако вклад поверхностной диффузии для таких мембран оказывается незначителен. При снижении диаметра пор мембраны существенно возрастает площадь поверхности пористой системы и увеличивается доля адсорбированных молекул газа, а следовательно, влияние поверхностной диффузии на

общую проницаемость возрастает.. Для количественного наблюдения вклада поверхностной диффузии (чтобы ее вклад оказался сопоставим с кнудсенвской диффузией или вязким потоком) диаметр пор мембраны должен составлять менее 6 нм, а температура процесса не должна превышать 300 °С. Например, при транспорте этилена через активированные угли при T=20 °С вклад поверхностной диффузии варьируется в пределах 40 - 80 %.

Перенос газа по механизму поверхностной диффузии часто реализуется в углеродных молекулярных ситах. Данные материалы представляют собой микропористые мембраны с диаметром пор 5-7Å, получаемые термическим разложением полимерных пленок в инертной атмосфере. При проникновении смеси газов через такие мембраны происходит адсорбция конденсирующегося компонента в микропоры мембраны, что значительно уменьшает скорость диффузии компонентов, не сорбируемых поверхностью пор. Проникновение многокомпонентных смесей (например, углеводородов в смеси с азотом) через углеродную мембрану с адсорбционной селективностью будет определяться адсорбционным равновесием каждого из компонентов смеси. Однако в общем случае, присутствие конденсирующегося компонента в смеси приведет к уменьшению скоростей диффузии остальных компонентов, что можно использовать для их разделения [89; 90].

Капиллярная конденсация

Механизм капиллярной конденсации в некоторой степени аналогичен механизму поверхностной диффузии: селективность данного процесса определяется блокировкой каналов конденсируемой фазой. Согласно работам [20] и [91] различают шесть режимов транспорта конденсирующегося газа (пара) сквозь пору (рис. 2.8). Данные режимы определяются толщиной слоя, формирующегося на поверхности пор при адсорбции пара, а также разностью давлений на концах поры.

Парциальное давление газа в смеси и размер каналов мембраны, необходимые для конденсации, задаются уравнением Кельвина [4]:

$$\frac{\rho RT}{M} \ln\left(\frac{P_c}{P_0}\right) = \frac{-2\sigma \cos\theta}{r},$$

где ρ – плотность конденсата, P_c - давление конденсации в поре мембраны, P_0 – давление насыщенного пара над плоской поверхностью, σ – поверхностное натяжение конденсата, θ – контактный угол на границе «конденсат-поверхность поры». При этом связь между давлением в газовой фазе (P_g) и давлением конденсата под мениском (P_l) выражается уравнением Юнга-Лапласа:

$$P_l = P_g - \frac{2\sigma \cos\theta}{r}.$$



Рис.2.8. Режимы транспорта конденсируемых компонентов через цилиндрический канал.

Следует отметить, что в соответствии с данной моделью давление в жидкости под мениском полностью определяется его кривизной и может существенно снижаться, достигая отрицательных значений при малых диаметрах пор.

С ростом давления конденсируемого компонента, на первой стадии, на поверхности стенок пор формируется моноатомный слой адсорбированных молекул (рис. 2.8, режим 1). Транспорт компонента осуществляется посредством двух механизмов: газовой кнудсеновской диффузии и течения жидкости вдоль стенок поры. Транспорт газовой фазы описывается уравнением Кнудсена, в то время как адсорбированный слой движется по механизму вязкого потока, задаваемого уравнением Пуазейля. Конденсация газа со стороны сырьевого потока начинается, когда давление до мембраны превышает давление конденсации газа, при этом происходит образование стабильного мениска (рис. 2.8, режим 2). Давления со стороны пермеата в таких условиях оказывается недостаточно для полного заполнения канала конденсатом, поэтому он частично испаряется и в поре формируется второй мениск. При этом падение давления на менисках приводит к эффективному росту перепада давления на мембране, что может проявляться в увеличении проницаемости мембраны. Дальнейшее увеличение давления со стороны пермеата ведет к постепенному заполнению поры жидкостью, и, при достижении давления конденсации P_c , канал оказывается целиком заполненным конденсатом, а испарение происходит на выходе из мембраны ($P_2 > P_c$) (рис. 2.8, режим 3). Если пора со стороны сырьевого потока целиком заполнена конденсатом ($P_1 > P_c$), в то время как со стороны пермеата еще сохраняется мениск реализуется четвертый режим транспорта (рис.

2.8, режим 4). При этом давление в жидкости под мениском на входе в пору оказывается равным давлению газа в отсеке сырьевого потока. Пятый режим является предельным случаем четвертого, когда пора оказывается полностью заполненной сконденсированным газом (рис. 2.8, режим 5). Шестой режим реализуется, когда давление по обе стороны мембраны превышает давление насыщенных паров, что соответствует переносу жидкости по закону Пуазейля.

Поскольку при переносе газовых смесей через мембрану по механизму капиллярной конденсации, конденсирующийся компонент блокирует поры, разделение газовой смеси будет наблюдаться только в том случае, если растворимость разделяемых компонентов в жидкой фазе различна. При этом, возможно достижение высоких значений фактора разделения при достаточно больших проницаемостях мембраны по целевому компоненту. Таким образом, механизм капиллярной конденсации представляет особый практический интерес для промышленности, поскольку обладает высокой селективностью разделения постоянных и конденсирующихся газов и позволяет достичь высоких потоков целевых компонентов.

Рассмотрим применение механизма капиллярной конденсации для газоразделения более подробно. Впервые принцип капиллярной конденсации был использован в работе [92] для разделения смеси H_2/H_2S в микропорах мембран Vycor. Конденсация H_2S приводила к блокировке микропор мембраны. В результате транспорт водорода был существенно затруднен по причине его низкой растворимости в жидком H_2S .

В работах [3; 4; 20] было проведено исследование транспорта конденсирующихся газов (пары воды при $70^\circ C$, фреон-113, и бутан при температуре $20^\circ C$) через мембрану на основе стекла Vycor со средним диаметром пор 8 ± 4 нм (рис. 2.9). Было показано, что проницаемость неконденсирующихся газов (водород, гелий, азот, метан) не зависит от среднего давления, что свидетельствовало о переносе данных газов по механизму кнудсеновской диффузии. В то же время для конденсирующихся газов (пропан, бутан, фреон-112) наблюдалось значительное увеличение проницаемости с ростом среднего давления, что объяснялось многослойной адсорбцией и капиллярной конденсацией в порах мембраны.

В работе [93] было исследовано разделение смеси пропилен/азот на мембранах с тонким селективным слоем $\gamma-Al_2O_3$ при температуре $-10^\circ C$. Было установлено, что проницаемость гелия и азота через мембрану описывается моделью диффузии Кнудсена. В то же время, проницаемость мембраны по пропилену оказалась в 9 раз выше по сравнению с теоретическим расчетом. Для смеси, состоящей из 60% пропилена и 40% азота, фактор разделения C_3H_6/N_2 оказался равным 27 при проницаемости мембраны по

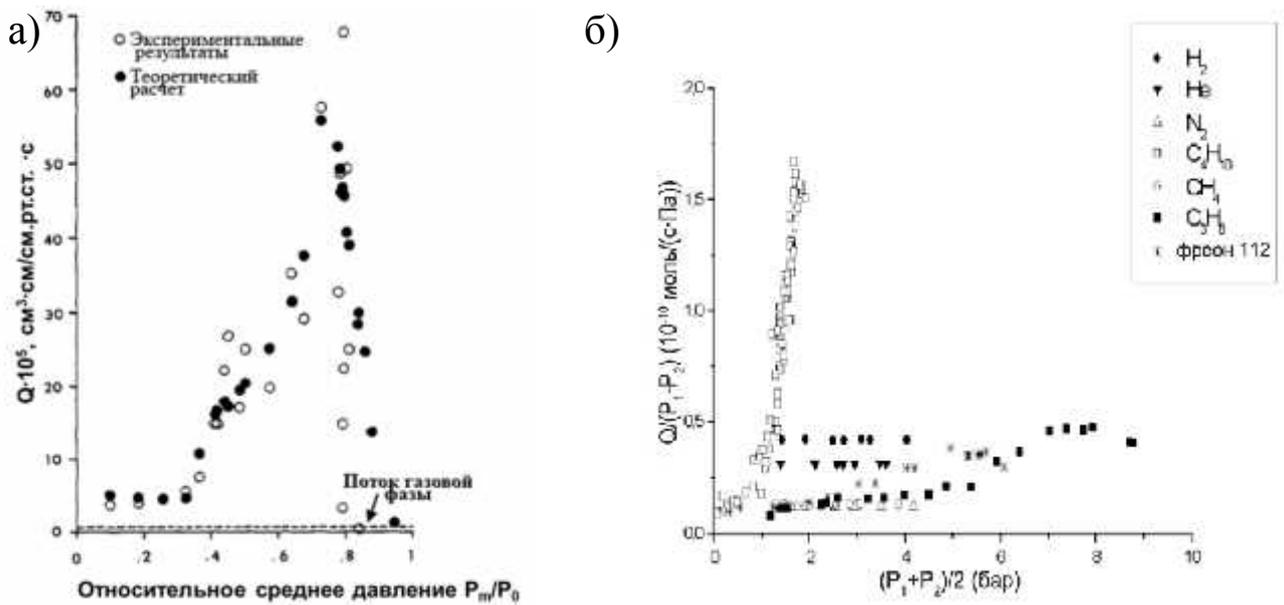


Рис.2.9. а) Коэффициент проницаемости стекла Викор по фреону-113 в зависимости от относительного среднего давления; б) Проницаемость стекла Викор по постоянным и конденсирующимся газам в зависимости от среднего давления

пропилену $3.2 \cdot 10^{-5}$ моль/($\text{m}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$) ($260 \text{ м}^3/\text{m}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час}$). Модификация мембраны оксидом магния привела к возрастанию фактора разделения до 85, но при этом проницаемость мембраны по пропилену снизилась в 20 раз.

В работе [52] было исследовано разделение смеси, содержащей пары воды и кислород, на асимметричных мембранах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 25°C . Было показано, что конденсация паров воды в порах мембраны, существенно снижает проницаемость мембраны по кислороду. В частности, для смеси, содержащей 70% водяного пара, фактор разделения $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ составил 10. В результате нанесения слоя $\text{Al}(\text{OH})_3$ методом CVD на поверхность мембраны, удалось повысить фактор разделения до 30.

Мембраны с активным слоем цеолита типа MFI были использованы для разделения газообразной смеси, содержащей 10% C_4H_{10} + 90% CH_4 при $T = -20^\circ\text{C}$ [94] (рис. 2.10). Линейный рост фактора разделения наблюдался при увеличении перепада давления на мембране. Однако, при давлениях выше 4 бар селективность мембраны по бутану значительно возросла, что объяснялось конденсацией бутана в порах активного слоя. Фактор разделения $\alpha(\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4)$ при $\Delta p = 1$ бар составил 2,4, в то время как при $\Delta p = 7$ бар его значение достигало 20. При давлениях, превышающих давление конденсации бутана, наблюдалось уменьшение скорости потока газа, что объяснялось более медленным переносом жидкого бутана через поры мембраны.

Авторами работы [95] было проведено моделирование процесса разделения бинарных смесей $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ и $\text{CH}_4/\text{C}_4\text{H}_{10}$ в условиях капиллярной конденсации в порах с диаметром 30-40 нм. Были рассчитаны коэффициенты разделения бинарных смесей

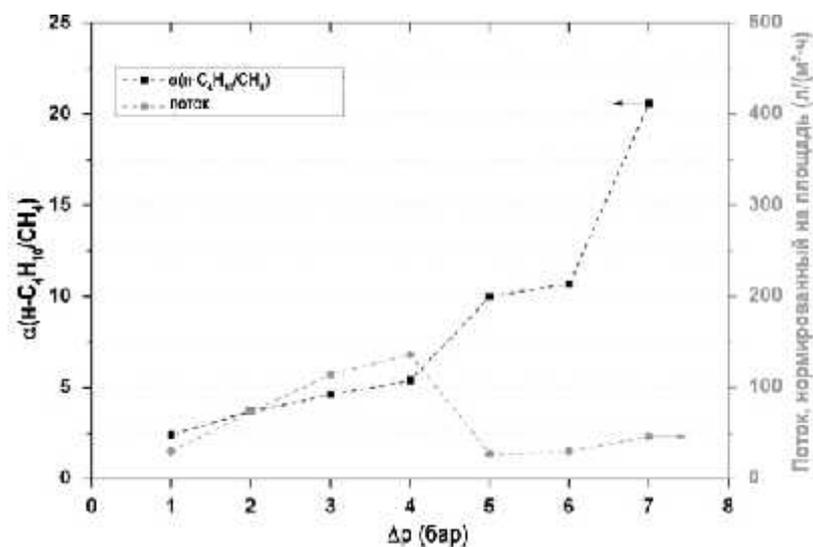


Рис. 2.10. Зависимость фактора разделения $\alpha(C_4H_{10}/CH_4)$ от перепада давления на мембране

различного состава, а также при различных температурах и давлениях конденсации. Было установлено, что наиболее высокие факторы разделения достигаются при повышении содержания конденсируемого газа, а также при проведении газоразделения при низких температурах.

Следует подчеркнуть, что, несмотря на высокие значения селективности полимерных и цеолитных мембран, их проницаемость оказывается невысока. В тоже время при использовании пористых керамических мембран в режиме капиллярной конденсации удается добиться высоких значений проницаемости и селективности мембраны по конденсируемому компоненту. Однако, на сегодняшний день данная тематика не получила должного освещения в литературе, что может быть связано с трудностью реализации капиллярной конденсации в керамических мембранах, обладающих достаточно широким распределением пор по размерам. В связи с этим, достаточно перспективным направлением разделения углеводородов в режиме капиллярной конденсации является использование мембран анодного оксида алюминия, обладающих узким распределением пор по размерам, что позволяет достаточно точно регулировать давление начала конденсации и прецизионно контролировать данный процесс.

2.3. Проблема подготовки попутного нефтяного газа

Эффективное техническое и экономическое развитие производственной базы неразрывно связано с рациональным использованием имеющихся ресурсов. Одним из таких ресурсов является попутный нефтяной газ (ПНГ), выделяющийся при добыче нефти, и представляющий собой смесь низкомолекулярных углеводородов. По геологическим характеристикам различают ПНГ газовых шапок, преимущественно содержащий легкие углеводороды – метан и этан, а также аэрозоль более тяжелых фракций, и растворенный попутный нефтяной газ, содержащий большое количество тяжелых углеводородов. Кроме того, ПНГ может быть классифицирован по содержанию углеводородов C₃+, сернистых соединений, а также негорючих компонентов.

В процессе добычи и сепарации одной тонны нефти может быть получено от 25 до 1000 н.м³ ПНГ, который можно успешно использовать в качестве топлива, либо как сырье для химической промышленности. Несмотря на указанные перспективы, на сегодняшний день ПНГ практически не используется: как правило, его сжигают на факелах ввиду малой экономической эффективности его подготовки. При этом факельное сжигание ПНГ является одним из главных источников загрязнения окружающей среды в районах нефтедобычи: на одну тонну сжигаемого ПНГ приходится примерно 8 кг загрязняющих соединений [96].

Таблица 2.3. Химический состав ПНГ на ряде крупных месторождений.

Месторождение	Состав газа, % масс.								
	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂
Самотлорское	0.59	1.48	60.64	4.13	13.05	4.04	8.6	2.52	2.65
Варьеганское	0.69	1.51	59.33	8.31	13.51	4.05	6.65	2.2	1.8
Аганское	0.5	1.53	46.94	6.89	17.37	4.47	10.84	3.36	3.88
Советское	1.02	1.53	51.89	5.29	15.57	5.02	10.33	2.99	3.26
Мамонтовское	2.5	2.14	54.92	6.5	15.86	3.5	8.23	1.86	2.4

Постановлением Правительства от 8 ноября 2012 №1148 «Об особенностях исчисления платы за выбросы загрязняющих веществ, образующихся при сжигании на факельных установках и (или) рассеивании попутного нефтяного газа» были значительно повышены ставки за превышение объемов сжигаемого ПНГ свыше 5% от общего добываемого объема. В России, на протяжении долгого времени, регионом, лидирующем по объему сжигаемого попутного нефтяного газа, являлась Западная Сибирь (Ханты-Мансийский Автономный Округ), в которой исторически добывалось наибольшее количество нефти и газа. В 2012 году в Восточной Сибири было впервые сожжено больше ПНГ, чем в других регионах России, что, вероятно, связано с началом освоения Ванкорского месторождения, разрабатываемого ПАО «НК «Роснефть». При этом по объемам извлечения ПНГ регионы Восточной Сибири более чем в 4 раза уступают Ханты-

Мансийскому Автономному Округу. Таким образом, уменьшение сжигания ПНГ, наблюдаемое в западносибирском регионе, обладающем достаточно развитой нефте- и газоперерабатывающей инфраструктурой, практически в полной мере компенсируется увеличивающимися объемами сжигаемого попутного нефтяного газа на восточносибирских месторождениях, где сжигание по-прежнему остается единственным экономически целесообразным вариантом.

Альтернативой сжиганию попутного нефтяного газа является промышленная переработка ПНГ на газоперерабатывающих заводах. Однако переработка газа оказывается экономически оправданной только в случае эксплуатации больших месторождений. В частности, в 2010 году 48% извлеченного ПНГ было поставлено на газоперерабатывающие заводы, где из него получают такие продукты, как сухой отбензиненный газ (СОГ), сжиженный нефтяной газ (жидкая смесь пропан-бутановой фракции) и стабильный газовый конденсат. При эксплуатации малых месторождений выгоднее провести подготовку ПНГ непосредственно на месте добычи нефти с целью его дальнейшего использования в качестве топлива. В частности, в 2008 году компанией TNK-ВР в Нижневартовске была основана крупнейшая тепловая станция в России суммарной мощностью 2000 МВт, работающая на сухом отбензиненном газе (метан-этановая смесь), получаемом при переработке ПНГ. Но применение попутного газа в качестве топлива невозможно без его предварительной подготовки. Подготовка ПНГ включает в себя процесс удаления механических примесей, осушку от паров воды и очистку от тяжелых углеводородов до необходимого уровня точки росы, удаление кислых компонентов, охлаждение и компримирование. При этом осушка и фракционирование попутного нефтяного газа представляет отдельную, актуальную задачу. В настоящее время для подготовки природного и попутного газа используются следующие методы: абсорбция гликолями [97], адсорбция на цеолитах [98], низкотемпературная сепарация и конденсация, сверхзвуковая газодинамическая сепарация [99], а также мембранные технологии [77].

Абсорбция гликолями (гликолевая осушка) представляет собой процесс селективного извлечения паров воды из нефтяного газа гигроскопичными растворами гликолей (как правило, это диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ)). При этом возможно удаление водяных паров из ПНГ до уровня $T_{гр\text{H}_2\text{O}} -20\text{ }^\circ\text{C}$ (ДЭГ) и $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (ТЭГ). Гликолевая осушка применяется, как правило, на промысловых установках для подготовки больших объемов газа. К основным преимуществам метода можно отнести: относительно невысокие капитальные вложения и эксплуатационные затраты; отсутствие больших перепадов давления в процессе осушки; возможность осушения газов,

содержащих примеси, которые вызывают дезактивацию твердых сорбентов (цеолитов) и непрерывность процесса. В то же время, метод не лишен серьезных ограничений, таких как необходимость тщательного контроля технологических параметров процесса, опасность эксплуатации на шельфовых месторождениях, необходимость в резервуарах для хранения абсорбента, выделение экологически опасных органических паров (бензол, этилбензол, толуол, ксилолы), вспенивание и разложение гликоля в присутствии сероводорода и паров высших углеводородов в сырьевом потоке газа.

Метод адсорбции на цеолитах позволяет осушить газ до $T_{TP_{H_2O}}$ ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Адсорбция на цеолитах предполагает глубокую осушку газа для сдачи его на газоперерабатывающие заводы. Выбор цеолита определяет степень осушения. Так, для извлечения только паров воды используется цеолит 4А. Для выделения паров воды, углеводородов, а также кислых компонентов применяется цеолит 13Х. Существенными недостатками адсорбционного метода являются малая емкость цеолитов, снижение производительности установок при снижении пластового давления, а также необходимость замены адсорбента вследствие его механического истирания и дезактивации,

Низкотемпературная (НТС) сепарация представляет собой процесс ступенчатого разделения газожидкостной смеси с применением низких температур ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже). Охлаждение газа происходит путем его дросселирования через клапан Джоуля-Томсона либо за счет расширения в турбодетандерах. По мере выработки месторождения и снижения пластового давления метод НТС становится менее эффективным и его заменяют низкотемпературной конденсацией (НТК), в котором используются искусственное охлаждение за счет испарения хладагента (например, каскадный пропан-этановый холодильный цикл). Перед подачей на установки НТС газ должен быть подготовлен методом адсорбции на цеолитах или аминовой очистки для удаления кислых компонентов во избежание коррозии оборудования.

Для реализации процесса НТС, теоретический расчет степени извлечения определенной фракции углеводородов, а также общей степени извлечения газа для смеси заданного состава проводится с использованием уравнений состояния газов (диаграмм Де Пристера, рис. 2.11). По диаграмме Де Пристера можно определить соотношение концентраций компонента в жидкой и газовой фазе при заданных температуре и давлении (коэффициент Де Пристера или коэффициент фазового распределения) в соответствии с выражением:

$$K = \frac{v_{\text{газ}}}{v_{\text{жи}}}$$

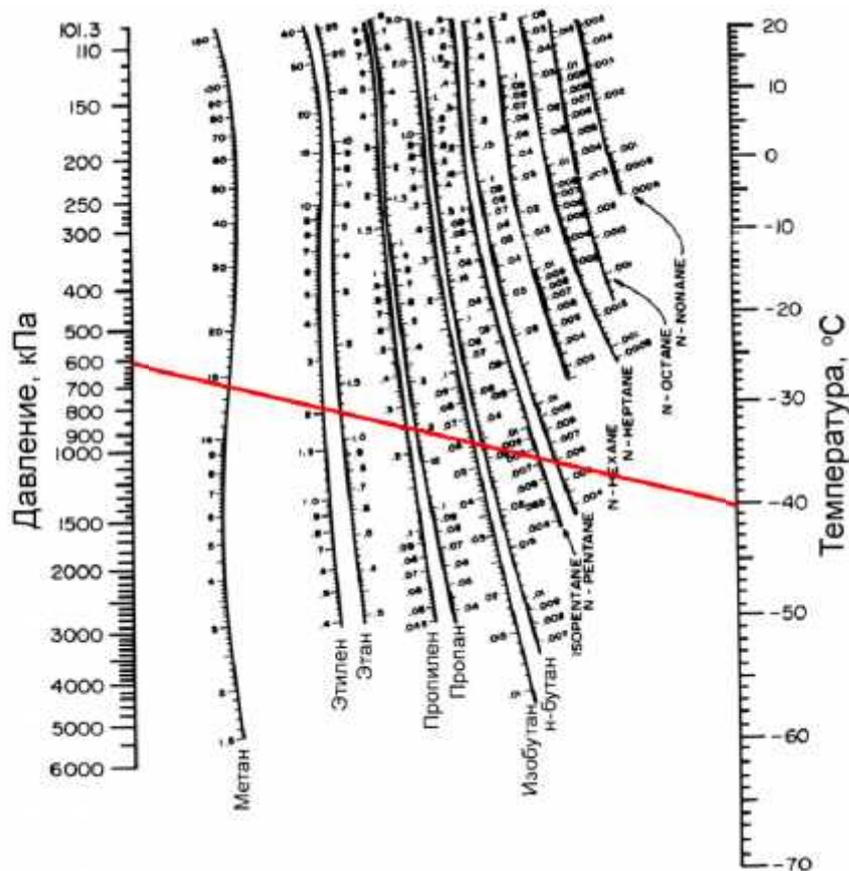


Рис.2.11. Диаграмма Де Пристера

Чтобы определить коэффициент распределения для заданного компонента необходимо соединить прямой линией две ординаты на диаграмме, отвечающие требуемой температуре и давлению. Точка пересечения прямой линии и графика в поле диаграммы, отвечающего заданному компоненту, будет отражать коэффициент распределения. При этом, согласно определению при $K > 1$ компонент преимущественно содержится в газовой фазе, а при $K < 1$ – в жидкой. Значение $K = 1$ соответствует кипению компонента.

В случае двухкомпонентных смесей составы жидкой и газовой фазы определяются на основании решения системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{v_{a \text{ ГЗ}}}{v_{a \text{ ГЗ}} + v_{b \text{ ГЗ}}} = K_a \frac{v_{a \text{ ж}}}{v_{a \text{ жидк}} + v_{b \text{ ж}}} \\ \frac{v_{b \text{ ГЗ}}}{v_{a \text{ ГЗ}} + v_{b \text{ ГЗ}}} = K_b \frac{v_{b \text{ ж}}}{v_{a \text{ жидк}} + v_{b \text{ ж}}} \\ v_a = v_{a \text{ ГЗ}} + v_{a \text{ ж}} \\ v_b = v_{b \text{ ГЗ}} + v_{b \text{ ж}} \end{cases}$$

После преобразования данной системы можно получить:

$$v_{a \text{ жидк}} = \frac{v_{b \text{ ж}} (K_b - 1)}{(1 - K_a)}$$

$$\frac{v_a - K_a v_a + v_{b \text{ жидк}}}{(v_a + v_b)(1 - K_a) + v_{b \text{ ж}}} = \frac{K_a (K_b - 1)}{(K_a - K_b)} = \frac{K_a (K_b - 1)}{K_b - K_a}$$

Данное выражение имеет аналитическое решение, однако, в случае увеличения числа компонентов в системе оно существенно усложняется и для получения точного решения системы уравнений в случае n компонентов потребуется решить уравнение степени $(n-1)$. Для упрощения задачи нахождения количества вещества компонента многокомпонентных смесей использованием диаграммы Де Пристера можно использовать численное моделирование:

Исходная газовая смесь содержит количество вещества равное

$$v_{\Sigma} = v_1 + v_2 + \dots + v_n$$

Где v_1, v_2, \dots, v_n – количество вещества компонентов 1, 2, ..., n соответственно.

При разделении смеси на две фазы, общее количество вещества, перешедшего в жидкую фазу, может быть представлено как суммарное количество вещества, умноженное на α – степень отбора компонента из газовой фазы:

$$\begin{cases} v_{г} = v_{\Sigma} \cdot (1 - \alpha) \\ v_{ж} = v_{\Sigma} \cdot \alpha \end{cases}$$

С учетом выражения для коэффициента де Пристера, получаем:

$$\begin{cases} K_{DP,1} = \frac{v_{1,г}}{v_{\Sigma} \cdot (1 - \alpha)} \\ K_{DP,1} = \frac{v_{1,ж}}{v_{г} \cdot \alpha} \\ v_{1,г} + v_{1,ж} = v_1 \end{cases}$$

Решением данной системы уравнений является выражение:

$$v_{1,г} = \frac{K_{DP} \cdot (v_1 \cdot \alpha - v)}{K_{DP} \cdot \alpha - K_{DP} - \alpha}$$

В тоже время степень извлечения вещества из смеси после расчета количества вещества оставшегося в газовой фазе может быть определена, как:

$$\alpha = \frac{v_{\Sigma} - v_{1,г} - v_{2,г} - \dots - v_{n,г}}{v_{\Sigma}}$$

Таким образом, численное значение для коэффициента распределения может быть найдено путем задания начального значения степени отбора вещества из газовой фазы (α) и вычисления данного коэффициента с необходимой точностью до тех пор, пока $|\alpha_{n-1} - \alpha_n| < \epsilon$, где α_n и α_{n-1} – значения степени отбора, полученные на n и $n-1$ цикле соответственно. После итерационного уточнения степени отбора, проводится расчет количества каждого компонента в жидкой и в газовой фазах, соответственно.

Сверхзвуковая газодинамическая сепарация (3S-сепарация) считается перспективным методом для одновременного удаления воды и углеводородов из газа. Метод основан на охлаждении газовой смеси в процессе ее адиабатного расширения в конфузурно-диффузорных соплах Лаваля с последующим отделением двухфазной

газоконденсатной смеси от центрального очищенного потока газа посредством щелевого отбора. В сверхзвуковом потоке можно достичь температур от -50 до -100 °С, что позволяет провести глубокую осушку газа. В целом, температуру газа в сопле можно регулировать путем выбора его геометрии, а также за счет перепада давления, расчет которого ведется на основе числа Маха (число M), равного отношению скорости газового потока к скорости звука. Расширение газа до небольших чисел Маха (1,5-2,0) достаточно для конденсации воды и углеводородных компонентов тяжелее этана. Важно, что при этом не требуется дополнительных источников холода (турбодетандеры, холодильники).

Метод НТС, а также метод сверхзвуковой сепарации становятся неэффективными по мере снижения пластового давления. Данные методы сепарации более выгодно использовать на крупных месторождениях. По мере выработки месторождения меняется состав газа, в нем растет количество кислых компонентов, что неизбежно влечет за собой дополнительные затраты на подготовку газа. Следует также отметить, что в связи с достаточно низкими температурами кипения углеводородов $C_1 - C_2$, низкотемпературные методы разделения алканов являются весьма энергозатратными и требуют значительных капитальных вложений в строительство необходимой инфраструктуры.

Альтернативой традиционным методам подготовки газа являются мембранные технологии, являющиеся выгодным решением для подготовки природного и попутного нефтяного газа на малых и (или) удаленных месторождениях в случае небольших объемов добычи. Основное достоинство мембранных технологий состоит в снижении объемов установок (металлоемкости), себестоимости их изготовления и эксплуатации. Компактность мембранных установок и легкость эксплуатации (отсутствие каких-либо химических компонентов для реализации процесса) позволяет использовать мембранные технологии на шельфовых месторождениях, а также комбинировать их с другими методами подготовки (аминовая очистка, адсорбция на цеолитах). Современные мембранные технологии позволяют достичь высоких показателей селективности при достаточной проницаемости, что делает их привлекательными с точки зрения экономической эффективности (табл. 2.3). В то же время на текущий момент в промышленности используются исключительно мембранные материалы на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), не обладающие достаточной селективностью, что существенно ухудшает экономическую оценку проектов. В связи с этим поиск новых мембранных материалов для высокоселективного и высокопроизводительного разделения углеводородов, а также разработка мембранных технологий для их промышленного применения являются актуальной задачей.

Таблица 2.4. Мембранные материалы различных типов с высокой селективностью при разделении смесей низших алканов. Проницаемость полимерных материалов нормирована на толщину 100 мкм.

Мембранный материал	Тип мембраны	$P(C_4H_{10})$, $m^3/(m^2 \cdot atm \cdot ч)$	$\alpha (C_4H_{10}/CH_4)$
ПДМС	Полимер	1,3	6
ПТМСП	Полимер	2,156	30
РІМ-1	Полимер	0,687	24
Поли-4-метилпентин-2	Полимер	1,106	40
Цеолит MFI	Цеолит, пористая	0,128	11,3
Цеолит MFI	Цеолит, пористая	0,169	19
Цеолит MFI (капиллярная конденсация)	Цеолит, пористая	0,059	20
Асимметричная мембрана $\gamma-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$ (капиллярная конденсация)	Керамика, пористая	260	27

2.4. Постановка задачи

Согласно анализу научной и технологической документации, в настоящее время проблема мембранного выделения конденсирующихся компонентов из природного и попутного нефтяного газа решается с помощью полуволоконных мембранных модулей на основе полидиметилсилоксана (ЗАО Грасис, Россия; MTR, США; Porogen, США/Голландия). Однако данное решение не является достаточно эффективным, ввиду пластификации (деградации) полимерных мембран под действием тяжелых углеводородов, и, в особенности, при попадании на мембраны капель жидких углеводородов, а также существенных потерь легких углеводородов при газоразделении. Кроме того, применение мембранных технологий требует использования достаточно высоких давлений сырьевого потока для обеспечения достаточной производительности мембраны. В то же время для большинства месторождений характерны достаточно низкие давления попутных газов (до 10 бар), а применение компрессорного оборудования значительно увеличивает стоимость технологии. Кроме того, компримирование неподготовленного газа существенно сокращает срок службы компрессорного оборудования вследствие коррозии. В связи с этим наибольшую актуальность представляет задача разделения углеводородов для подготовки газа при низких давлениях (до 7 бар).

Для решения задачи разделения углеводородных компонентов попутных нефтяных газов в рамках диссертационной работы предлагается разработать мембранные материалы и схемы разделения низших углеводородов, основанные на селективной капиллярной конденсации газов в порах керамических мембран. Такой механизм обеспечит создание эффективных мембран для разделения углеводородов за счет различных давлений конденсации паров легких и тяжелых фракций, а также ограниченной растворимости легких фракций в конденсированных углеводородах при достаточно высоких температурах (выше 240 К). Согласно расчетным литературным данным [95], с помощью режима капиллярной конденсации можно достичь отношения коэффициентов проницаемости компонентов до 1:22 для пары $\text{C}_1/\text{C}_3\text{H}_8$ и 1:140 для пары $\text{C}_1/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ при температуре конденсатора 240 К.

Для реализации механизма капиллярной конденсации предлагается осуществить процесс мембранного разделения на мезопористых мембранах анодного оксида алюминия с охлаждением мембраны и подмембранного пространства. При этом равновесные давления углеводородных компонентов со стороны пермеата будут определяться температурой конденсатора, а их численные значения могут быть рассчитаны в соответствии с диаграммой Де Пристера (DePriester) для равновесия жидкость-газ в многокомпонентных углеводородных системах. Следует отметить, что конденсация углеводородов со стороны пермеата будет происходить более эффективно для тяжелых компонентов, в то время как равновесное парциальное давление метана практически не изменится при охлаждении до температур 200-240 К. В этих условиях жидкая фаза будет обогащаться тяжелыми углеводородами, а равновесная газовая фаза будет обогащена легкими углеводородами. В свою очередь, в баромембранном процессе данное равновесие создаст перепад давлений на мембране, причем парциальные давления легких компонентов ($\text{C}_1\text{-C}_2$) в квазистационарных условиях (при установившихся потоках) с разных сторон мембраны будут различаться незначительно, тогда как различие парциальных давлений тяжелых компонентов (C_{3+}) будет весьма существенно и сможет определять транспорт тяжелых углеводородов через мембрану. Таким образом, пермеат будет обогащаться тяжелыми углеводородами, а ретентат – легкими углеводородами. Использование данного принципа позволит существенно снизить потери легких компонентов при газоразделении, что обеспечит экономическую эффективность данной технологии.

Предлагаемый процесс разделения углеводородов методом капиллярной конденсации предполагает охлаждение мембраны, и транспорт сжиженных компонентов в порах, что делает возможным сбор пермеата (C_{3+}) в жидком агрегатном состоянии и

существенно упрощает последующие манипуляции при транспортировке. При этом давление со стороны пермеата будет определяться температурой конденсора и составом сырьевой смеси, и, в зависимости от используемого значения и состава газа, может составлять на 1-3 бар ниже давления ретентата.

3. Экспериментальная часть

3.1. Получение мембран анодного оксида алюминия

Мембраны анодного оксида алюминия получали окислением алюминиевой фольги (толщина 0,5 мм, чистота 99,999%, ЗАО «Титан», Россия). Высокая степень чистоты алюминия необходима для минимизации дефектов структуры мембран. Формирование оксидных мембран включает в себя следующие стадии: полировка поверхности алюминия, окисление, селективное травление алюминиевой подложки и удаление барьерного слоя.

Электрохимическая полировка поверхности алюминия необходима для уменьшения ее шероховатости и удаления естественного оксидного слоя. Полировку проводили в гальваностатическом импульсном режиме при плотности тока 650 мА/см^2 , и ограничении по напряжению 20В. Продолжительность импульса составляла 3 секунды, интервал между импульсами – 40 секунд, процесс электрохимической полировки одного образца включал 40 импульсов. В качестве электролита для полировки использовали водный раствор, содержащий 185 г/л CrO_3 и 1480 г/л H_3PO_4 . Электрохимическую полировку проводили в условиях интенсивного перемешивания при температуре 80°C . После проведения полировки алюминиевую фольгу закрепляли в двухэлектродную электрохимическую ячейку (рис. 3.1). Металлическую алюминиевую пластину поджимали с нижней стороны ячейки, чтобы пузырьки газа, образующиеся в процессе анодирования, не блокировали поверхность оксидной пленки и не останавливали ее рост. Уплотнение металлической пластины осуществляли при помощи резинового кольца. В процессе анодного окисления через ванну с электролитом прокачивали 0.3М раствор щавелевой кислоты, предварительно охлажденный в термостате до температуры 0°C . Симметричные мембраны получали в потенциостатическом режиме. Процесс анодного окисления проводили при напряжениях в 20-120В. Поскольку при анодировании на высоких напряжениях (80-120В) реализуются высокие значения плотности тока, для предотвращения электрического пробоя напряжение плавно повышали до рабочего значения со скоростью 0.5В/с. Температуру электролита в процессе анодирования поддерживали в диапазоне от -1°C до 1°C с помощью термостата, подключённого к охлаждающему контуру ванны. Толщина формируемой пленки определялась зарядом, пропущенным в процессе анодирования, из расчёта $2 \text{ Кл}/(\text{мкм}\cdot\text{см}^2)$.

Для получения асимметричных мембран на первой стадии проводили формирование крупнопористого слоя толщиной 90 мкм при напряжении 120В, после чего, для создания иерархической пористости, использовали две различные методики:

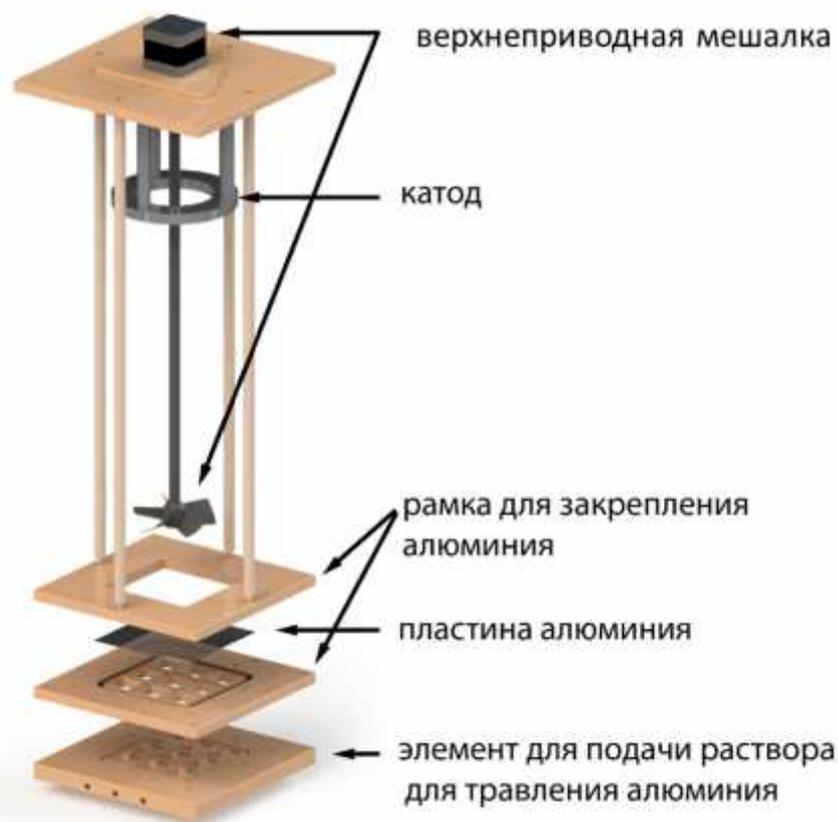


Рис.3.1. Схема ячейки для анодирования алюминия.

потенциостатический и гальваностатический контроль. При использовании потенциостатического режима, после формирования крупнопористого слоя, 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. В дальнейшем напряжение анодирования уменьшали от 40В до 10В со скоростью от 0,00375 до 0,015 В/с. Толщину селективного слоя варьировали в диапазоне 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 слоев осуществляли кулонометрически путем интегрирования зависимости силы тока от продолжительности анодирования. Использование данного подхода позволило получать мембраны с селективным слоем малой толщины, для интенсификации массообмена в режиме капиллярной конденсации.

Масштабирование методики получения мембранных элементов на основе анодного оксид 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.

В результате анодирования получали оксидные мембраны на металлической подложке. Для обеспечения механической устойчивости мембраны, алюминий частично стравливали, при этом оксид оставался в рамке из алюминия. Для селективного удаления алюминия, через элемент ячейки для травления алюминия (см. рис. 3.1) пропускали 0.25М раствор $CuCl_2$ в 5 об.% HCl .

Для удаления барьерного слоя использовали метод травления в кислой среде с электрохимическим детектированием момента открытия пор. Процесс проводили в двухэлектродной ячейке, два объема которой разделены мембраной – в одном объеме мембраны (со стороны барьерного слоя) находился раствор 25 масс. % H_3PO_4 , в другом объеме - раствор 0.2 М KCl (рис. 3.2). В каждый из объемов ячейки погружали стеклоуглеродный электрод. На электроды в процессе травления барьерного слоя подавали разность потенциалов 4 В и регистрировали зависимость силы тока от продолжительности травления. Резкое увеличение плотности тока в процессе травления барьерного слоя свидетельствовало о моменте начала открытия пор. После проведения процесса травления барьерного слоя мембранный элемент промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

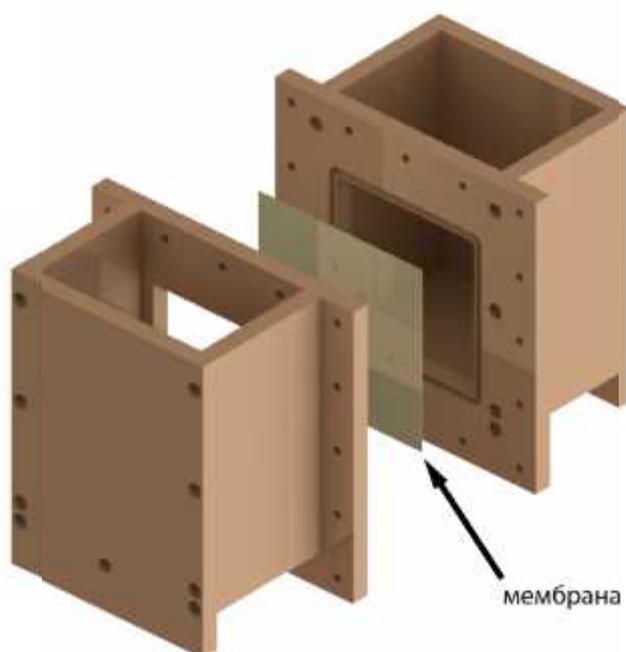


Рис.3.2. Схема ячейки для травления барьерного слоя с электрохимическим детектированием момента открытия пор.

3.1.1. Химическая модификация мембран анодного оксида алюминия

Химическая модификация мембран была реализована с использованием гидрофобизирующего агента – диметилметоксиоктадецилсилана ($C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2CH_3O$). Для этого мембрану, предварительно просушенную от паров воды, помещали в металлическую ячейку и пропускали через нее раствор реагента в толуоле под давлением 1 атм, создаваемым током аргона. Процесс проводили до полного смачивания обратной стороны мембраны. Затем мембрану промывали толуолом и высушивали в сушильном шкафу при 80 °С.

3.2. Методы исследования

3.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Микроструктуру образцов мембраны исследовали на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra 200 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для изучения готовили с использованием пробоподготовки фокусированным ионным пучком (Ga) на электронном микроскопе Zeiss InVision. Ламели образца переносили на медные полусетки закрепляли напылением Pt и утоняли до ~ 20 нм фокусированным ионным пучком.

3.2.2. Растровая электронная микроскопия

Микроструктура поверхности и сколов мембран исследована на растровом электронном микроскопе Leo Supra 50VP при ускоряющих напряжениях от 5 до 20 кВ. Предварительно на образцы были нанесены тонкие проводящие пленки из хрома методом магнетронного напыления на установке Q150TES (Quorum Technologies). Определение диаметра пор и распределения пор по размерам проводили путем статистического анализа полученных микрофотографий в программе ImageJ.

3.2.3. Метод капиллярной конденсации газов

Определение характеристик микро- и мезопористости образцов проводили с помощью метода капиллярной конденсации азота при 77 К и н-бутана при 262К и 298К на приборе Quantachrome Nova 200e. Образцы предварительно измельчали до состояния порошка в агатовой ступке. Пленки дегазировали при 100 °С для удаления адсорбированных паров воды. Масса образцов составляла не менее 100 мг. Изотермы адсорбции-десорбции использовали для оценки величины удельной поверхности по методу БЭТ, а также для определения диаметра пор и функции распределения пор по размерам по методу ВЈН (Barrett-Joyner-Halenda).

3.2.4. Измерение газопроницаемости по индивидуальным газам

Для определения транспортных характеристик мембран проводили измерения газопроницаемости в диапазоне давлений от 1 до 6 атм по постоянным (He, CH₄, Ar, CO₂), и конденсируемым (i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀) газам. Основные параметры исследуемых газов, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Параметры газов, использованных для проведения тестовых испытаний.

Газ	Вязкость (298 К), Пз	Координаты критической точки	P _c (298 К), бар	P _c (283 К), бар
He	$1.9 \cdot 10^{-4}$	5.2 К; 2.27 бар	-	-
CH ₄	$1.04 \cdot 10^{-5}$	190 К; 46 бар	-	-
Ar	$2.1 \cdot 10^{-4}$	150 К; 48 бар	-	-
CO ₂	$1.4 \cdot 10^{-4}$	303 К; 73 бар	60	40
i-C ₄ H ₁₀	$9 \cdot 10^{-5}$	408 К; 36.3 бар	3.7	2,0
n-C ₄ H ₁₀	$7,4 \cdot 10^{-5}$	425 К; 38.0 бар	2.4	1,5

Измерения проводили при температуре 25°C и 10°C с использованием установки для измерения газопроницаемости мембран (ФНМ МГУ, рис. 3.3). Мембрану зажимали между двумя отсеками в ячейке для измерения газопроницаемости. Поток газов измеряли с помощью потокомеров SLA5850 (Brooks, Англия). Перепад давления в процессе измерения контролировали с помощью датчиков давления PD-100-DI (ОВЕН, Россия). Перед проведением измерений систему откачивали до давления 10^{-4} мбар с помощью вакуумного насоса T-Station 75 (BOC Edwards, Англия). Температура сырьевой смеси составляла $22 \pm 2^\circ\text{C}$, давление 1 атм. Измерения проводили в динамическом (потокомер F2 и вакуумный вентиль открыты) и статическом (потокомер F2 и вакуумный вентиль

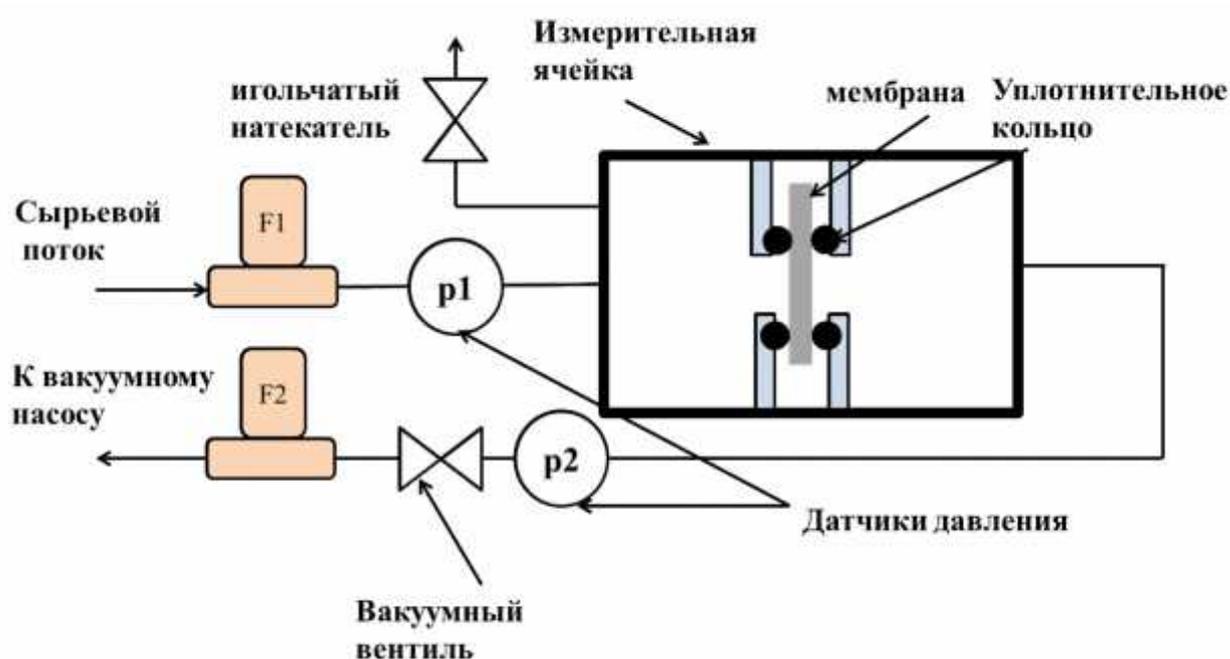


Рис. 3.3. Схема установки для измерения газопроницаемости мембран

закрыты) режиме. В динамическом режиме систему выдерживали до достижения стационарного потока, затем систему переводили в статический режим. Проницаемость рассчитывали по следующей формуле:

$$P = \frac{J}{S \cdot \Delta p}$$

где J – интегральный поток, л/м²/атм/ч, S – площадь мембраны, м² Δp – перепад давления, атм.

3.2.5. Измерение газопроницаемости при разделении газовых смесей

Для проведения экспериментов по очистке газовой смесей, имитирующих по составу попутный нефтяной газ, использовали смеси двух составов (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Составы тестовых смесей для исследования процессов газоразделения на мезопористых неорганических мембранах анодного оксида алюминия.

Компонент	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	CO ₂	H ₂ O
Содержание в смеси1, %	67,5	7,3	10,3	5,4	2,6	1,4	1,6	3,9	-	-
Содержание в смеси2, %	56,3	6,7	9,9	6,1	2,6	2,0	1,9	6,4	7,6	0,5

Эксперименты проводили с использованием специально сконструированной установки охлаждаемым держателем мембраны и подмембранного пространства (рис. 3.4, ФНМ МГУ). При этом, для определения эффективности удаления воды и углеводородов были проведены эксперименты с различной температурой конденсора, которая задавалась путем регулирования температуры хладагента (R404). Измерения проводили в температурном диапазоне -45°C – 0°C.

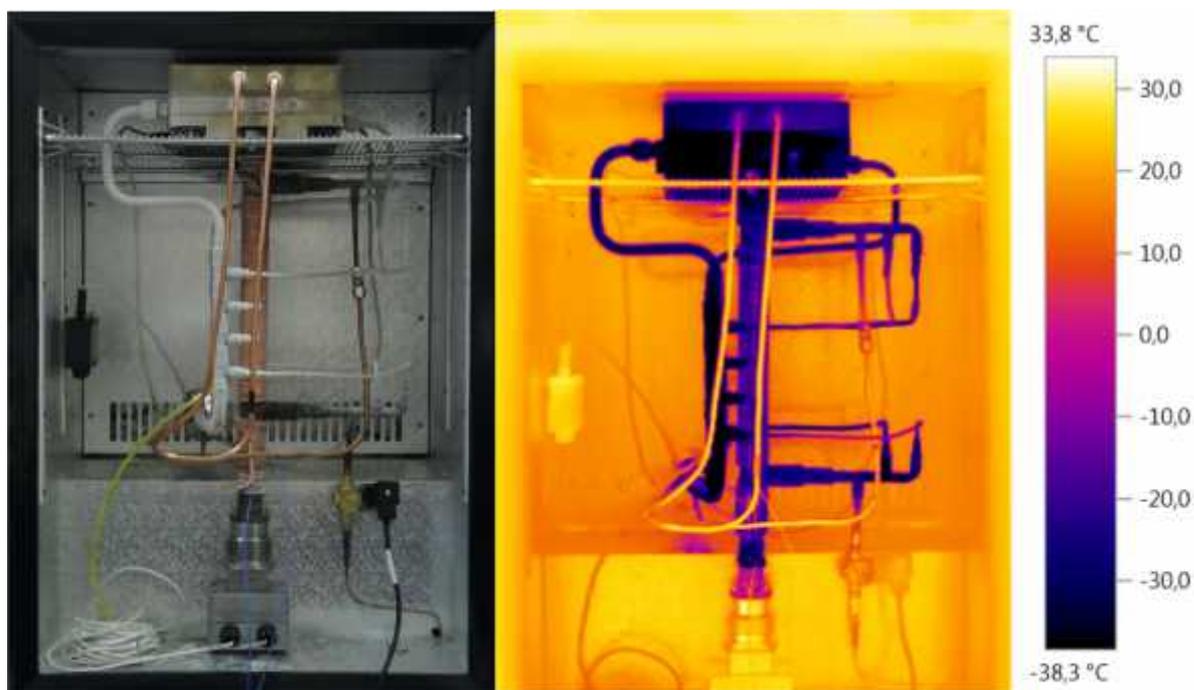


Рис.3.4. Стенд для тестирования мембранных материалов и термограмма мембранного модуля в рабочих условиях

Определение компонентного состава газовых смесей выполнялось с использованием хроматографа Perkin Elmer Clarus 600, оборудованного детектором по теплопроводности и хроматографической колонкой с адсорбентом Поропак Q. Скорости потоков сырьевой смеси, ретентата и газового пермеата определяли при помощи расходомеров Bronkhorst. Поток конденсированного пермеата контролировали с помощью емкостного датчика уровня у становленного в отсеке пермеата. В ходе эксперимента определяли степень отбора тяжелых углеводородов C3+, легких углеводородов (метана и этана), суммарную степень отбора, а также температуру точки росы ретентата по воде и углеводородам. Для определения температур точки росы был использован гигрометр ТОРОС-3-2ВУ. Контроль содержания паров воды в газовой смеси также осуществляли с использованием датчиков НН-4000 установленных на линиях сырьевого потока, газового пермеата и ретентата.

3.2.6. Исследование механических свойств мембран

Для исследования механических свойств использованы мембраны, полученные при напряжении 120В в 0.3М растворе H₂C₂O₄ толщиной 100 мкм. Определение предела прочности материала мембраны на разрыв производили путем равномерного нагружения круглой мембраны избыточным давлением. Мембрану закрепляли в специальную ячейку таким образом, чтобы свободностоящая часть мембраны находилась над отверстием диаметром 4-8 мм. Затем в ячейку подавали газ, постепенно увеличивая давление (скорость увеличения давления в ячейке не превышала 0,005 атм/с). На основании величины давления, при которой происходило разрушение мембраны, рассчитывали предел прочности мембраны на разрыв в соответствии с моделью мембраны с жестко закрепленными краями:

$$\sigma_{max} = \frac{3 \cdot P_{max} \cdot R^2}{4 \cdot h^2}$$

где σ_{max} – предел прочности материала на разрыв, R – радиус отверстия на котором лежит мембрана, h – толщина мембраны.

Для измерения модуля Юнга проводили механические испытания образцов на растяжение мембран на установке (институт механики МГУ), снабженной многоканальной измерительной системой Spider (Германия). Для проведения испытаний из полученных мембран толщиной 100 мкм и размером 10x10 см на станке с ЧПУ вырезали образцы в форме галтели длиной 50 мм.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Микроструктура мембран

На первом этапе работ было проведено изучение микроструктуры мембран анодного оксида алюминия формируемых при различных условиях. Зависимость плотности тока от времени окисления для “мягких” (40В) и “жестких” (120В) условий анодного окисления приведена на рисунке 4.1. На хроноамперограмме начального момента анодирования (вставка к рисунку 4.1а) можно выделить три основные стадии формирования оксидной пленки. Первая стадия (формирование барьерного слоя) сопровождается уменьшением плотности тока, на второй стадии (начало роста пор в оксидной пленке) плотность тока возрастает вследствие формирования пористой структуры; на третьей стадии происходит равномерный рост оксидной пленки. Некоторое уменьшение плотности тока в процессе анодирования может быть связано с диффузионными ограничениями в каналах нанометрового размера. В отличие от “мягких” в “жестких” условиях анодирования наблюдается экспоненциальный рост плотности тока при линейной развертке напряжения, что объясняется разогревом образца ввиду существенного экзотермического эффекта при окислении алюминия.

После удаления металла и барьерного слоя, верхняя и нижняя поверхности мембраны были охарактеризованы методом растровой электронной микроскопии. Согласно полученным результатам, мембраны анодного оксида алюминия характеризуются узким распределением пор по размерам (таблица 4.1, 4.2). Мембраны, полученные в режиме двухстадийного анодирования, обладают гексагонально упорядоченной поверхностью, как на нижнем, так и на верхнем интерфейсе. В то же время, мембраны, полученные одностадийным анодированием, характеризуются гексагональным упорядочением пор только на нижнем интерфейсе, что согласуется с механизмом самоорганизации оксидной пленки [71; 100].

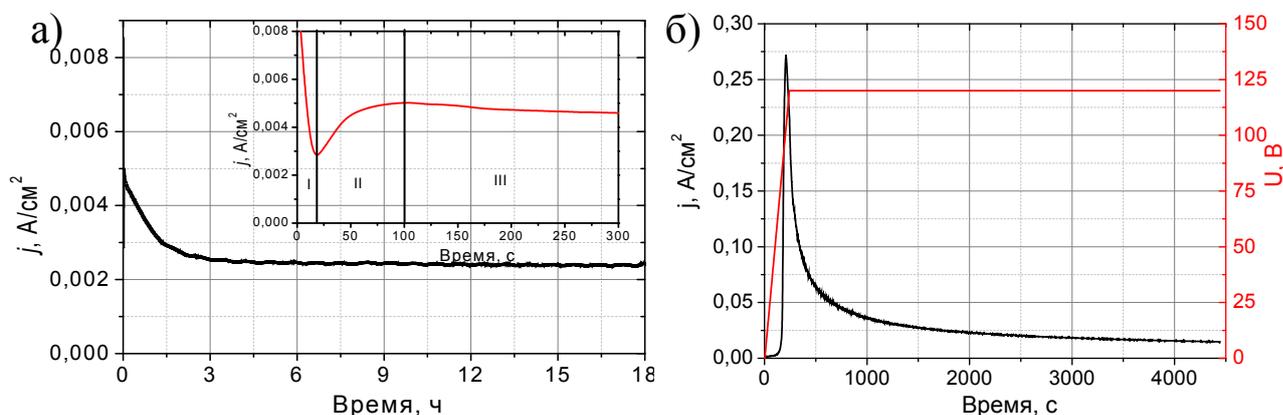
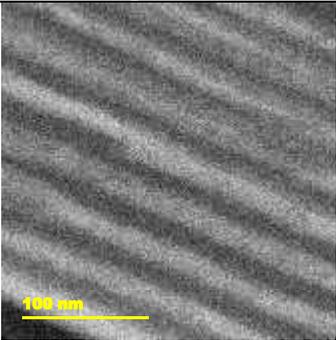
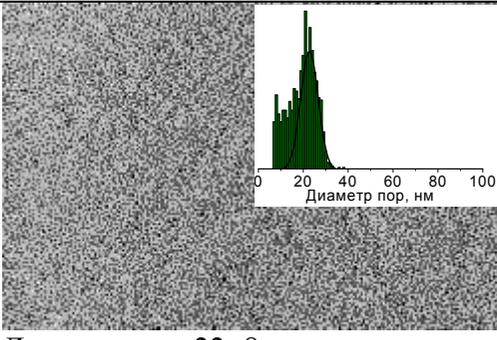
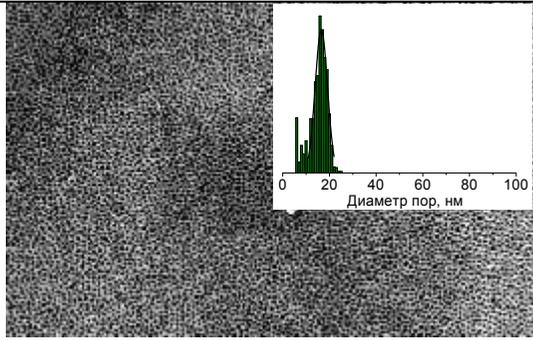
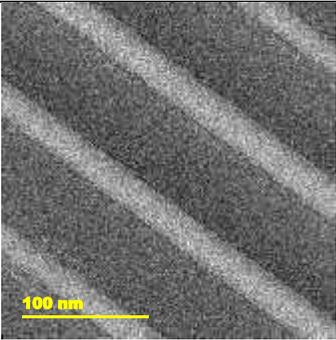
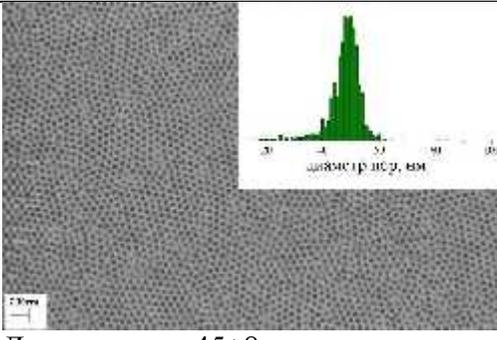
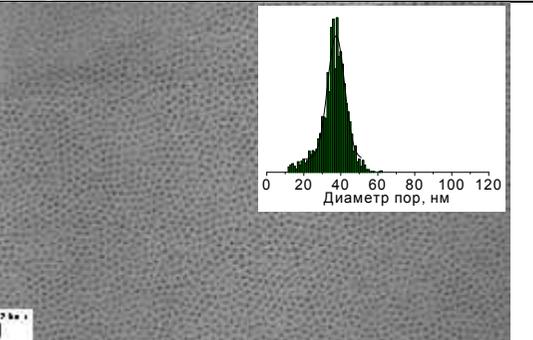
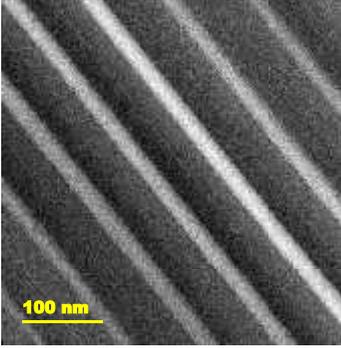
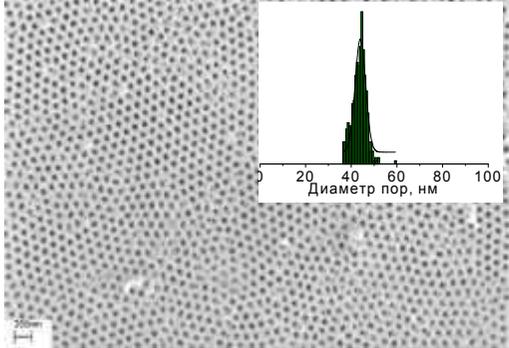
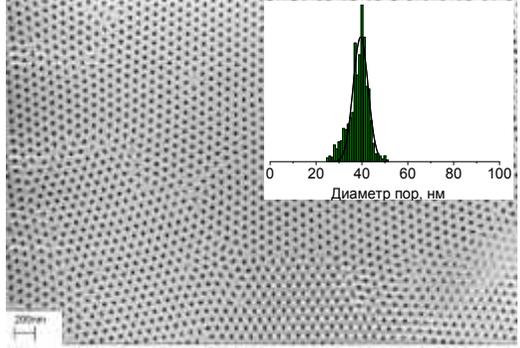
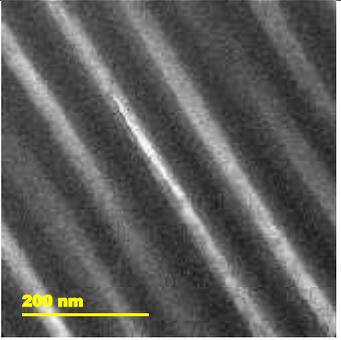
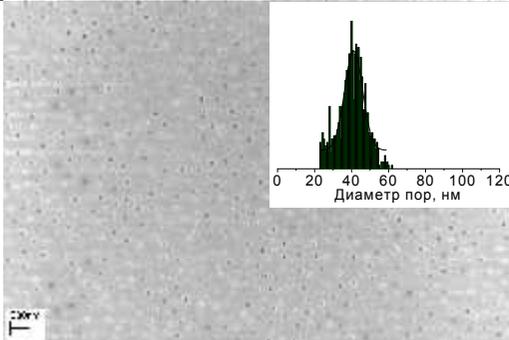
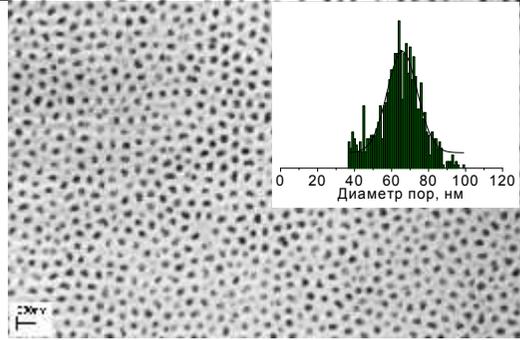
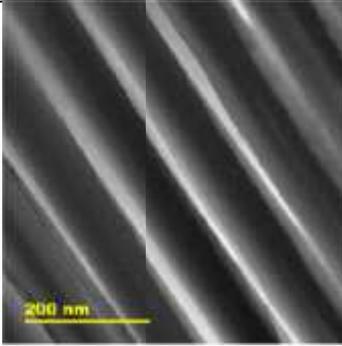
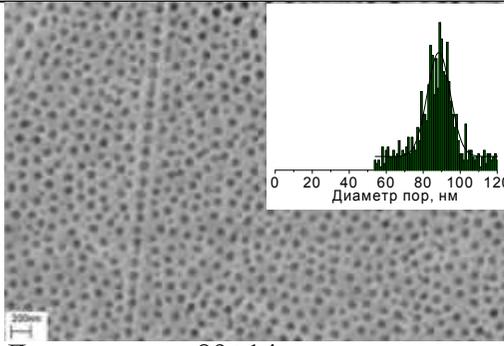
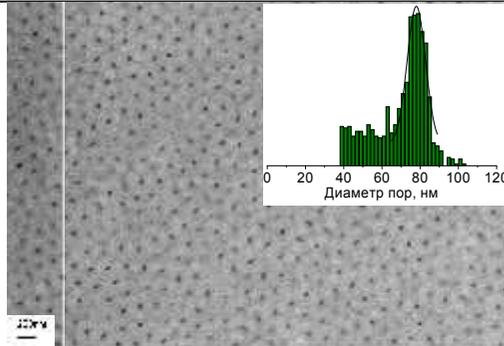
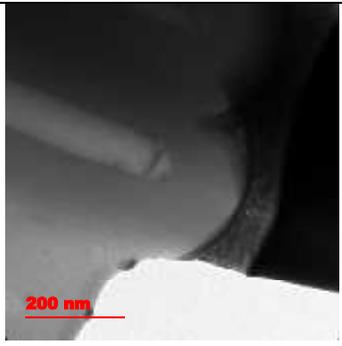
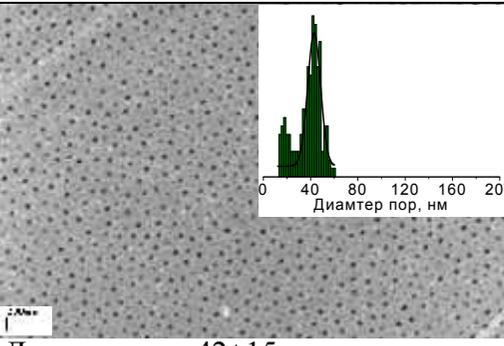
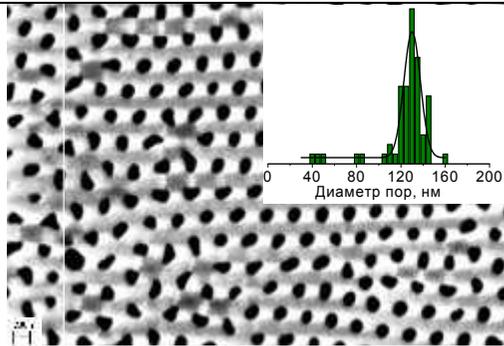


Рис.4.1. Хроноамперограммы процесса анодирования: а) в мягких; б) в жестких условиях

Таблица 4.1. Результаты анализа мембран анодного оксида алюминия методом электронной микроскопии

Образец	Электролит	U, В	Dint, нм	Данные просвечивающей электронной микроскопии	Микрофотография и распределение пор по размерам	
					Верхняя поверхность	Нижняя поверхность
AAo_20	0.3M H ₂ C ₂ O ₄	20	59			
					Диаметр пор: 22±8 нм Пористость: 13%	Диаметр пор: 17±7 нм Пористость: 8%
AAo_30	0.3M H ₂ C ₂ O ₄	30	70			
					Диаметр пор: 45±8 нм Пористость: 36%	Диаметр пор: 37±10 нм Пористость: 25%

AAo_40	0.3M H ₂ C ₂ O ₄	40	104		 <p>Диаметр пор: 43±6 нм Пористость: 15%</p>	 <p>Диаметр пор: 40±6 нм Пористость: 13%</p>
AAo_60	0.3M H ₂ C ₂ O ₄	60	144		 <p>Диаметр пор: 40±12 нм Пористость: 7%</p>	 <p>Диаметр пор: 67±6 нм Пористость: 19%</p>

AAo_80	0.3M H ₂ C ₂ O ₄	80	185		 <p>Диаметр пор: 89±14 нм Пористость: 21%</p>	 <p>Диаметр пор: 78±9 нм Пористость: 16%</p>
AAo_120	0.3M H ₂ C ₂ O ₄	120	270		 <p>Диаметр пор: 42±15 нм</p>	 <p>Диаметр пор: 130±20 нм Пористость: 21%</p>

Следует отметить, что метод РЭМ позволяет экспериментально определить средний диаметр пор на верхнем и нижнем интерфейсе мембраны, однако не дает информацию о диаметре каналов в объеме оксидной матрицы. Для более детальной характеристики микроструктуры мембран, диаметр пор был также измерен методом капиллярной конденсации азота.

Эксперименты по капиллярной конденсации были проведены по N_2 при 77К и по C_4H_{10} при 262К (рис. 4.2). Изотермы, полученные для обоих газов, не имеют существенных различий: обе являются изотермами IV типа и на обеих наблюдается петля гистерезиса, независимо от диаметра пор. Плавное увеличение количества адсорбата при низких давлениях соответствует многослойной адсорбции. Однако удельная площадь поверхности и количество адсорбата таковы, что они способны вносить ощутимый вклад поверхностной диффузии в суммарный поток через мембраны АОА. При более высоких давлениях (0,8-0,97 P_0) на изотермах адсорбции-десорбции наблюдается резкий скачок, соответствующий капиллярной конденсации газа в порах мембраны. При этом давление конденсации повышается с увеличением диаметра пор АОА. Изотермы десорбции, использовали для определения диаметра пор мембран АОА и их распределения по размеру методом ВЈН (табл. 4.2).

Таблица 4.2. Экспериментальные и расчетные диаметры пор мембран анодного оксида алюминия по данным независимых методов

образец	ААо_20	ААо_30	ААо_40	ААо_60	ААо_80
Напряжение анодирования, В	20	30	40	60	80
Экспериментальный диаметр пор, нм					
Верхняя поверхность (РЭМ)	28 ± 7	45 ± 8	38 ± 10	40 ± 12	89 ± 14
В объеме мембраны (ВЈН)	22 ± 5	37 ± 9	40 ± 6	65 ± 33	84 ± 36
Нижняя поверхность, (РЭМ)	22 ± 6	37 ± 10	44 ± 7	67 ± 6	71 ± 9
Расчетный средний диаметр пор, нм					
По данным газопроницаемости	21	41	50	67	87
По давления конденсации	13	7	32	53	65
Эффективная пористость, %	17,2	19,5	29,5	27,8	26,7
Удельная площадь поверхности, м ² /г	15	9,1	7,4	5	2,7
Проницаемость (<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ , P _{feed} 1 атм), м ³ /м ² ·атм·ч	13,04	28,66	49,78	71,59	93,39

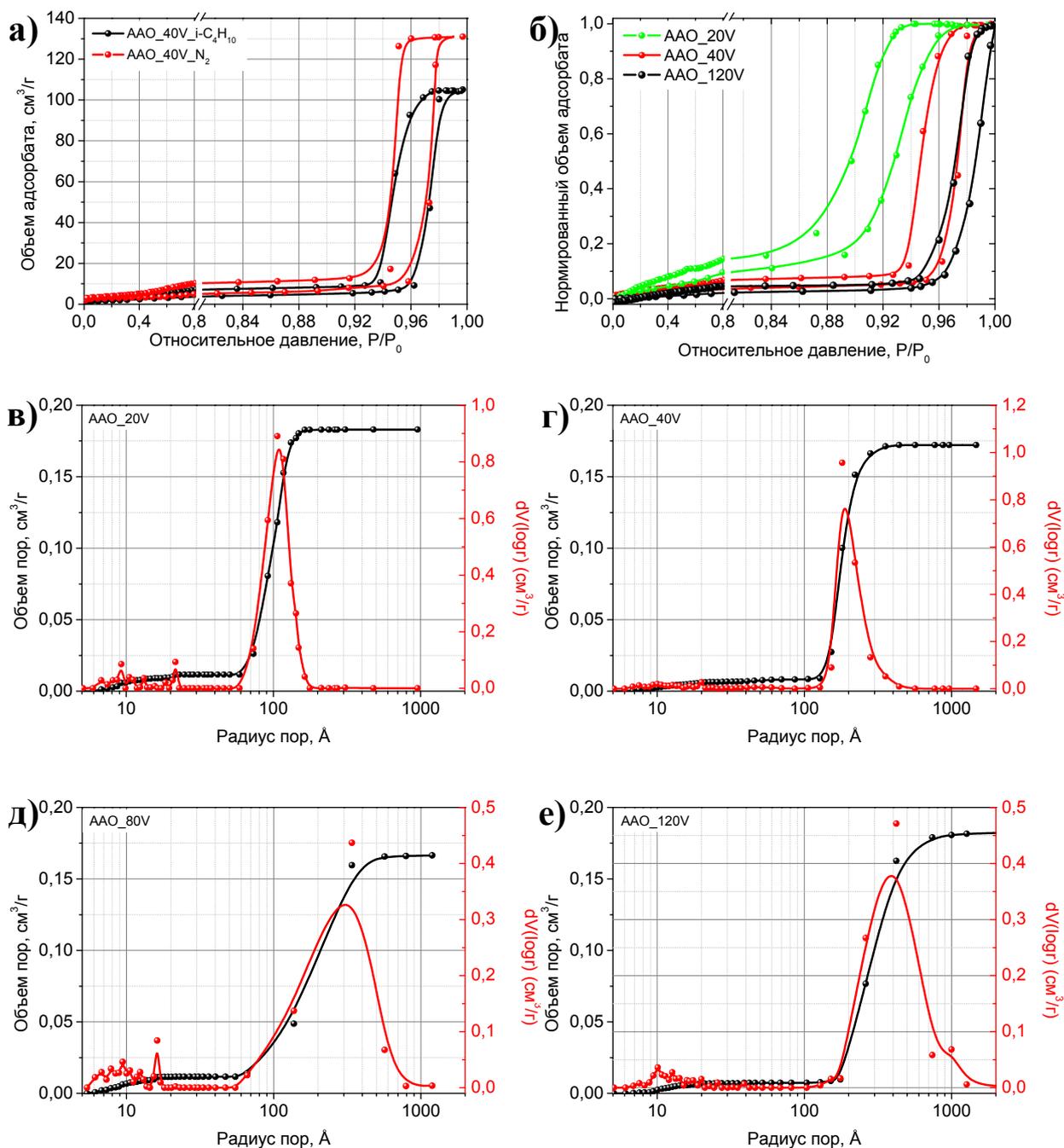


Рис. 4.2. а) Изотермы адсорбции-десорбции азота и изо-бутана на мембране ААо-40; б) Изотермы адсорбции-десорбции азота на мембранах ААо-20, ААо-40 и ААо-120; в), г), д), е) – объем пор и распределение пор по размерам для мембран ААо-20, ААо-40, ААо-80 и ААо-120 соответственно

Средний диаметр пор был также рассчитан по данным газопроницаемости и давлению капиллярной конденсации (табл. 4.2, см. также раздел 4.7.1). Следует отметить хорошее согласование между значениями среднего диаметра пор, экспериментально определенными методами РЭМ и капиллярной конденсации. Некоторое несоответствие абсолютных значений диаметра пор на верхней/нижней поверхности мембраны и в объеме пор объясняется неидеальностью распределения диаметра пор по толщине

мембраны и возможным увеличением диаметра пор вблизи поверхности мембраны в ходе травления. На основании полученных данных, была рассчитана эффективная пористость, учитывающая наличие тупиковых пор, газопроницаемость в режиме диффузии Кнудсена и удельная площадь поверхности мембран. Значения расчетного диаметра, полученные из давления конденсации в некоторых случаях существенно ниже, чем значения, рассчитанные по данным газопроницаемости. Данный факт объясняется неравномерным распределением конденсата по длине поры.

Зависимость среднего диаметра пор мембран АОА от напряжения анодирования иллюстрирует линейный характер с коэффициентом пропорциональности $\sim 0,95$ (рис 4.3), что может быть использовано для контролируемого формирования асимметричных мембран с иерархической пористостью.

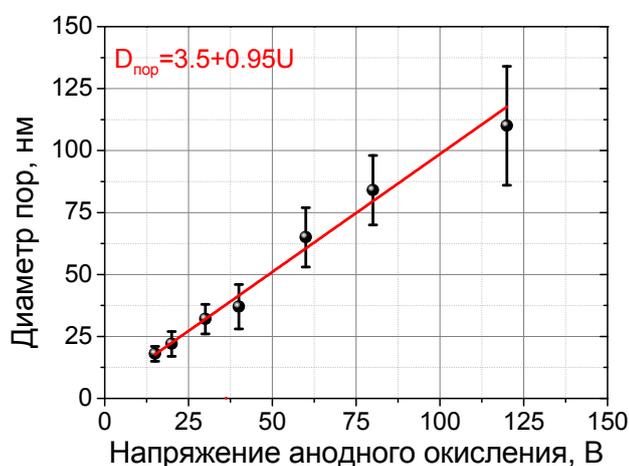


Рис. 4.3. Зависимость диаметра пор мембран АОА от напряжения анодирования.

4.1.1. Микроструктура асимметричных мембран, полученных в потенциостатическом режиме

Следует отметить, что реализация механизма капиллярной конденсации газов в порах требует снижения диаметра пор с целью снижения давления конденсации. В то же время, поскольку для механизмов кнудсеновского течения и вязкого потока характерно падение проницаемости пропорционально диаметру наноканалов (квадрату диаметра для вязкого потока) для увеличения производительности мембраны необходимо увеличение диаметра пор. Для решения данной проблемы используют мембраны с иерархической пористой структурой (асимметричные мембраны) представляющие собой многослойные пленки, сочетающие в себе, как минимум, крупнопористый слой, выполняющий функцию механического упрочнения, и микропористый слой, ответственный за селективность газоразделения. В рамках работы был проведен синтез и исследование мембран с

иерархической пористостью со структурой 100 нм (90 мкм) – 40 нм (3-5 мкм) – 5-10 нм (1-3 мкм).

Получение асимметричных мембран анодного оксида алюминия основано на линейной зависимости среднего диаметра пор мембран АОА от напряжения анодирования (рис. 4.3). Известно, что при уменьшении напряжения в процессе анодирования в n раз происходит ветвление поры на n частей (см. раздел 2.1.5). Следует отметить, что обратный процесс подъема напряжения не приводит к объединению более мелких пор в поры с большим диаметром; в этом случае происходит блокировка части пор и как только одна из n продолжает свой рост [8] (см. также раздел 4.7.1). Поскольку блокировка пор существенно снижает проницаемость мембраны, для получения мембран с иерархической пористостью использовали снижение напряжения анодного окисления в процессе роста.

Для формирования асимметричной мембраны с необходимой микроструктурой использовали последовательное анодирование при 120, 40 и 10 В соответственно. Переходный слой с диаметром пор 40 нм формировали для снижения механических напряжений в мембране. Контроль скорости роста оксидной пленки при синтезе мембран анодного оксида алюминия осуществляли по величине заряда, протекающего при анодировании.

Важно отметить, что для равномерного роста мембраны и достижения максимальной проницаемости структуры важно не остановить процесс окисления на интерфейсе ветвления пор и сформировать тонкий переходный слой. При уменьшении напряжения анодирования происходит резкое снижение плотности тока, поскольку толщина барьерного слоя превышает равновесное значение толщины барьерного слоя при сниженном напряжении. Резкое уменьшение напряжения анодирования приводит к остановке роста оксидной пленки. Так, например, при уменьшении напряжения анодирования от 120В до 40В со скоростью 0,5В/с, происходит падение плотности тока вплоть до $4 \cdot 10^{-7}$ А/см², что фактически означает остановку роста оксидной пленки. Если же снизить скорость уменьшения напряжения до 0,02 В/с, то плотность тока после достижения 40В уменьшается до $0,9 \cdot 10^{-4}$ А/см², что свидетельствует о продолжении роста оксидной пленки. Чтобы определить минимальную скорость снижения напряжения, при которой не происходит остановки роста оксидной пленки, были синтезированы мембраны со скоростью понижения напряжения 0.5 В/с, 0.1 В/с и 0.01 В/с.

Из рисунка 4.4. видно, что остановки роста оксидной пленки не происходит при скоростях уменьшения напряжения менее 0.1 В/с, что позволяет применять данные режимы анодирования для формирования асимметричных мембран. Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 4.5), при плавном уменьшении напряжения

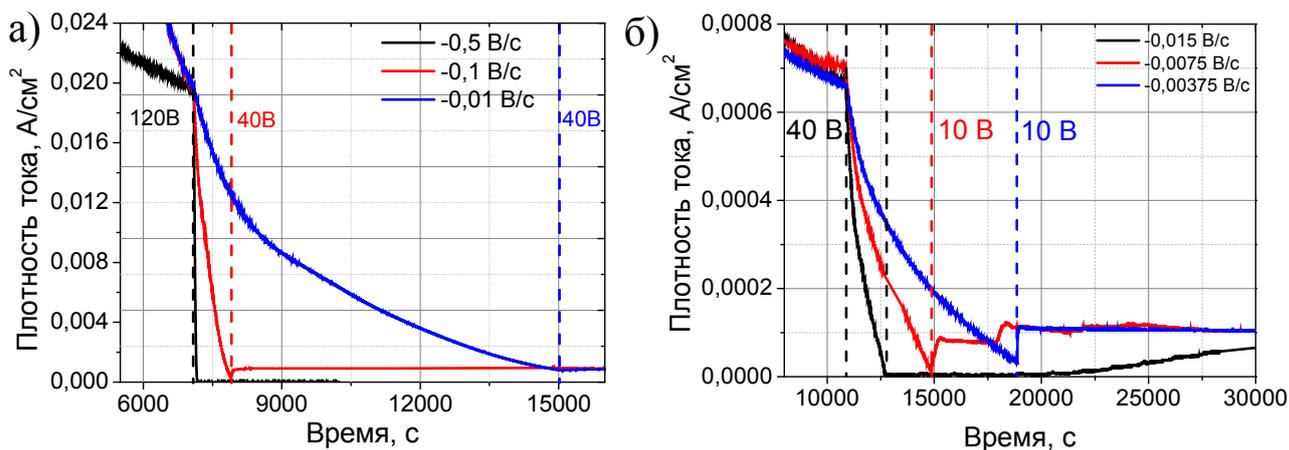


Рис.4.4 Хроноамперограммы анодирования при разных скоростях понижения напряжения: а) 0,5; 0,1; 0,01 В/с; б) 0,015; 0,0075; 0,00375 В/с

ветвление пор происходит не одновременно, а наблюдается многократное ветвление поры на 2 части. В случае формирования микропористого асимметричного слоя, напряжение анодирования необходимо уменьшать от значения 40В до значения 5-10В. На хроноамперограммах, полученных при уменьшении напряжения анодирования от 40В до 10В со скоростями 0,015 В/с, 0,0075 В/с и 0,00375 В/с (рис 4.4 б), видно, что даже при достаточно низкой скорости уменьшения напряжения анодирования (0.015 В/с) плотность тока после достижения напряжения в 10В падает до значения $3\div 4 \cdot 10^{-7}$ А/см², что соответствует остановке роста оксидной пленки. Требуется индукционный период, составляющий около 3,5 часов, чтобы барьерный слой подтравился и оксидная пленка продолжила свой рост. Снижение скорости уменьшения напряжения до 0,0075 В/с приводит к исчезновению индукционного периода, необходимого для перестройки пористой структуры. При использовании скорости снижения напряжения анодирования 0,00375 В/с остановки скорости роста оксидной пленки не происходит, однако в данном случае плотность заряда, протекшего в процессе снижения напряжения составляет 21,5 Кл/см², в то время как для скорости уменьшения анодирования 0,0075 В/с плотность заряда на этапе уменьшения напряжения анодирования составляет 8,08 Кл/см², что приводит к формированию более толстого переходного слоя, в котором происходит перестройка пористой структуры, что может привести к общему снижению проницаемости мембраны. На

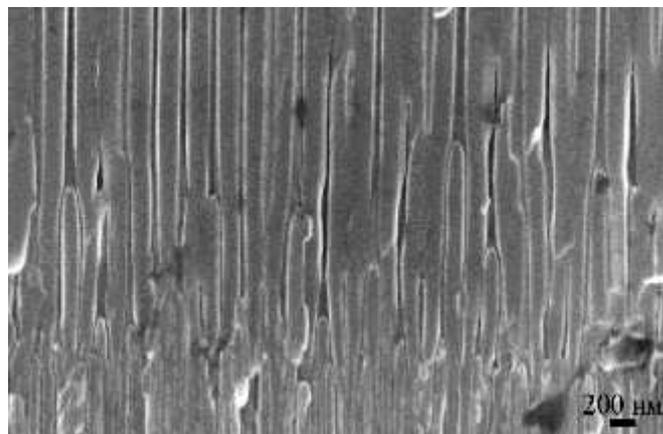


Рис. 4.5 Микрофотография скола мембраны, полученной при уменьшении напряжения анодирования со 120В до 40В со скоростью 0.02 В/с

микрофотографии скола мембраны, синтезированной с уменьшением напряжения анодирования от 40В до 10В со скоростью 0,0075 В/с видно, что за счет малой скорости уменьшения напряжения анодирования одна пора не ветвится сразу на несколько частей, а испытывает многократные ветвления в процессе роста.

На основании полученных данных для формирования асимметричных мембран был использован трехступенчатый режим анодирования. На первом этапе проводили формирование крупнопористого слоя толщиной ~90 мкм при напряжении 120В, затем напряжение плавно уменьшали до 40В со скоростью 0,02 В/с, после чего при напряжении 40В формировался слой толщиной 3-5 мкм с промежуточным диаметром пор. Затем, напряжение анодирования уменьшали до 10В со скоростью 0,00375 В/с. Видно, что при уменьшении напряжения от 120В до 40В происходит уменьшение плотности тока с 12 mA/cm^2 до 1 mA/cm^2 , последующее уменьшение напряжения приводит к уменьшению плотности тока до 0.15 mA/cm^2 , что соответствует скорости формирования оксидной пленки около 0.27 мкм/час. На микрофотографии скола оксидной пленки ААо120-40-10 видно, что уменьшение диаметра пор происходит в два этапа – сначала до диаметра пор, характерного для напряжения 40В, затем происходит дальнейшее плавное уменьшение диаметра пор до размера, характерного для напряжения анодирования в 10В.

Таким образом, при использовании любых режимов анодирования, лимитирующей стадией получения асимметричных мембран является окисление при низком напряжении, при котором формируется микропористый слой. Кроме того, ключевыми параметрами эксперимента также являются скорости уменьшения напряжения анодирования. Важно подобрать такую скорость, чтобы, с одной стороны, рост оксидной пленки не прекратился, а, с другой стороны, толщина переходного слоя была как можно меньше. Для формирования мембран с диаметром пор <10 нм, оптимальным представляется значение скорости снижения напряжения 0,00375 В/с.

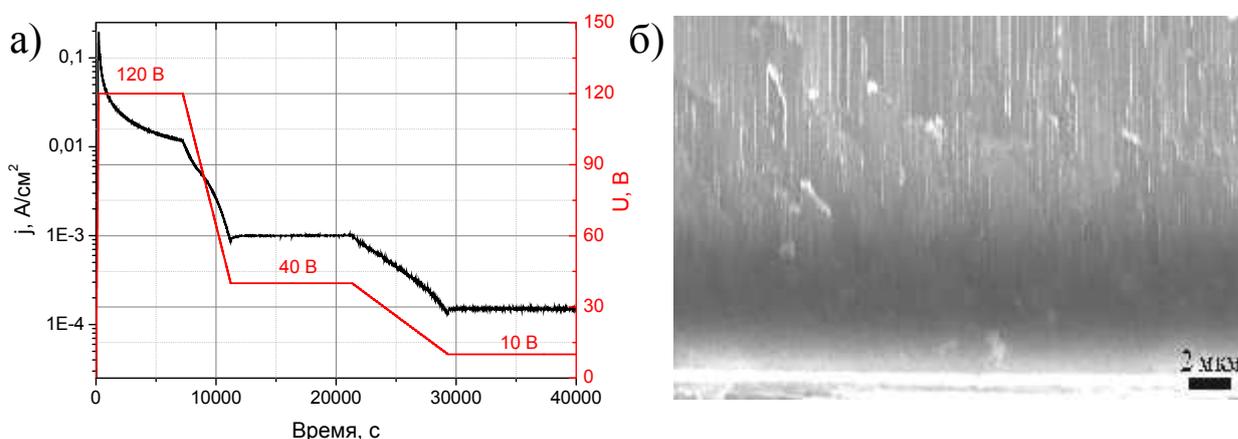


Рис.4.6. а) Хроноамперограмма анодного окисления алюминия в режиме 120-40-10; б) Микрофотография скола мембраны, полученной в режиме 120-40-10.

4.2.2. Микроструктура асимметричных мембран, полученных в гальваностатическом режиме

Для определения равновесной скорости снижения напряжения анодирования, при которой, с одной стороны, не происходит остановки роста оксидной пленки, и, с другой стороны, толщина переходного слоя, в котором происходит ветвление пор, минимальна, была исследована зависимость скорости уменьшения напряжения в гальваностатическом режиме. Т.е. в процессе окисления для ветвления пор уменьшалось не напряжение, а конечное значение тока. При этом отслеживалось изменение напряжения от времени. Плотности тока при анодировании уменьшали в 2.6, 3.4, 4.1, 5.5 и 30,2 раза соответственно.

Полученные зависимости (рис. 4.7а) иллюстрируют быстрое уменьшение напряжения с изменением тока анодирования, что, в свою очередь, должно приводить к резкой перестройке пористой структуры с уменьшением диаметра и ветвлением пор. Микрофотографии скола асимметричной мембраны, полученной в гальваностатическом режиме (рис. 4.8б) подтверждают наличие резкого интерфейса перестройки структуры, что согласуется с выводами, сделанными по данным хроноамперометрии. При дальнейшем окислении в гальваностатическом режиме происходит незначительный рост напряжения, связанный с увеличением сопротивления оксидной пленки за счет увеличения диффузионных ограничений в каналах пористой структуры диаметром 10-20 нм. Однако, возникающий рост напряжения также приводит к смещению равновесного значения диаметра пор, с дальнейшей перестройкой структуры и формированием тупиковых пор, что не позволяет использовать гальваностатический режим окисления для формирования мембран.

Следует отметить практически линейную взаимосвязь кратности снижения тока и напряжения с коэффициентом 0.46 (рис. 4.8а, табл. 4.3), что может быть использовано для

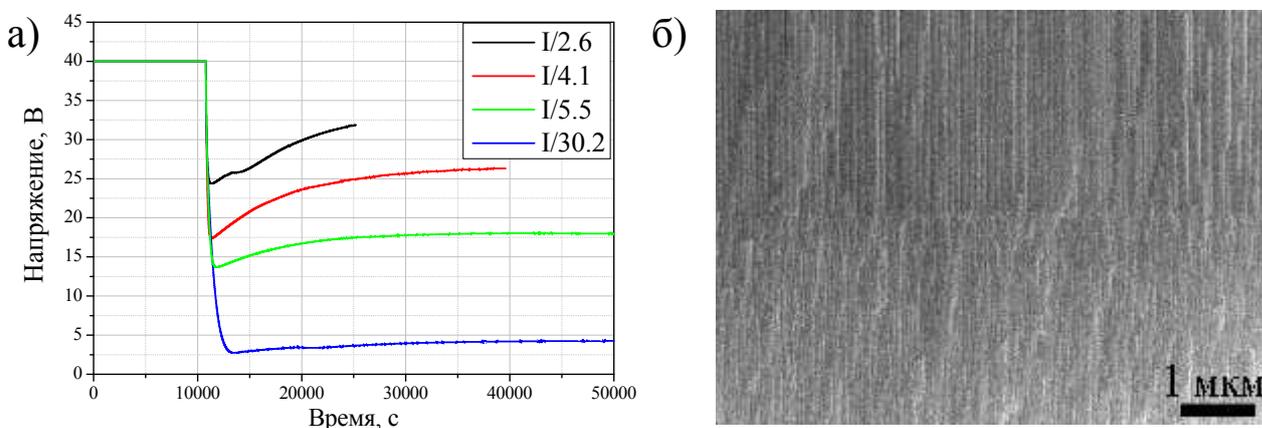


Рис. 4.7. а) Зависимость напряжения от времени в гальваностатическом режиме анодирования и б) и микрофотография скола пленки, полученной в гальваностатическом режиме

контролируемого формирования переходных слоев асимметричных мембран анодного оксида алюминия. Из минимальных значений напряжений, которые удается получить, снижая плотность тока, можно заключить, что для формирования мембран, обладающих микропористым слоем подходят коэффициенты снижения плотности тока в диапазоне 5.5-30.2. Однако, не смотря на существенные достоинства гальваностатического режима перестройки структуры, данный подход не позволяет в точности контролировать напряжение анодирования и может быть использован исключительно для формирования переходных слоев.

Следует отметить, что полученные зависимости снижения напряжения от времени также позволяют оценить предельно возможную скорость уменьшения напряжения анодирования без остановки роста пористой структуры. Для этого, необходимо проанализировать зависимость численной производной изменения напряжения от времени. Видно, что для конечного напряжения анодирования 20В, максимальной скоростью уменьшение напряжения является -0,025 В/с, для конечного напряжения анодирования 10 В – -0,0125 В/с, для 5 В - -0,0075 В/с (рис. 4.8б). Данные значения удобно использовать в потенциостатическом режиме роста переходных слоев асимметричных мембран.

Таблица 4.3. Минимальные значения напряжения, которые удается получить при изменении плотности тока при анодировании

Коэффициент снижения плотности тока		2,6	3,4	4,1	5,5	30,2
Минимальное напряжение анодирования, В	напряжение	24,4	21,1	17,4	13,7	2,8
Кратность напряжения	уменьшения	1,64	1,9	2,3	2,92	14,29

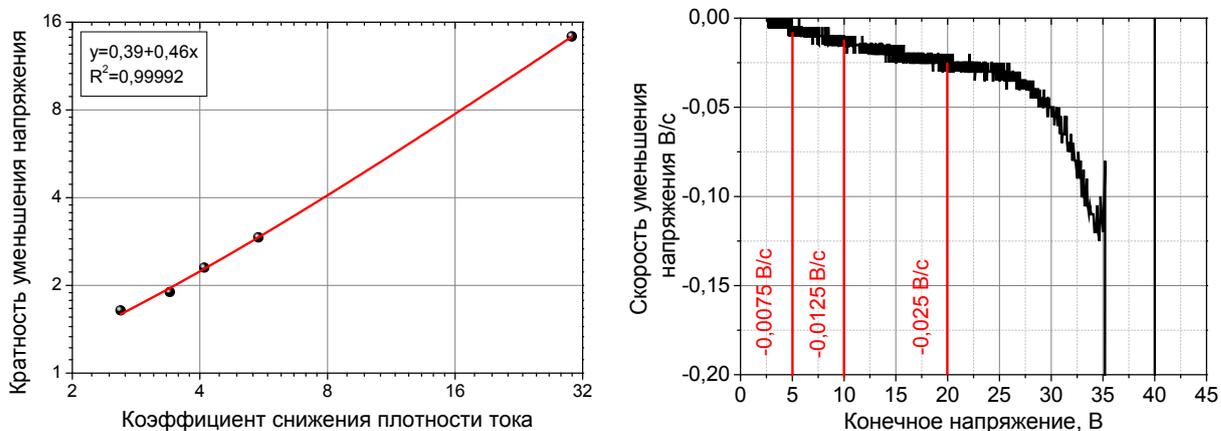


Рис. 4.8. Связь кратностей снижения тока и напряжения в гальваностатическом режиме и зависимость численной производной изменения напряжения от времени.

Таким образом, в рамках работы проведена оптимизация методики формирования асимметричных мембран. Показано, что для формирования высокопроницаемых асимметричных мембран анодного оксида алюминия необходимо уменьшать напряжение анодирования в процессе синтеза. Продемонстрирована возможность формирования асимметричных мембран, обладающих микропористым слоем, путем контролируемого уменьшения напряжения анодирования и контролируемого уменьшения плотности тока при анодировании. Для первой методики были установлены предельные скорости уменьшения напряжения анодирования, при которых не происходит остановки роста пористой структуры и происходит ветвление пор. С использованием второй методики показано, что при уменьшении плотности тока на определенный коэффициент остановки процесса роста оксидной пленки не наблюдается, при этом по результатам анализа зависимости напряжения от времени можно подобрать оптимальные условия для формирования микропористого слоя в режиме стабилизации по напряжению.

4.3. Масштабирование технологии формирования мембран.

Для реализации промышленных процессов, возникает необходимость в увеличении площади мембранных элементов для сборки мембранных модулей, а также в увеличении скорости их формирования. Поэтому в рамках работы проводилось масштабирование технологии окисления алюминия в «жестких» условиях. В качестве основы мембранных элементов были использованы квадратные алюминиевые пластины со стороной 10 см. Следует отметить, что технология «жесткого» анодирования при высоких напряжениях и плотностях тока позволяет получать пленки анодного оксида алюминия с большим диаметром пор (и высокой газопроницаемостью) за достаточно короткое время. С другой стороны, сложность такой методики заключается в том, что максимальное значение плотности тока при анодировании достигает $0,275 \text{ А/см}^2$ при напряжении 120В, что при размерах оксидной пленки 88x88 мм соответствует мощности тепловыделения около 2.5 кВт при мощности охлаждающего контура ~400 Вт (рис. 4.9). Кроме того, при избыточном разогреве мембраны возможен диэлектрический пробой оксидной пленки, что сопровождается дополнительным выделением тепла, и развитием автокаталитического процесса, при котором происходит быстрое травление металла. В рамках работы было установлено, что прямое анодирование пластин алюминия (размером 88x88 мм) в «жестких» условиях при 120В и скорости подъема напряжения 0.5 В/с приводит к диэлектрическому пробую оксидной пленки. Для того чтобы понизить плотность тока, протекающего в процессе анодирования в «жестких» условиях и снизить

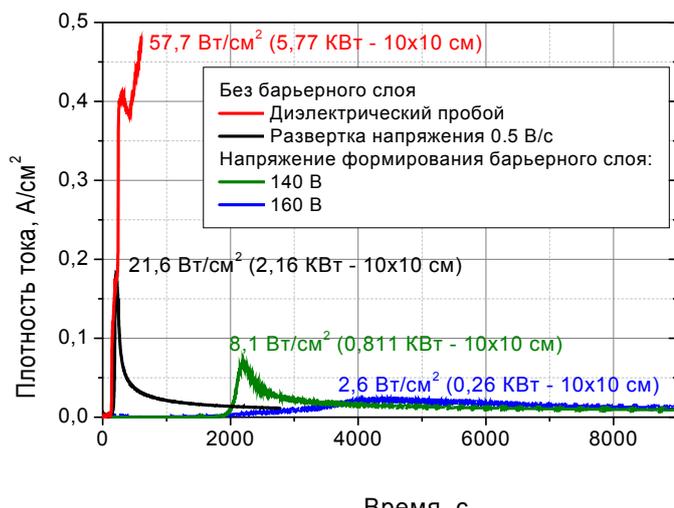


Рис.4.9. Хроноамперограммы, записанные в ходе «жесткого» анодирования в различных режимах.

вероятность диэлектрического пробоя, была предпринята попытка использования методики анодирования с предокислением. Суть данной методики заключается в предварительном формировании защитного барьерного слоя путем анодирования в слаборастворяющем электролите (0.1M H₃PO₄, 100-160 В) с последующим окислением в «жестких» условиях (100-160В в 0.3M H₂C₂O₄). При формировании пористого слоя на второй стадии возможны три режима: диэлектрический пробой оксидной пленки, равномерный рост оксидной пленки и полное отсутствие роста оксидной пленки. Первый и второй режим наблюдается в случае, когда толщина защитного барьерного слоя сопоставима равновесной толщине барьерного слоя при напряжении, выбранном для анодирования на второй стадии (табл. 4.4). Третий режим наблюдается, если толщина защитного барьерного слоя значительно превышает равновесную толщину барьерного слоя, сформированного в ходе второго анодирования. Сравнение хроноамперограмм, записанных в процессе жесткого анодирования в различных режимах показывает

Таблица 4.4. Обобщенные результаты экспериментов по двухстадийному формированию мембран в режиме «жесткого» анодирования

		I стадия (0.1 M H ₃ PO ₄)			
		100 В	120 В	140 В	160 В
II. стадия (0.3M)	100 В				
	120 В				
	140 В				
	160 В				
		Диэлектрический пробой оксидной пленки на второй стадии	Равномерный рост оксидной пленки	Отсутствие роста оксидной пленки на второй стадии	

существенное снижение плотности тока на первых этапах окисления, что позволяет сделать вывод о том, что методика анодирования с преокислением является оптимальной для получения симметричных мембран с площадью 10x10 см (рис. 4.9). Защитный барьерный слой позволяет снизить тепловыделение в 3-10 раз по сравнению со стандартной методикой окисления. Для удобства эксплуатации стадии дальнейшего удаления алюминия и травления барьерного слоя возможно проводить с частичным удалением алюминия, получая таким образом мембранные элементы в рамке из алюминия, а также армированные мембранные элементы (рис. 4.10 а, б). Армированные мембранные элементы более надежны при эксплуатации, поскольку характеризуются меньшей хрупкостью. С другой стороны, мембранные элементы в рамке из алюминия обладают большей площадью поверхности.

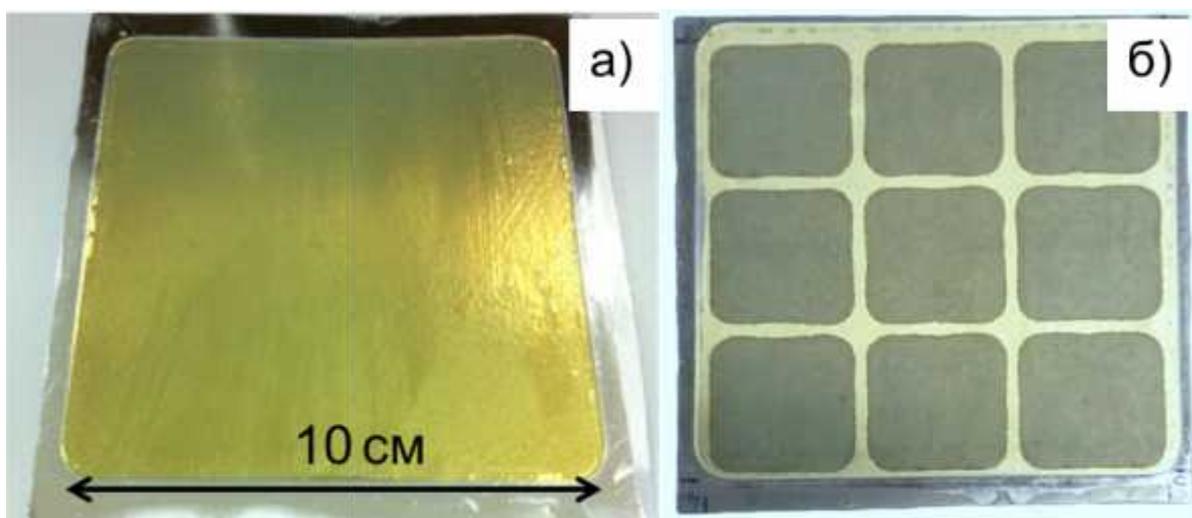


Рис.4.10. Мембраны анодного оксида алюминия а) в рамке из алюминия; б) армированный мембранный элемент.

4.4. Оптимизация методики удаления барьерного слоя

С точки зрения практического применения проницаемость мембраны является ключевым параметром, определяющим производительность и экономическую эффективность технологии разделения. Согласно основным механизмам массопереноса через наноканалы (вязкий поток и кнудсеновская диффузия, см. разд. 2.2.2), диаметр пор мембраны является основным фактором, определяющим поток газа через мембрану. Диаметр пор анодного оксида алюминия можно увеличить путем растравливания пор во время контролируемого удаления барьерного слоя. При одинаковой поверхностной плотности пор (шт/см²), с учетом пористости, проницаемость мембраны оказывается пропорциональна диаметру пор в третьей степени для кнудсеновской диффузии и в четвертой степени для механизма вязкого потока. Однако увеличение диаметра пор приводит к снижению механической прочности, что может значительно затруднить эксплуатацию мембраны при рабочих перепадах давления. В связи с этим, в рамках данной работы проведено измерение механической прочности (предел прочности на разрыв) мембран с разной продолжительностью травления барьерного слоя.

На типичной зависимости плотности тока от времени, регистрируемой в процессе травления барьерного слоя, можно выделить три участка: на первом плотность тока мала, поскольку поры еще закрыты и транспорт ионов через них невозможен (рис. 4.11). Ненулевая плотность тока может быть обусловлена переносом ионов через барьерный слой. На втором участке наблюдается резкий скачок плотности тока, связанный с постепенным открытием пор и формированием проницаемых каналов через которые

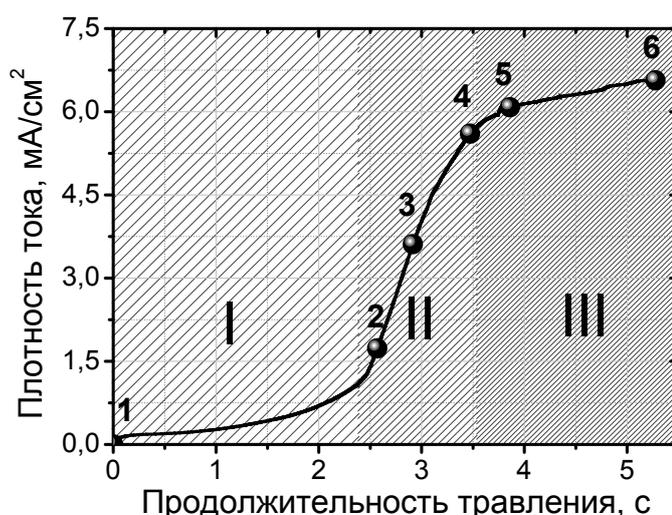


Рис. 4.11. Типичная зависимость плотности тока при травлении барьерного слоя пленки анодного оксида алюминия в 0.5M растворе Н₃РO₄ с детектированием момента открытия пор: I – начальный этап травления (закрытые поры); II – открытие пор; III – растравливание пор.

начинается транспорт ионов. На последнем участке плотность тока почти не изменяется, что свидетельствует о том, что все поры открыты, незначительный рост связан с растравливанием пор мембраны.

Микрофотографии нижней поверхности мембран, синтезированных при 120В и подвергавшихся травлению барьерного слоя различной продолжительности, приведены на рисунке 4.12. Зависимость среднего диаметра пор от продолжительности травления описывается линейной функцией (рис. 4.13а):

$$d = a + b \cdot t, \text{ где } a = -84 \pm 5 \text{ нм}, b = 58 \pm 2 \text{ нм/ч, при } t > 2,3 \text{ ч.}$$

Такая зависимость соответствует нулевому порядку реакция травления анодного оксида алюминия, что в условиях избытка фосфорной кислоты может объясняться диффузионными ограничениями.

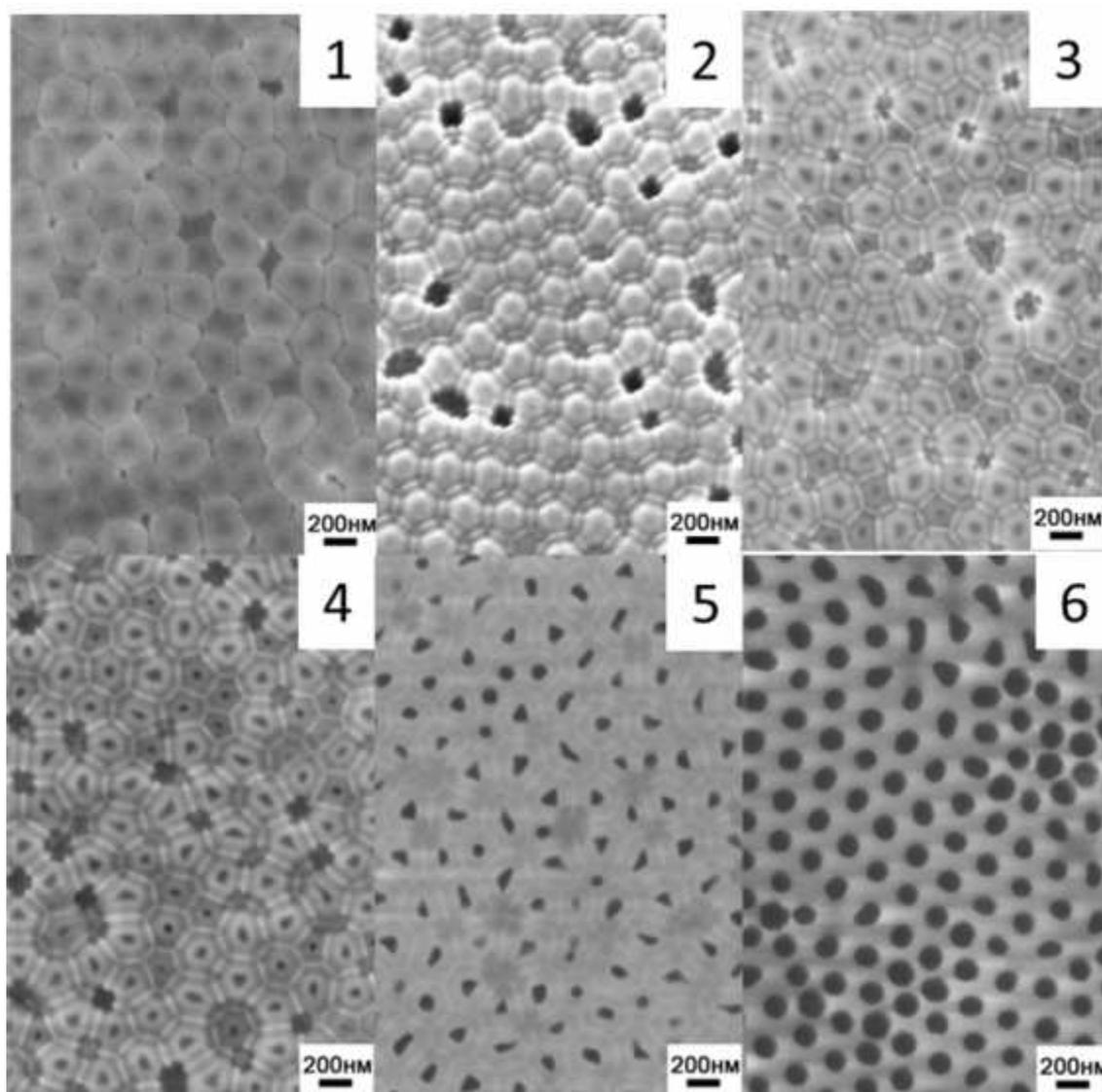


Рис. 4.12. Микрофотографии барьерного слоя пленок, синтезированных при напряжении 120В, 1 – исходный барьерный слой, 2 – травление в течение 2,6 ч; 3 – 2,9 ч; 4 – 3,5 ч; 5 – 3,9 ч; 6 – 5,3 ч в 0.5 М растворе H_3PO_4

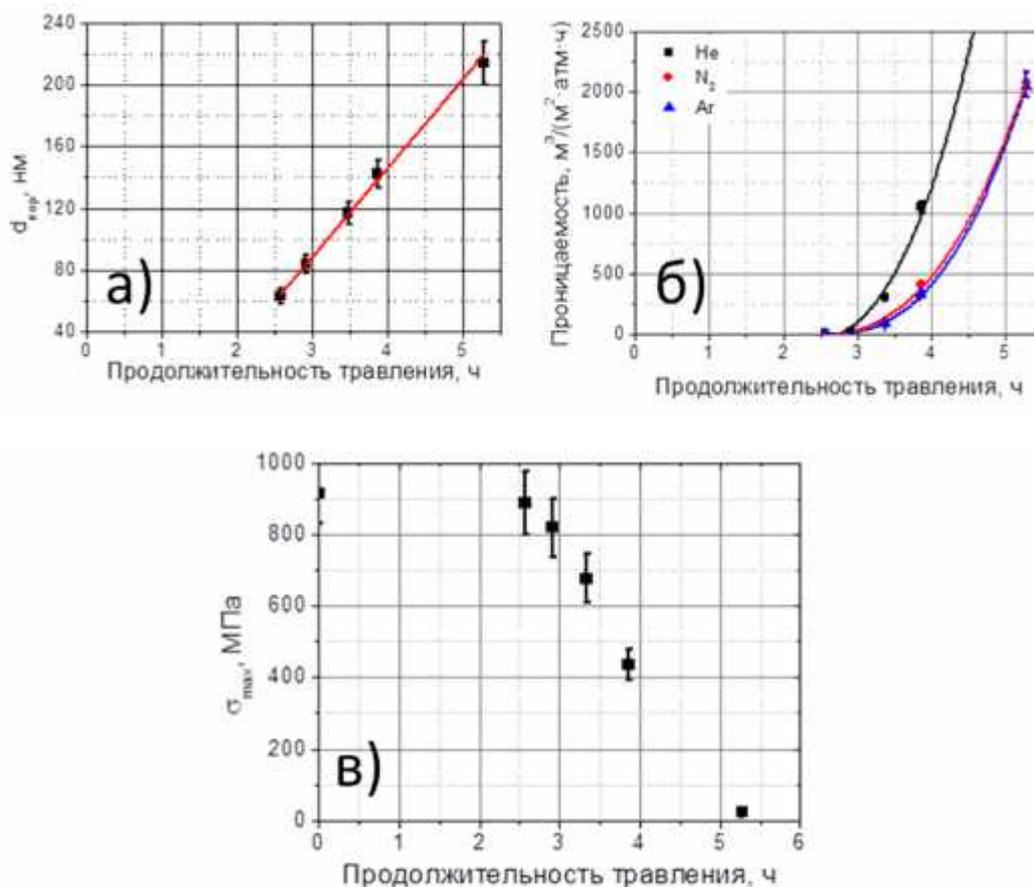


Рис. 4.13. а) Средний диаметр пор; б) газопроницаемость; в) модуль Юнга для мембран, синтезированных при напряжении 120В, в зависимости от продолжительности травления барьерного слоя

Поскольку диаметр пор линейно возрастает с увеличением продолжительности травления, то газопроницаемость мембраны должна возрасти пропорционально третьей степени времени травления, что и было подтверждено экспериментальными результатами (рис. 4.13б). Согласно механическим испытаниям, удаление барьерного слоя практически не снижает предела прочности материала мембраны на разрыв – предел прочности исходной оксидной пленки составляет 910 ± 80 МПа, а для пленки с удаленным барьерным слоем (травление в течение 3,5 часов), предел прочности составляет 820 ± 80 МПа (рис. 4.13, в). Однако дальнейшее травление, сопровождающееся увеличением пористости, приводит к резкому уменьшению предела прочности материала мембраны.

Так для мембраны, удаление барьерного слоя которой проводилось в течение 5,3 ч, предел прочности составляет всего 25 ± 2 МПа, что является достаточно низким значением и практически не позволяет применять данный материал в баромембранных процессах. В тоже время меньшая продолжительность травления барьерного слоя (3,9 ч), позволяет, с одной стороны, добиться достаточно высокой проницаемости мембран – около $400 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ по азоту, а, с другой стороны, сохранить прочность материала мембраны в

диапазоне значений, приемлемых для её эксплуатации (предел прочности материала мембраны после удаления барьерного слоя в течение 3,9 часов составляет 440 ± 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.

4.5. Газопроницаемость мембран

По результатам измерения газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия с различным диаметром пор была установлена обратная пропорциональность проницаемости корню из молекулярной массы протекающего газа, что свидетельствует о том, что основным механизмом переноса газа через поры мембраны является кнудсеновская диффузия (рис. 4.14). Увеличение диаметра пор мембраны (при приблизительно постоянной пористости) приводит к практически линейному росту газопроницаемости, что также хорошо соответствует модели кнудсеновской диффузии. Абсолютные значения проницаемости оказываются весьма высокими и составляют >10 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ для мембран с диаметрами пор 20 нм и >100 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ для мембран с диаметрами пор 100 нм, что делает данные системы привлекательными для практических применений.

В то же время зависимость проницаемости мембран от среднего давления на мембране иллюстрирует наличие наклона, соответствующего вкладу вязкого потока (рис. 4.14). Данный наклон увеличивается с увеличением эффективного диаметра молекул пенетранта. Кроме того, для конденсируемого газа наблюдается непропорциональный рост проницаемости при достижении давления конденсации. Данный эффект очевидно

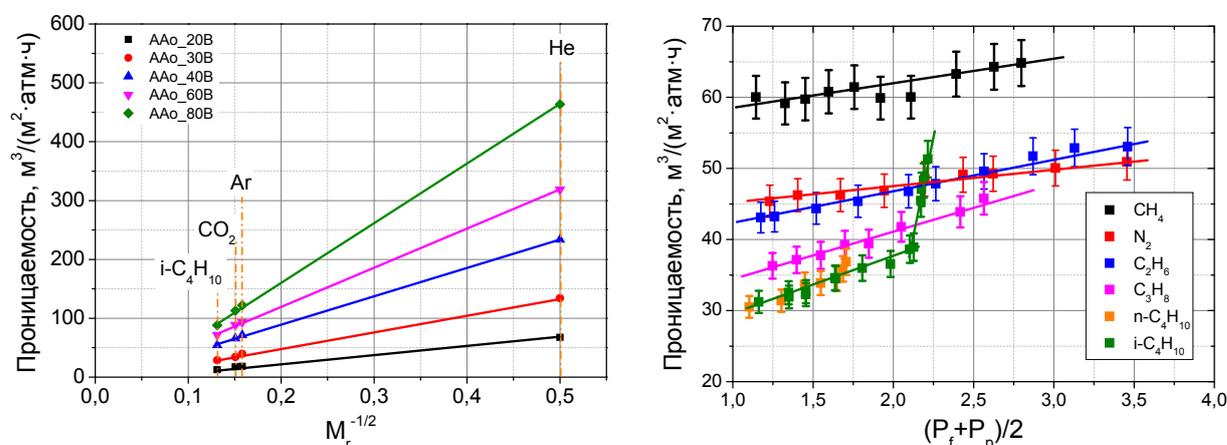


Рис. 4.14. Зависимости проницаемости мембран от обратного корня из молекулярной массы газа и среднего давления на мембране (для мембраны ААО_30) для различных газов.

связан с изменением механизма транспорта газа с переходом в режим капиллярной конденсации. Для определения оптимальной геометрии структуры, обеспечивающей максимальный массоперенос через мембрану и описания процесса транспорта в целом в рамках работы была разработана теоретическая модель массопереноса и газоразделения в режиме капиллярной конденсации.

4.7. Теоретическое описание процессов массопереноса и газоразделения в режиме капиллярной конденсации

4.7.1. Теоретическое описание транспорта индивидуального конденсирующегося газа в режиме капиллярной конденсации

Наблюдаемый рост проницаемости после давления капиллярной конденсации, очевидно, обусловлен изменением механизма массопереноса при данных давлениях. Кроме того, наблюдается возрастание относительного вклада капиллярного транспорта в общую проницаемость мембраны с уменьшением диаметра пор (рис. 4.15а). Согласно ранее предложенным моделям конденсация газа и появление мениска в нанопорах может приводить к колоссальному росту градиента давления [20]. Несмотря на линейное изменение профиля давления внутри нанопоры постоянного диаметра, наличие в поре мениска конечной кривизны приводит к ступенчатому изменению давления на интерфейсе газ-жидкость, причем величина скачка в основном определяется формой поры и контактным углом смачивания жидкость/стенка поры (рис. 4.15б). В соответствии с уравнением Лапласа, падение/рост давления на вогнутом/выпуклом мениске должно составлять ~ 40 атм в случае изобутана при радиусе кривизны мениска ~ 5 нм. Эта величина заметно превышает градиент давления, обеспечиваемый в типичных экспериментах по изучению проницаемости мембраны. Теоретические модели, предложенные ранее, предсказывают отрицательное давление в жидкой фазе под мениском, которое определяется кривизной поры в соответствии с уравнением Лапласа [101]:

$$P_c^* = P_c - 2\sigma / r_c$$

где r_c – радиус кривизны мениска, а P_c – давление газа над мениском со стороны пермеата.

Кроме мениска, на границе раздела жидкость/газ в объеме поры, формируется еще один мениск у входа в пору (входной мениск). Радиусы кривизны этих менисков сильно зависят от давления до мембраны и потока через мембрану. При давлении до мембраны $P_{in} = P_{c,0}$ его радиус кривизны равен или превышает термодинамически устойчивое значение (которое зависит от диаметра пор), однако дальнейшее повышение давления на

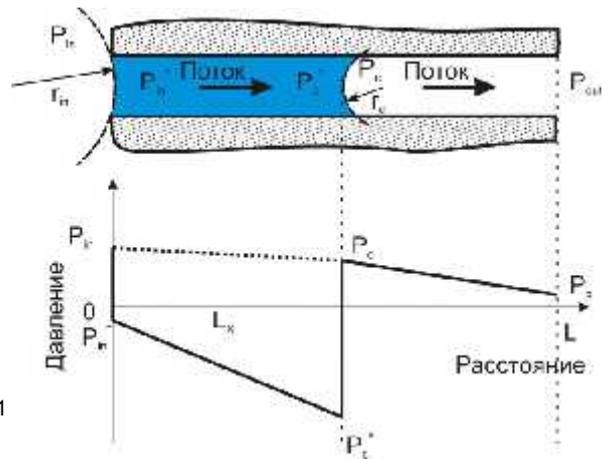
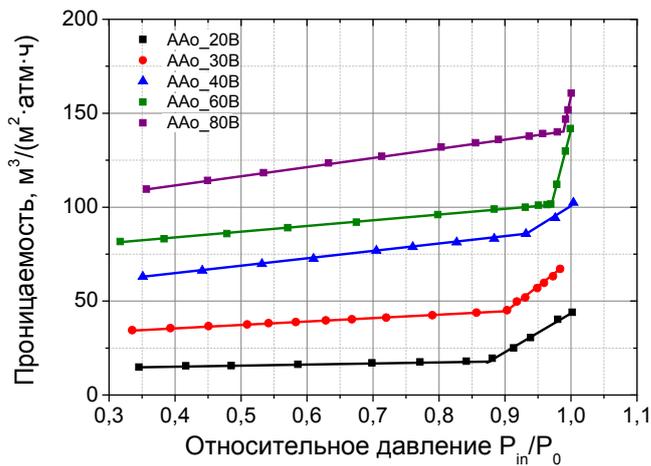


Рис. 4.15. Зависимости проницаемости от среднего относительного давления на мембране для мембран анодного оксида алюминия с различным диаметром пор и профиль давления в поре при капиллярной конденсации

входе в пору приводит к сглаживанию мениска, который может полностью исчезнуть при $P_{in} = P_0$ (давление конденсации над плоской поверхностью). Давление в жидкой фазе под входным мениском строго зависит от давления до мембраны (P_{in}) и радиуса кривизны этого мениска (r_{in}):

$$P_{in}^* = P_{in} - 2\sigma / r_{in}$$

Величина как P_{in}^* , так и P_c^* ниже, чем P_{in} , и может снижаться до отрицательных значений в случае малого радиуса кривизны мениска. Стоит отметить, что существенный перепад давления в жидкой фазе, может обеспечить напряжения, способные вызвать кавитацию и разрывы в жидкости. Нами был проведен анализ проницаемости мембраны в режиме капиллярной конденсации при условии ограничении потока газа через мембрану. Зависимость проницаемости мембраны, нормированной на кнудсеновскую проницаемость, от давления пермеата демонстрирует ее большое расхождение для различных случаев ограничения потока (рис. 4.16). Полученные зависимости принципиально напоминают изотермы адсорбции-десорбции мембран. Скорее всего, такое поведение связано с гистерезисом контактного угла смачивания поры при образовании/испарении мениска. Стоит отметить, что частичная конденсация в порах наблюдается при всех давлениях пермеата, больших $P_{out} > 0,15$. Однако, в случае сильного ограничения потока, роста проницаемости не наблюдается вплоть до высоких значений P_{out} (потоки ограничены в диапазоне 45-150 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$). Таким образом, можно предположить, что транспорт через жидкую фазу в случае малых потоков (близких к равновесным условиям) устанавливается формой мениска и достигает значения, соответствующего потоку через газовую фазу. Напротив, большой перепад давления на

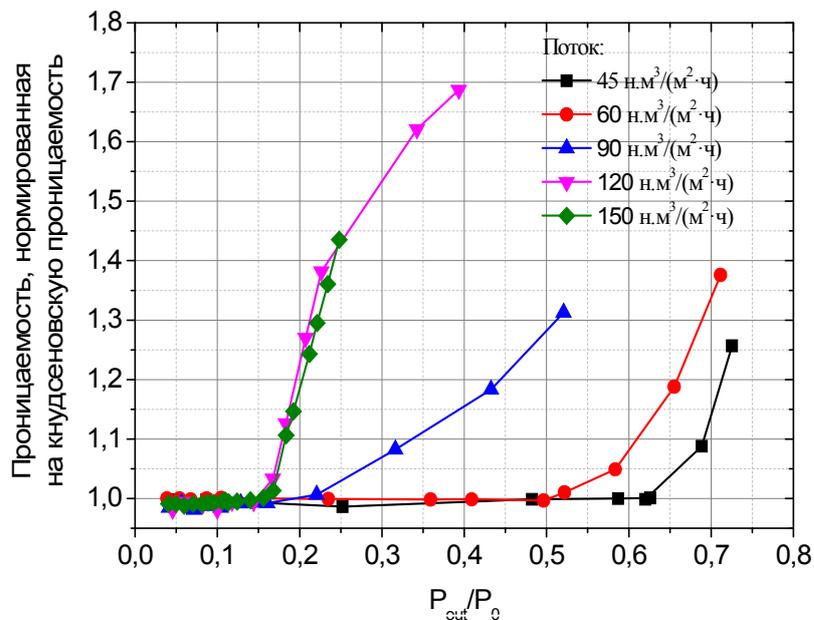


Рис.4.16. Зависимость проницаемости, нормированной на кнудсеновскую проницаемость, от давления после мембраны, полученная для мембраны ААо_30 в условиях ограничения сырьевого потока.

мембране поддерживает форму мениска и определяет его расположение, что способствует установлению большого перепада давления в жидкой фазе и, следовательно, росту проницаемости. С практической точки зрения имеют смысл только максимальные потоки через мембрану в режиме капиллярной конденсации. Поэтому далее рассматривались только значения проницаемости, полученные в условиях отсутствия ограничений потока и при давлении после мембраны близком к нулю.

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

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

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

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

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

- Транспорт через фазу конденсата описывается уравнением Пуазейля:

$$F_L = \frac{\varepsilon \cdot d_{pore}^2}{32\eta} \frac{\rho}{M} \cdot \left(1 + \frac{\rho RT}{M \cdot P_{in}} \right)$$

Для численной оценки параметров использовали справочные значения физических констант для газовой и жидкой фаз изобутана (Таблица 4.5).

Таблица 4.5. Физические свойства изобутана в газовой и жидкой фазе [102]

Плотность жидкого изобутана, ρ	589,5 кг/м ³
Молекулярный вес, M	0,058 кг/моль
Давление конденсации, P_0	3,54 бар (25°C)
Поверхностное натяжение, σ	10,05·10 ⁻³ Н/м
Вязкость, η	15,2·10 ⁻⁵ Па·с

Комбинируя данные уравнения в систему, и учитывая величины экспериментально измеренных потоков изобутана, была определена зависимость давления над мениском со стороны пермеата (P_c), нормированного на давление до мембраны (P_{in}), от относительного давления до мембраны (рис. 4.17). Согласно расчетам, P_c тесно связано с P_{in} во всем диапазоне давлений, при этом P_c/P_{in} линейно убывает с увеличением относительного давления до мембраны. Наибольшее значение соответствует давлению конденсации в равновесных условиях и радиусу кривизны мениска $\sim 1/4 d_{pore}$. Оказалось, что наклон данных кривых практически одинаков для всех мембран, независимо от их диаметра пор. Аппроксимация полученных данных линейной функцией позволяет определить среднее значение этого наклона, которое оказалось равным $-0,060 \pm 0,003$. Таким образом, для оценки роста проницаемости в режиме капиллярной конденсации можно вывести выражение для P_c :

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

Предложенная теоретическая модель была использована для описания полученных экспериментальных данных (рис. 4.18а). Показано, что рассчитанные значения проницаемости в режиме капиллярной конденсации довольно хорошо согласуются с измеренными значениями. Небольшие расхождения экспериментальных и теоретических результатов можно объяснить ненулевым давлением после мембраны, которое наблюдалось при измерении проницаемости, в то время как теоретические выражения были выведены в предположении, что на поток пермеата не накладывается никаких ограничений, то есть давление после мембраны должно быть близко к нулю.

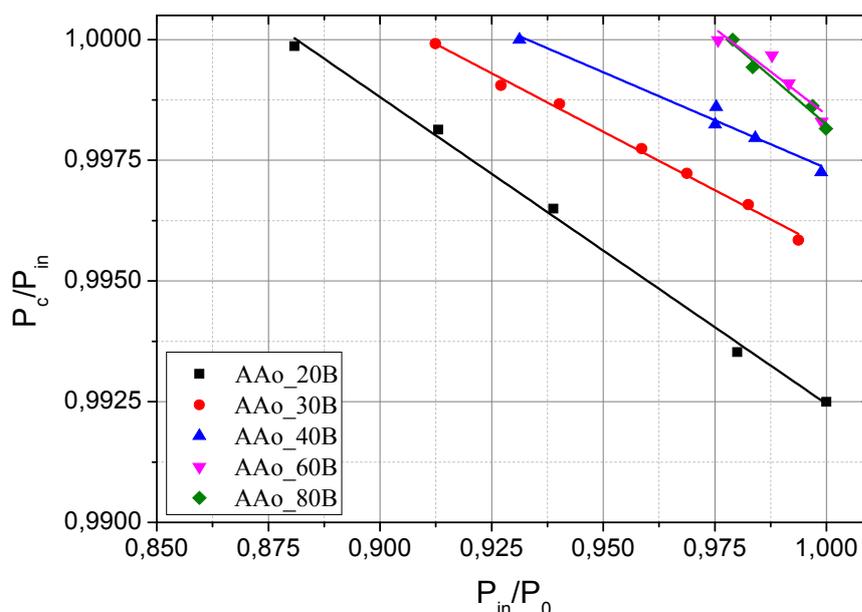


Рис.4.17. Зависимость давления над мениском со стороны пермеата (P_c), нормированного на давление до мембраны (P_{in}), от относительного давления до мембраны (P_{in}/P_0)

Кроме того, на основании данной модели было показано, что чем меньше диаметр поры со стороны пермеата, тем выше рост проницаемости в режиме капиллярной конденсации, что обуславливает необходимость использования асимметричных мембран, крупнопористый слой которых обеспечивает достаточную газовую проницаемость в режиме кнудсеновской диффузии, а капиллярная конденсация происходит в микропористом слое. В качестве доказательства, на рис. 4.18б приведена проницаемость асимметричной мембраны ААО_120-40-10В, которая продемонстрировала рекордный рост проницаемости по изобутану (до $500 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$) в режиме капиллярной конденсации. Проницаемость мембраны по изобутану в режиме капиллярной конденсации заметно превышает величины проницаемости по постоянным газам (CH_4 и He).

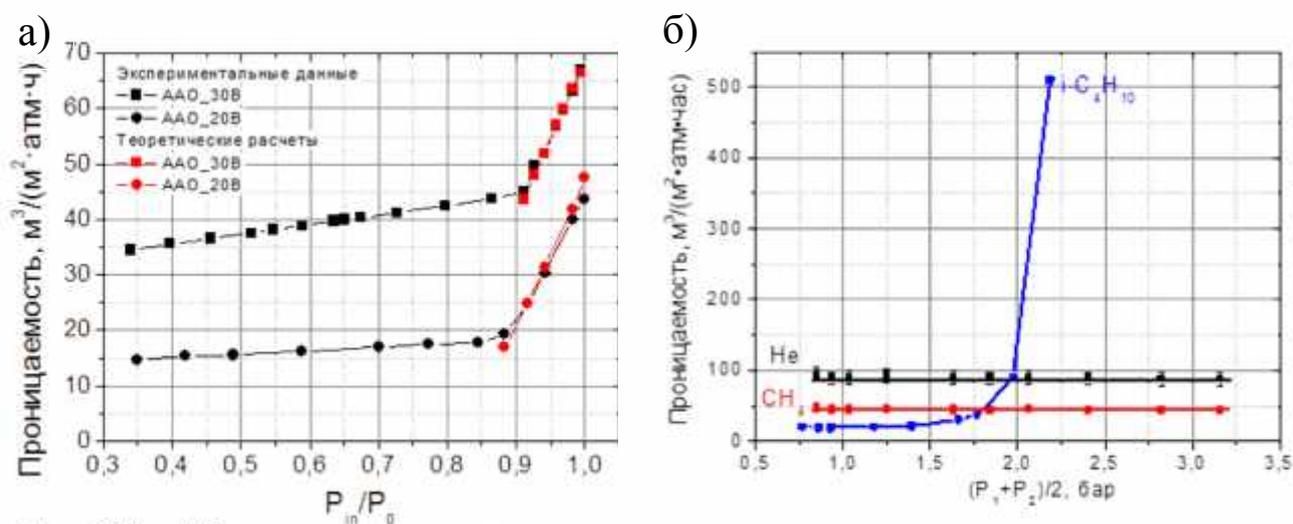


Рис. 4.18. а) Сравнение экспериментальных данных и результатов, рассчитанных в рамках предложенной модели; б) Зависимость проницаемости асимметричной мембраны ААО_120-40-10 от среднего давления.

4.7.2. Моделирование процесса разделения смесей в режиме капиллярной конденсации

Чтобы оценить эффективность процесса выделения тяжелых (C3+) углеводородов из попутного нефтяного газа в режиме капиллярной конденсации в зависимости от скорости потока сырьевой смеси, диаметра пор и температуры мембраны, а также от давления со стороны пермеата, проведено моделирование транспорта многокомпонентной смеси, содержащей компоненты C3+, через пористую мембрану. Для расчета степени извлечения углеводородов C3+ и суммарной степени извлечения, использовали смесь 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 (объемные проценты). Моделирование проведено на основании следующих допущений:

- Распределение компонента между газовой и жидкой фазами при определенных давлении и температуре в пределах единичного объема происходит в соответствии со значением коэффициента распределения, определяемого по уравнениям состояния компонентов (диаграмме Де Пристера).
- Распределение компонентов между газовой и жидкой фазами на поверхности охлажденной мембраны и на конденсоре, расположенном в объеме ячейки со стороны пермеата, происходит быстро и кинетически не затруднено.
- Парциальное давление паров компонентов C3+ со стороны сырьевого потока всегда превосходит равновесное давление паров над жидкой фазой, которая конденсируется в порах мембраны. Данный факт обуславливает отсутствие мениска жидкости в поре со стороны высокого давления и механизм капиллярной конденсации при протекании тяжелых углеводородов через поры.
- Сконденсированная жидкость полностью выводится из объема приемной ячейки для пермеата.
- Расчет средней молекулярной массы смеси производится на основании молекулярных масс индивидуальных компонентов с учетом их мольной доли в смеси:

$$\overline{M_r} = \sum_i v_i \cdot M_{r,i}$$

- Плотность смеси рассчитывается на основании плотностей компонентов, которые при данных условиях присутствуют в жидкой фазе с учетом их мольной доли в смеси. Для учета присутствия в смеси растворенных газов, таких как метан, этан и азот, рассчитанная плотность смеси нормировалась на суммарную долю

углеводородов, находящихся в жидкой фазе. Расчет проводили по формуле:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\sum_i v_i} \cdot \sum_i (v_i \cdot \rho_{r,i})$$

При моделировании использовали следующие зависимости плотности жидких углеводородов от температуры:

Пропан: $\rho(l) = 882,515 \frac{г}{м^3} - 1,29236 \frac{кг}{м^3 \cdot К} \cdot T(K)$

Бутан: $\rho(l) = 998,668 \frac{г}{м^3} - 1,45886 \frac{кг}{м^3 \cdot К} \cdot T(K)$

Изобутан: $\rho(l) = 896,538 \frac{г}{м^3} - 1,166 \frac{кг}{м^3 \cdot К} \cdot T(K)$

Пентан: $\rho(l) = 902,876 \frac{г}{м^3} - 0,94568 \frac{кг}{м^3 \cdot К} \cdot T(K)$

Изопетан: $\rho(l) = 899,208 \frac{г}{м^3} - 0,9525 \frac{кг}{м^3 \cdot К} \cdot T(K)$

Гексан: $\rho(l) = 923,133 \frac{г}{м^3} - 0,9 \frac{кг}{м^3 \cdot К} \cdot T(K)$

- Расчет поверхностного натяжения для смеси проведен с учетом поверхностного натяжения индивидуальных компонентов (от этана до гексана) с учетом их мольной доли в смеси:

$$\bar{\sigma} = \left(\frac{\bar{\rho}}{M_r} \cdot \sum_i (v_i) v_i \cdot \sqrt[4]{v_i \cdot \frac{M_{r,i}}{\rho_i}} \right)^4$$

При этом учтена температурная зависимость поверхностного натяжения каждого компонента:

Этан: $\sigma(\quad) = 0.001096904 - 0.000175969 \frac{1}{\text{град}} \cdot T(^{\circ}\text{C})$

Пропан: $\sigma(\quad) = 0.009679662 - 0.000138771 \frac{1}{\text{град}} \cdot T(^{\circ}\text{C})$

Бутан: $\sigma(\quad) = 0.014519056 - 0.00013061 \frac{1}{\text{град}} \cdot T(^{\circ}\text{C})$

Изобутан: $\sigma(\quad) = 0.012653008 - 0.000139361 \frac{1}{\text{град}} \cdot T(^{\circ}\text{C})$

Пентан: $\sigma(\quad) = 0.018192552 - 0.000120117 \frac{1}{\text{град}} \cdot T(^{\circ}\text{C})$

Изопетан: $\sigma(\quad) = 0.01484 - 0.000125 \frac{1}{\text{град}} \cdot T(^{\circ}\text{C})$

Гексан: $\sigma(\quad) = 0.02064155 - 0.000118951 \frac{1}{\text{град}} \cdot T(^{\circ}\text{C})$

- Расчет вязкости смеси проведен с учетом вязкости индивидуальных компонентов (от пропана до гексана) с учетом их мольной доли в смеси:

$$\bar{\eta} = \left(\sum_i (v_i) v_i \cdot \sqrt[3]{\eta_i} \right)^3$$

Температурная зависимость вязкости для индивидуальных компонентов учтена при расчете:

Пропан: $\eta(\text{п}) = 8.43226 \cdot 10^{-6} (\quad) \cdot \exp\left(\frac{757.62177}{T(K)}\right)$

$$\begin{aligned} \text{Бутан:} \quad \eta(\text{б}) &= 1.76713 \cdot 10^{-5} (\text{Па} \cdot \text{с}) \cdot \exp\left(\frac{671.54483}{T(K)}\right) \\ \text{Изобутан:} \quad \eta(\text{и}) &= 1.28247 \cdot 10^{-5} (\text{Па} \cdot \text{с}) \cdot \exp\left(\frac{743.33217}{T(K)}\right) \\ \text{Пентан:} \quad \eta(\text{п}) &= 1.71241 \cdot 10^{-5} (\text{Па} \cdot \text{с}) \cdot \exp\left(\frac{760.96434}{T(K)}\right) \\ \text{Изопетан:} \quad \eta(\text{и}) &= 8.52153 \cdot 10^{-6} (\text{Па} \cdot \text{с}) \cdot \exp\left(\frac{972.81577}{T(K)}\right) \\ \text{Гексан:} \quad \eta(\text{г}) &= 1.90849 \cdot 10^{-5} (\text{Па} \cdot \text{с}) \cdot \exp\left(\frac{817.37181}{T(K)}\right) \end{aligned}$$

- Расчет толщины слоя жидкости в поре проведен на основании давления насыщенного пара над конденсатом в поре мембраны (P_{c_0}). Для этого компонентный состав в поре принимался равным составу жидкости, образующейся со стороны сырьевого потока при его охлаждении на мембране. Далее, для данного состава с учетом диаграммы ДеПристера определяли равновесный состав газа для давления, равного давлению со стороны пермеата при температуре мембраны. Затем проводилось сравнение давления i -ого компонента в газовой фазе над сконденсированной в поре жидкостью, и в газовой фазе со стороны пермеата. Наибольшее из этих давлений использовалось в качестве парциального давления компонента в газовой фазе над жидким конденсатом в поре. Общее давление насыщенного пара для конденсата в поре рассчитывали как сумму парциальных давлений компонентов. Кроме того, при расчете давления насыщенного пара в поре использована поправка на присутствие в поре мениска с радиусом кривизны, равным радиусу поры:

$$P_c = P_{c_0} \cdot \exp\left(-\frac{2\sigma \overline{M}_r}{\overline{\rho} r_{\text{пор}} RT}\right)$$

где σ - поверхностное натяжение конденсата, \overline{M}_r - средняя молярная масса конденсата, $\overline{\rho}$ - плотность конденсата. Расчет проводили в приближении полного смачивания стенок пор. Радиус кривизны мениска конденсата со стороны пермеата равен радиусу поры.

В этом случае дополнительная разница давлений, вызванная образованием мениска со стороны пермеата, будет равна:

$$\Delta P_c^* = P_{\text{feed}} - P_c = (P_{\text{feed}} - P_{c_0}) - \frac{\overline{\rho} RT}{M_r} \ln \frac{P_c}{P_{c_0}} = (P_{\text{feed}} - P_{c_0}) - \frac{\overline{\rho} RT}{M_r} \left(\frac{P_{c_0} - P_c}{P_{c_0}} \right)$$

Условие равенства потоков через газовую и жидкую фазы записывается, как:

$$\frac{\pi d_{nop}^4}{128\eta L_x} \cdot \frac{\bar{\rho}}{M_r} \cdot \left(P_{feed} - P_{c_0} - \frac{\bar{\rho}RT}{M_r} \left(\frac{P_{c_0} - P_c}{P_{c_0}} \right) \right) = \frac{\pi d_{nop}^3}{12RT(L-L_x)} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} \cdot (P_{c_0} - P_{perm})$$

При этом предполагается, что через часть поры, незаполненную конденсатом протекает газ с молекулярной массой, равной средней молекулярной массе конденсата. Решение данного уравнения записывается в следующем виде:

$$L_x = \frac{L \cdot A \cdot \left(P_{feed} - P_{c_0} + C \cdot \left(1 - \frac{P_c}{P_{c_0}} \right) \right)}{A \cdot \left(P_{feed} - P_{c_0} + C \cdot \left(1 - \frac{P_c}{P_{c_0}} \right) \right) + B \cdot (P_c - P_{perm})}, \text{ где}$$

$$A = \frac{\pi d_{nop}^4}{128\eta L_x} \cdot \frac{\bar{\rho}}{M_r}$$

$$B = \frac{\pi d_{nop}^3}{12RT(L-L_x)} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}$$

$$C = \frac{\bar{\rho}RT}{M_r}$$

Исходя из толщины жидкой прослойки в порах, был рассчитан общий поток жидкости через пору, после чего поток каждого из компонентов вычислялся пропорционально его содержанию в жидкой смеси.

Алгоритм расчета общей степени отбора, а также степени отбора углеводородов C3+ и необходимой скорости подачи сырьевого газа, включал в себя следующие стадии.

- Распределение подаваемого сырьевого потока на жидкую и газовую фазы при его попадании на охлажденную мембрану в соответствии уравнениями состояния компонентов (диаграммой ДеПристера). Определение состава конденсата в поре, как состава жидкости, сконденсированной на мембране.
- Расчет характеристик конденсата в порах: средней молярной массы, плотности, поверхностного натяжения, вязкости и давления насыщенного пара исходя из состава конденсата.
- Расчет суммарного потока сконденсированной фазы через мембрану и расчет потока компонентов смеси на основании его содержания в конденсате.
- Удаление компонентов из сырьевой смеси за временной шаг Δt и добавление их в пермеат.
- Перераспределение компонентов между жидкой и газовой фазами со стороны пермеата согласно уравнениям состояний в соответствии с давлением и температурой со стороны пермеата.

- Удаление жидкой фазы со стороны пермеата.

По результатам расчета общая степень извлечения углеводородов равна суммарному отбору газа в жидкую фазу, а степень извлечения углеводородов C3+ - суммарному количеству углеводородов с длиной углеродной цепи более 2 в жидкой фазе. Следует отметить, что расчет степени извлечения углеводородов прекращается, когда при температуре мембраны и давлении пермеата из сырьевой смеси перестает формироваться жидкая фаза, что означает переход от механизма капиллярной конденсации к механизму диффузии Кнудсена. Зависимость степени извлечения углеводородов C3+, общей степени извлечения, а также нормированного максимального потока сырьевой смеси (производительности мембраны) от температуры мембраны и давления со стороны пермеата для мембран с различным диаметром пор от 10 до 40 нм приведены на рисунке 4.19. Ключевым фактором, определяющим эффективность отбора тяжелых углеводородов из смеси, является температура мембраны – так для мембраны с радиусом пор 10 нм понижение температуры от 0°C до -45°C приводит к увеличению степени отбора углеводородов C3+ с 38,6% до 85,8%, при этом суммарная степень отбора возрастает с 10,2% до 25,2%. Давление со стороны пермеата, согласно модели, практически не влияет на степень отбора. Максимальный поток сырьевой смеси напротив определяется как температурой мембраны, так и давлением со стороны пермеата. Уменьшение нормированного потока осушаемой сырьевой смеси с уменьшением температуры мембраны объясняется увеличением степени отбора тяжелых углеводородов. То есть, чем ниже температура мембраны, тем больше из сырьевой смеси будет выпадать жидкая фаза, соответственно тем меньшая скорость потока сырьевой смеси нужна для очистки газа. Для мембраны с радиусом пор 10 нм уменьшение температуры мембраны от 0°C до -45°C при давлении со стороны пермеата 100 кПа приводит к уменьшению максимального осушаемого сырьевого потока от 406 м³/(м²·час) до 203 м³/(м²·час), однако при этом существенно возрастает эффективность очистки смеси. Также на максимальный поток сырьевой смеси влияет давление со стороны пермеата: чем оно ниже, тем выше производительность мембраны – уменьшение давления со стороны пермеата с 550 кПа до 100 кПа приводит к увеличению нормированного максимального потока осушаемой сырьевой смеси с 81,3 м³/(м²·час) до 203,2 м³/(м²·час). Таким образом, согласно результатам моделирования, оптимальные условия для подготовки попутных нефтяных газов с использованием капиллярной конденсации на мезопористых керамических мембранах сводятся к уменьшению температуры мембраны и увеличению перепада давлений между сырьевой смесью и пермеатом.

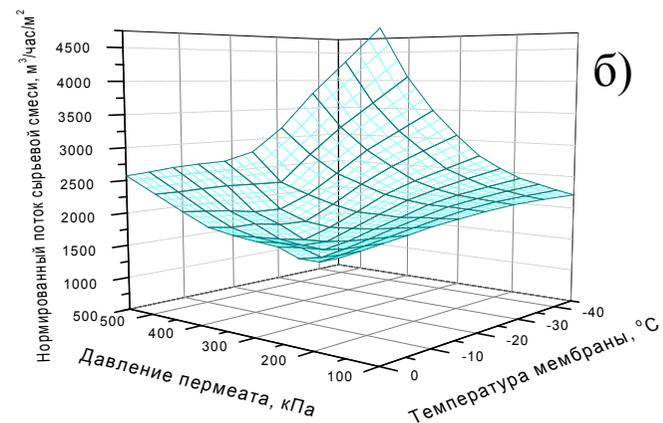
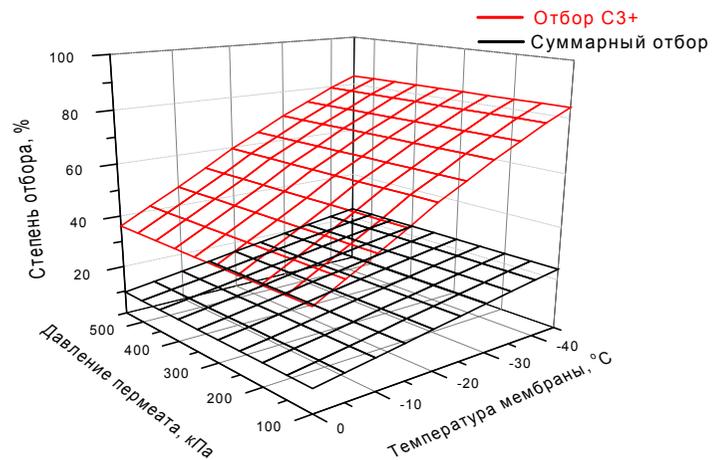
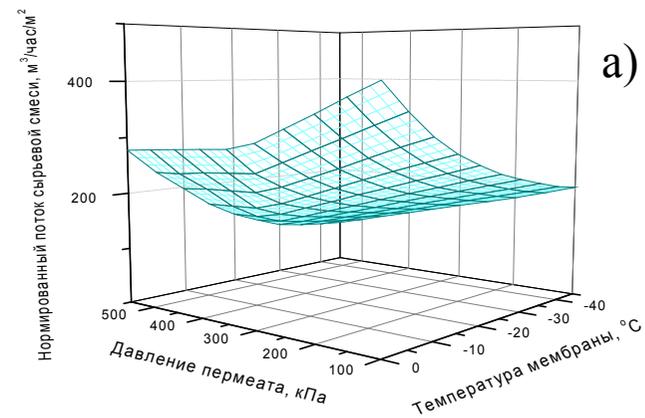
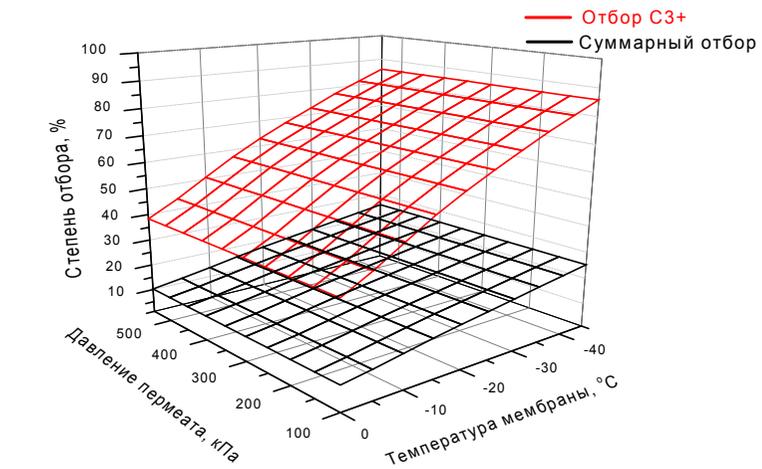


Рис. 4.19. Зависимости степени извлечения углеводородов C3+, суммарной степени извлечения и нормированного максимального потока осушаемого газа от температуры мембраны и давления со стороны пермеата: а) мембрана с диаметром пор 20 нм, б) мембрана с диаметром пор 120 нм

4.8. Разделение газовых смесей в режиме капиллярной конденсации

4.8.1. Разделение газовых смесей, имитирующих по составу попутный нефтяной газ, в режиме капиллярной конденсации

Тестирование возможности очистки попутных нефтяных газов в режиме капиллярной конденсации было проведено с использованием мембраны анодного оксида алюминия со средним диаметром пор 43 нм. При этом, чтобы основным механизмом переноса газа оставалась капиллярная конденсация, осуществлялось незначительное (до -45°C) охлаждение подмембранного пространства. Эксперименты проводили с использованием специально сконструированного мембранного модуля с охлаждаемым держателем мембраны и отсеком пермеата. Данный подход позволяет избежать энергозатрат на глубокое охлаждение всего объема газа, полностью охлаждая лишь объем пермеата (~ 20% объема от входящего потока). Принцип разделения смесей углеводородов с использованием эффекта капиллярной конденсации в порах мезопористых мембран схематично изображен на рисунке 4.19. Параметры процесса мембранного фракционирования представлены в таблице 4.5. Согласно полученным результатам, степень отбора фракции C_{3+} довольно высока и достигает уровня 78,1%. При этом, степень отбора фракции C_1+C_2 составляет всего 3,76% при общей степени извлечения газа равной 22,0%. Полученный результат свидетельствует об эффективности режима капиллярной конденсации для газоразделения.

Согласно полученным хроматограммам, ретентат оказывается существенно обогащен по легким компонентам смеси (рис. 4.21). Напротив, фаза пермеата существенно обогащается по тяжелым углеводородам, что подтверждает их перенос через мембрану по

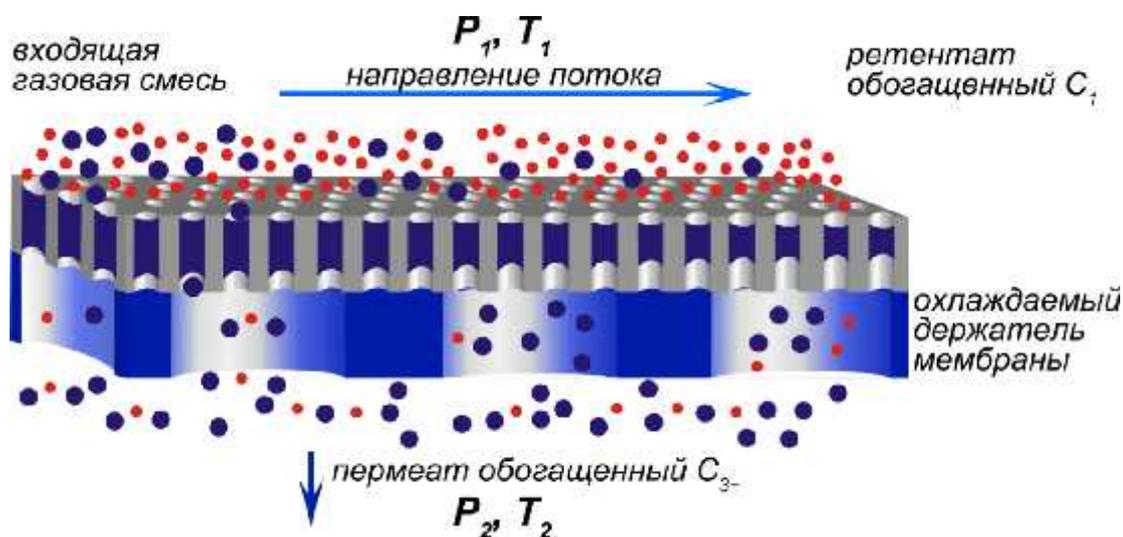


Рис. 4.20. Схема разделения углеводородов на мембране анодного оксида алюминия в режиме капиллярной конденсации

Таблица 4.6. Параметры процесса фракционирования

Параметр	Значение
Температура сырьевой смеси, T_1 , °C	50
Температура держателя мембраны и пермеата, T_2 , °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

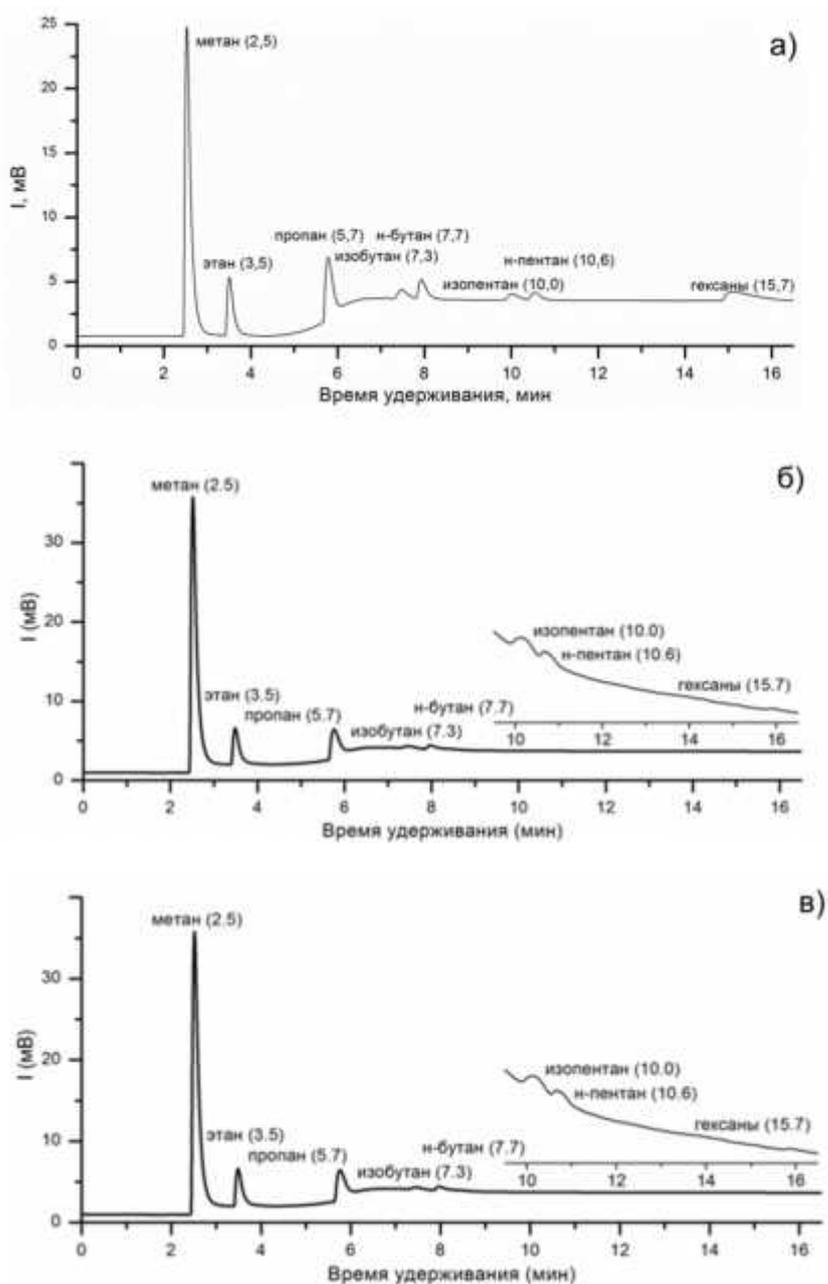


Рис. 4.21. Хроматограммы (а) исходной смеси; (б) ретентата и (в) пермеата, полученные при разделении смеси углеводородов на мембране анодного оксида алюминия.

механизму капиллярной конденсации, при этом поры мембраны для проникновения легких компонентов блокируются. Соотношение концентраций компонентов в пермеате и сырьевой смеси может быть использовано для расчета эффективных факторов разделения углеводородов. Высокие значения факторов разделения тяжелых углеводородов относительно метана являются дополнительным доказательством блокировки пор (табл. 4.7). Значение точки росы ретентата по углеводородам, рассчитанное с использованием модели Peng Robinson [103], составляет -46°C , экспериментально измеренное значение – менее -40°C , что существенно превышает требования СТО Газпром 089-2010.

Таблица 4.7. Составы исходной газовой смеси, ретентата, пермеата, и факторы разделения различных углеводородов на мембранах в режиме капиллярной конденсации.

	Компонентный состав								Точка росы
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	C_6H_{14}	
Исходная смесь	67,5	7,3	10,3	2,6	5,4	1,4	1,6	3,9	36,2
Мембрана ААО									
Ретентат	85,07	7,91	5,75	0,46	0,74	0,05	0,02	0,004	-46
Пермеат	7,97	4,7	25,86	10,21	21,06	6,2	6,29	17,71	
Фактор разделения C_n/C_1	-	1,16	2,26	7,2	9,2	34,8	99,3	>1000	

4.8.2. Разделение газовых смесей, имитирующих по составу влажный попутный нефтяной газ, при разных температурах конденсора

Следует отметить, что реальный попутный нефтяной газ содержит в своем составе пары воды. В этом случае, при температуре конденсора ниже 0°C может происходить блокировка каналов мембраны льдом, осаждающимся из газовой фазы, что может приводить к остановке отбора тяжелых углеводородов. Поэтому было проведено исследование влияния паров воды на процесс газоразделения. Эксперименты по очистке газовой смеси, имитирующей по составу влажный попутный нефтяной газ, проводились с газовой смесью состава: 56,35 % CH_4 , 7,59 % CO_2 , 6,71 % C_2H_6 , 9,92 % C_3H_8 , 2,55 % $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 6,12 % $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 1,86 % $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, 2,03 % $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, 6,37 % C_6H_{14} и 0,5 % H_2O (объемные проценты)..

Предварительное тестирование мембран анодного оксида алюминия для подготовки газовой смеси, содержащей пары воды, показало, что при температуре конденсора ниже 0°C через непродолжительное время происходит остановка отбора тяжелых углеводородов, по-видимому, связанная с образованием льда в объеме пор.

Чтобы избежать этого, была проведена модификация мембраны с использованием гидрофобизирующего агента – диметилметоксиоктадецилсилана ($C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2CH_3O$). Механизм процесса гидрофобизации заключается в химической прививке молекул реагента за счет реакции метокси-групп CH_3-O- с гидроксильными группами на поверхности оксида алюминия. Гидрофобизация мембраны подавляет процесс образования льда на ее поверхности, в результате чего транспорт паров воды через мембрану осуществляется в виде газовой фазы (рис. 4.22). Эффективность использования октадецилсилана для гидрофобизации была подтверждена измерением контактного угла смачивания поверхности мембраны водой – контактный угол после модификации мембраны увеличивается от 38° до 106° .

Также, была проведена аттестация модифицированных мембран методом ИК и КР-спектроскопии (рис. 4.22). При этом, в ИК-спектре модифицированной мембраны наблюдаются симметричные и асимметричные валентные колебания характерные для функциональных групп $-CH_2-$ и CH_3- : $\nu_a(CH_3) = 2961\text{ см}^{-1}$, $\nu_a(CH_2) = 2920\text{ см}^{-1}$, $\nu_a(CH_3) = 2880\text{ см}^{-1}$, $\nu_a(CH_2) = 2850\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии на стенках пор иммобилизованных молекул алкилсилана. КР-спектроскопия дает информацию о химическом составе поверхности мембраны. Присутствие колебаний C-H и C-C-связей в

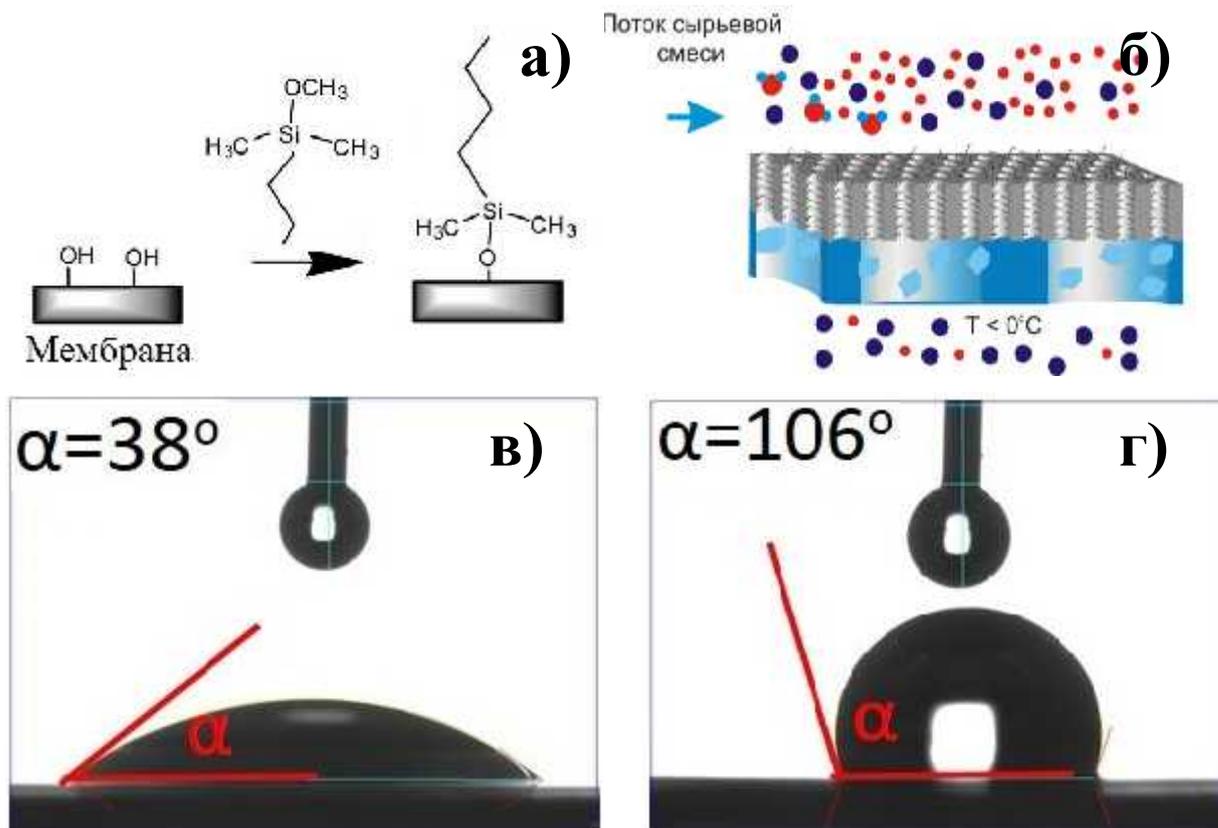


Рис. 4.22. а) Схема процесса гидрофобизации мембраны АОА, б) принцип разделения на модифицированной мембране, в) контактные углы смачивания поверхности исходной и модифицированной мембран

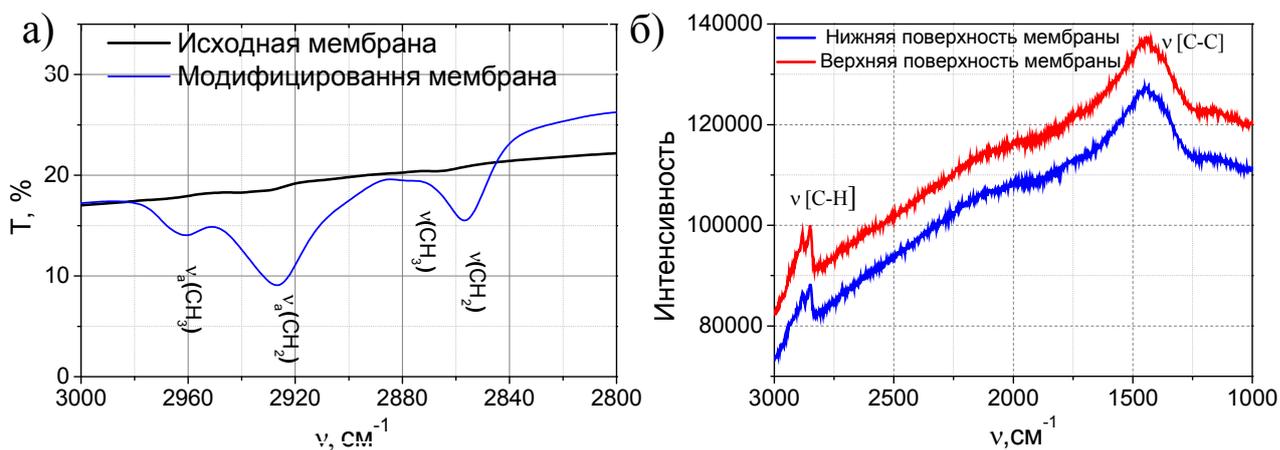


Рис.4.24. а) ИК-спектры; б) КР-спектры модифицированной мембраны АОА

КР-спектрах образцов доказывает модификацию как верхней, так и нижней поверхности мембраны. Таким образом, данные спектроскопического анализа свидетельствуют о том, что иммобилизация алкилсилана происходит как на стенках пор, так и на поверхности мембраны.

Сравнение газопроницаемости исходной мембраны и мембраны после химической модификации было проведено по постоянным газам (He, CH₄, Ar), и по конденсирующему компоненту (n-C₄H₁₀) при давлении 1 атм (рис.4.23.). Согласно полученным данным, проницаемость по постоянным газам уменьшилась в 4.5-4.6 раза (для гелия проницаемость уменьшается с 62 м³/(м²·атм·час) до 13.5 м³/(м²·атм·час)). В то же время для н-бутана проницаемость уменьшилась в 1.8 раза – с 13.5 м³/(м²·атм·час) до 7.4 м³/(м²·атм·час), что приводит к значительному возрастанию селективности мембраны по отношению к конденсирующему газу, так идеальный фактор разделения α для пары н-бутан/аргон для исходной мембраны составляет 0.8, а для модифицированной мембраны он равен 1.9. Увеличение селективности по отношению к конденсирующему компоненту (н-бутану) может быть связано со значительным увеличением вклада поверхностного потока бутана вдоль стенок пор, модифицированных молекулами алкилсилана.

Для определения эффективности удаления воды и углеводородов были проведены эксперименты с использованием модифицированных мембран при различной температуре конденсатора, которая задавалась путем регулирования температуры хладагента. Параметры экспериментов представлены в

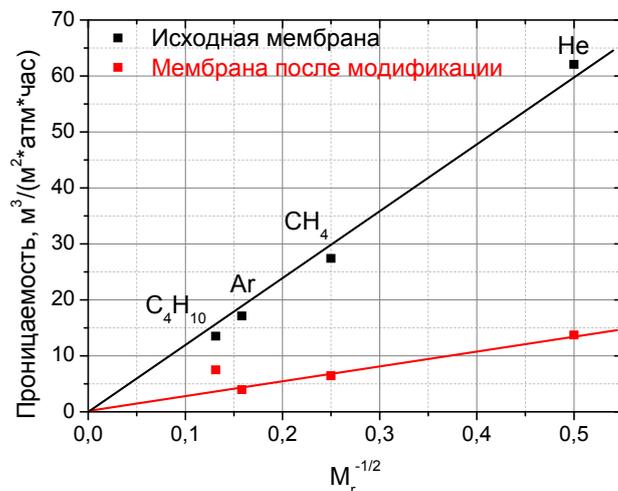


Рис. 4.23. Проницаемость исходной и модифицированной мембран

таблице 4.8. Измерения проводили в температурном диапазоне от -45°C до 0°C . Для подготовки газа были использованы асимметричные микропористые мембраны оксида алюминия, обладающие иерархической структурой пор, полученные методом анодирования при последовательным уменьшении напряжения от 120 до 40 и 10В, модифицированные деметилметоксиоктадецилсиланом. Диаметр пор крупнопористого слоя составлял 100 ± 10 нм (толщина ~ 90 мкм), переходного слоя – 35 нм (5 мкм), и мезопористого слоя <10 нм (1 мкм).

Таблица 4.8. Параметры экспериментов при мембранном фракционировании тестовой смеси, содержащей пары воды.

Температура конденсора, $^{\circ}\text{C}$	-45	-33,8	-23,9	-18,7	-13,0	0
Поток сырьевой смеси, $\text{нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$	317,79	295,95	299,73	286,07	283,17	260,85
Поток ретентата, $\text{нм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$	220,51	229,3	220,51	219,75	220,32	220,51
Давление сырьевой смеси/ретентата, бар	6,67	6,27	6,3	6,19	6,07	6,08
Перепад давления на мембране, бар	1,4	1,15	1,24	1,34	1,72	1,74

Согласно анализу компонентного состава смеси, ретентат существенно обогащается по легким компонентам, в то время как пермеат обогащается тяжелыми углеводородами, что объясняется их переносом через мембрану в конденсированном виде с блокировкой пор для транспорта легких компонентов (табл. 4.9). В ходе проведения экспериментов было обнаружено, что состав ретентата существенно зависит от температуры фракционирования углеводородов. Зависимости температуры точки росы ретентата по углеводородам ($\text{ТТР}_{\text{ув}}$) и по воде ($\text{ТТР}_{\text{H}_2\text{O}}$) от температуры конденсора приведены на рис. 4.24. Также на рис. 4.25 приведены зависимости степеней отбора различных компонентов от температуры конденсора. Согласно данным зависимостям, при увеличении температуры конденсора от -45 до 0°C , происходит увеличение температуры точки росы ретентата, что вызвано снижением степени отбора углеводородов C_3+ с 81 до 21%. Точка росы ретентата по углеводородам оказывается, в среднем, на $5,9^{\circ}\text{C}$ выше, чем температура конденсора. Кроме того, при низких температурах конденсора $\text{ТТР}_{\text{H}_2\text{O}}$ оказывается несколько выше, чем $\text{ТТР}_{\text{ув}}$, однако увеличение температуры конденсора до 0°C изменяет это соотношение, что, по-видимому, связано с возможной конденсацией воды в каналах мембраны, сопровождающейся уменьшением проницаемости мембраны для углеводородов, что приводит к снижению суммарного отбора до 13%. Следует также отметить, что степень отбора легких углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_2$ практически не зависит от температуры конденсора, что дополнительно подтверждает блокировку пор мембраны

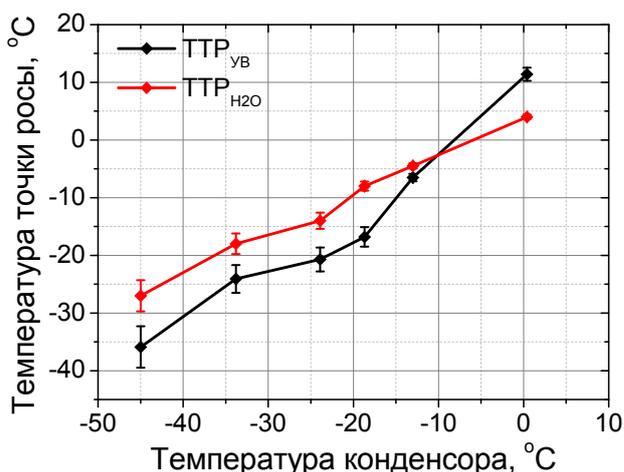


Рис. 4.26. Зависимость температуры точки росы по воде и углеводородам от температуры конденсера

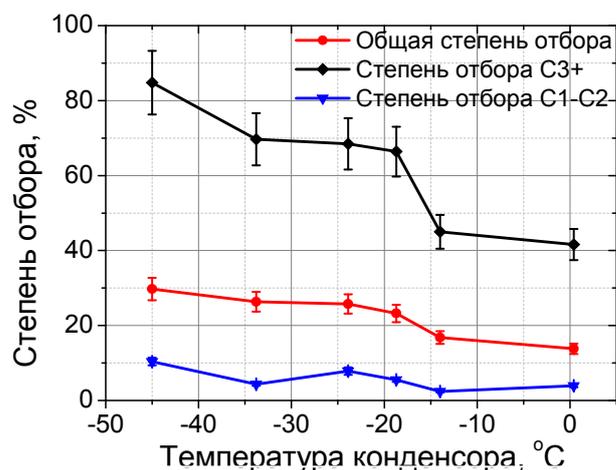


Рис.4.26. Зависимость степени отбора углеводородов от температуры конденсатора.

конденсатом, препятствующим транспорту легких компонентов. Минимальных значений температуры точки росы ретентата по углеводородам (TTP_{ув}) и по воде (TTP_{H2O}) удается достичь при температуре конденсатора -45 °C. Согласно требованиям СТО Газпром 098-2010, для районов с умеренным климатом TTP_{H2O} природного газа должна быть не выше -10,0 °C (при давлении 3,92 МПа). Для этих же условий, температура точки росы по углеводородам должна составлять не выше -2,0 °C (при давлении 2,5-7,5 МПа) [104]. Таким образом для Для транспортировки газа температура точки росы по воде должна быть ниже минимальной температуры окружающей среды и требуемая глубина осушки может варьироваться. С учетом этого, предложенная технология позволяет получать ретентат с различными значениями температуры точки росы путем изменения температуры конденсатора.

Таблица 4.9. Составы исходной газовой смеси и ретентатов, полученных при разной температуре фракционирования

T _{конденсатора} , °C	Компонентный состав								Точка росы	
	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Бутаны	Пентаны	C ₆ H ₁₄	H ₂ O	TTP _{ув}	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	63,72	6,63	8,28	9,29	9,29	1,75	0,9	0,13	11,4	4

Таким образом, степень удаления тяжелых углеводородов и паров воды на мезопористых мембранах анодного оксида алюминия зависит от температуры охлаждения мембраны, что позволяет подбирать оптимальные условия фракционирования в

зависимости от состава исходной газовой смеси, так как температура конденсора определяет энергозатраты на проведение процесса. Предложенный способ подготовки попутного нефтяного газа демонстрирует низкую степень отбора легких компонентов, что повышает экономическую эффективность технологии. Данный способ является перспективным для использования как на промысловых объектах, так и на газоперерабатывающих производствах, и, благодаря высокой производительности мембран (более $300 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$), а также возможности работы при низких давлениях, позволяет снизить капитальные затраты на производство установок подготовки газа с мембранными модулями.

4.9 Технико-экономическое обоснование подготовки попутного газа с использованием разделения углеводородов в режиме капиллярной конденсации

Следует отметить, что адекватное сравнение технологий подготовки газа оказывается возможным лишь в привязке к конкретным параметрам газового потока: давлениям, составу, и технологическим требованиям к качеству подготовленного газа. Стандартными требованиями к параметрам подготовленного газа в пределах РФ являются требования СТО Газпром 089-2010. Для умеренных макроклиматических регионов эти параметры составляют:

- температура точки росы по воде не более -10°C
- температура точки росы по углеводородам не более -2°C
- массовая концентрация сероводорода не более $0,007 \text{ г/м}^3$
- массовая концентрация меркаптановой серы не более $0,016 \text{ г/м}^3$
- молярная доля диоксида углерода не более $2,5\%$

Данные параметры были использованы в качестве целевых при дальнейших расчетах экономической эффективности различных методов. Для проведения ТЭО было использовано 2 состава ПНГ:

- Состав “слабозагрязненного” газа: $82,7\% \text{ CH}_4$, $5,4\% \text{ C}_2\text{H}_6$, $4,7\% \text{ C}_3\text{H}_8$, $0,75\% \text{ i-C}_4\text{H}_{10}$, $2,0\% \text{ n-C}_4\text{H}_{10}$, $0,9\% \text{ i-C}_5\text{H}_{12}$ и $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$, $0,36\% \text{ C}_6\text{H}_{14}$, $0,5\% \text{ об. H}_2\text{O}$
- Состав “жирного” газа: $67\% \text{ CH}_4$, $7,1\% \text{ C}_2\text{H}_6$, $10,1\% \text{ C}_3\text{H}_8$, $2,6\% \text{ i-C}_4\text{H}_{10}$, $5,2\% \text{ n-C}_4\text{H}_{10}$, $1,4\% \text{ i-C}_5\text{H}_{12}$, $1,4\% \text{ n-C}_5\text{H}_{12}$, $3,9\% \text{ C}_6\text{H}_{14}$, $0,5\% \text{ об. H}_2\text{O}$

Моделирование проводили для входного давления процесса $6 - 7 \text{ атм}$ и температуры сырьевой смеси 30 C . Выбор основных конкурентных технологий определялся целесообразностью использования технологии для подготовки газа в реальных условиях с

производительностью 6 млн. $\text{нм}^3/\text{год}$. В качестве основных конкурентных технологий были рассмотрены следующие варианты:

- вариант отказа от подготовки ПНГ
- вариант использования традиционной технологии, основанной на низкотемпературной конденсации
- вариант использования мембранной подготовки газа, основанный на полуволоконных мембранах на основе полидиметилсилоксана

Для проведения технико-экономической оценки были использованы следующие экономические эффекты:

- затраты на капитальные вложения
- операционные затраты, включающие затраты на обслуживание установки и замену мембран, а также дополнительные затраты на электроэнергию
- прибыль от реализации подготовленного газа
- экономия за счет снижения платежей за выбросы загрязняющих веществ, образующихся при сжигании попутного нефтяного газа
- налог на прибыль и экономия налоговых взносов

Расчет необходимой площади мембраны для подготовки газа по предлагаемой технологии 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 5 мкм, слой пор с диаметром 10 нм – толщина 1-3 мкм), полученной при ступенчатом уменьшении напряжения анодирования (ААО_120_40_10нм). Полученные значения были использованы для оценки капитальных вложений, необходимых для разработки и конструирования мембранных модулей и промышленной установки на основе микропористых неорганических мембран анодного оксида алюминия для подготовки ПНГ.

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 проводили исходя из необходимости проведения технического обслуживания установки с заменой мембран в модуле капиллярной конденсации 1 раз в 5 лет.

Расчет себестоимости установки капиллярной конденсации для мембранной подготовки попутного нефтяного газа производительностью 6 млн. $\text{нм}^3/\text{год}$ представлен в таблице 4.10.

Таблица 4.10. Расчет себестоимости блока капиллярной конденсации установки мембранной подготовки попутного нефтяного газа производительностью 6 млн. нм³/год

Мембрана				
Алюминий осч	м ²	3,6	160 000	576 000
Хим. реактивы используемые в процессе	м ²	3,6	16 900	60 840
Электроэнергия	кВт/м ²	3,6	564	2 030
Мембрана предконденсера	м ²	260	3 000	780 000
Мембранный модуль				
Корпус	шт.	4	100 000	400 000
Мембранный модуль нерж.	шт.	4	2 420 000	9 680 000
Трубопроводная арматура, датчики температуры, давления, уровня	компл.	4	654 000	2 616 000
Модуль предконденсора	шт.	2	300 000	600 000
Датчики тепрературы, давления, уровня	компл.	1	208 300	208 300
Прокладки	компл.	6	10 000	60 000
Система теплообмена				
Теплообменники пластинчатые электросварные	шт.	4	247 000	988 000
Теплообменник воздушный	шт.	2	166 670	333 340
Тепловой цикл (на 50 кВт)				
Компрессор Copeland Evi ZBD	шт.	1	208 300	208 300
Компрессор Copeland ZFD	шт.	1	177 150	177 150
Термоизоляция	компл.	1	53 530	53 530
Датчики температуры, потока, трубопроводная арматура	компл.	1	135 400	135 400
ЭРВ с контроллером Alco Controls	шт.	2	37 500	75 000
Система поддержания давления и отвода конденсата				
Магистральные датчики давления, потока	компл.	1	240 000	240 000
Клапаны, регулирующая аппаратура	компл.	1	541 600	541 600
Система управления				
Логический контроллеры Alco/OVEN; твердотельные реле, компоненты электробезопасности	компл.	1	408 000	408 000
ИТОГО по компонентам				18 143 490
Системы обеспечения безопасности, блок-бокс (50%)				9 071 745
Работы по сборке и запуску (50%)				9 071 745
Себестоимость, млн руб				36,29
ПИР (проектно-изыскательские работы) – 10% от себестоимости				3,63
СМР (строительно-монтажные работы) – 10% от себестоимости				3,63
ПНР (пуско-наладочные работы) – 10% от себестоимости				3,63
ОБЩИЙ ИТОГ, млн руб				47,17

Для оценки общего энергопотребления установки был произведен расчет тепловой мощности, необходимой для захлаживания мембраны. Расчет вели из предположения, что ретентат, проходя через установку подготовки, охлаждается на половину разницы температур между температурой исходной сырьевой смеси (6°С) и температурой мембраны (-45°С), жидкий пермеат охлаждается до температуры конденсера, кроме того,

претерпевает фазовый переход. Коэффициент эффективности переноса тепла холодильной машиной был определен в программном пакете Copeland от производителя холодильного оборудования Emerson Climate Technologies и составлял 3,16 и 2,07, для циклов предконденсора и конденсора соответственно.

Для оценки стоимости капитальных вложений и операционных затрат на подготовку газа с использованием традиционных методов была проведена оценка стоимости блока НТК заданной производительности с использованием пересчета стоимости установок наиболее близкой производительности, взятых из открытых источников. Усредненные значения стоимости капитальных вложений (операционных затрат) блока низкотемпературной конденсации составили 55,81 млн. руб. (0,68 млн. руб./год) Кроме того, дополнительные расходы на электроэнергию и функционирование блока составили 2,36 млн. руб./год. Данные значения были использованы для расчета экономического эффекта технологии (табл. 4.11-4.12)

Следует отметить, что наибольший вклад в стоимость установок на основе полидиметилсилоксановых мембран вносит мембранный картридж на основе полуволоконных мембран, материал для синтеза которых импортируется из зарубежа и рассчитывается в долларовом эквиваленте. Стоимость комплекта из 8 мембранных картриджей используемых в установки составляет 280 000 долл. США (35000 за картридж), что по обменному валютному курсу 65 RUR/USD, составляет 18,2 млн руб.

Эксплуатационные затраты, использованные в расчете включали замену технологических жидкостей, замену мембран, а также расходы электроэнергии. Для оценки значений капитальных вложений и эксплуатационных затрат традиционной технологии и мембранной технологии с использованием полимерных мембран ПДМС были использованы расчеты, приведенные в открытых источниках.

Оценку экономического эффекта в сценарии с отказом от подготовки газа проводили с учетом частичного использования ПНГ для собственных нужд. Ставка дисконтирования использованная в расчете составляла 20%. Был проведен расчет как для подготовки слабозагрязненного газа (таблица 4.11), так и жирного газа (таблица 4.12), подготовка которого к трубопроводному транспорту предполагает утилизацию большого количества тяжелых углеводородов.

Согласно проведенным расчетам, технология капиллярной конденсации демонстрирует положительный экономический эффект в использованных сценарных условиях для состава слабозагрязненного газа и минимальный отрицательный эффект для состава жирного газа. Во многом данный эффект обуславливается высокой выручкой за сдачу подготовленного газа в ГТС и снижением платежей за выбросы загрязняющих

Таблица 4.11. Сравнение экономической эффективности применения различных методов подготовки ПНГ производительностью ~6 млн. нм³/год для ПНГ состава: 82,7% CH₄, 5,4% C₂H₆, 4,7% C₃H₈, 0,75% i-C₄H₁₀, 2,0% n-C₄H₁₀, 0,9% i-C₅H₁₂ и n-C₅H₁₂, 0,36% C₆H₁₄, 0,5 % об. H₂O

Наименование показателя	Ед. изм.	Технология капиллярной конденсации	Отказ от подготовки газа	Мембранная установка на основе 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 утилизации, благодаря использованию технологии	%	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>	18		55	
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
Внутренняя 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

веществ. При этом все рассмотренные альтернативы технологии проигрывают по экономическим показателям технологии капиллярной конденсации. Следует отметить, что рассматриваемый сценарий не включает очистку по кислым компонентам (H₂S и CO₂) и подходит для оценки экономической эффективности только для составов газа, удовлетворяющих требованиям по содержанию кислых компонентов.

Таким образом, технико-экономическая оценка эффективности подготовки попутного нефтяного газа с использованием капиллярной конденсации на асимметричных мезопористых керамических мембранах анодного оксида алюминия показала

Таблица 4.12. Сравнение экономической эффективности применения различных методов подготовки ПНГ производительностью ~6 млн. нм³/год для ПНГ состава: 67% CH₄, 7,1% C₂H₆, 10,1% C₃H₈, 2,6% i-C₄H₁₀, 5,2% n-C₄H₁₀, 1,4% i-C₅H₁₂, 1,4% n-C₅H₁₂, 3,9% C₆H₁₄, 0,5 % об. H₂O

Наименование показателя	Ед. изм.	Технология капиллярной конденсации	Отказ от подготовки газа	Мембранная установка на основе 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	94	48	84	94
Уровень утилизации, благодаря использованию технологии	%	78%	40%	70%	78%
Структура денежного потока					
Выручка	млн. руб.	338	173	304	338
Эксплуатационные затраты	млн. руб.	40	0	65	53
<i>в т.ч. замена мембран</i>	<i>млн. руб.</i>	18		55	
Платежи за сжигание ПНГ	млн. руб.	155	502	228	155
Налог на имущество	млн. руб.	3	0	3	5
Налог на прибыль ("+" - доп.налог; "-" - экономия)	млн. руб.	18	-66	-8	8
Капитальные вложения, без НДС	млн. руб.	47	0	48	82
FCF	млн. руб.	74	-263	-33	34
Показатели эффективности					
NPV (20%)	млн. руб.	-6	-64	-29	-36
Показатели эффективности дополнительных инвестиций					
NPV (20%)	млн. руб.	58		36	28
Внутренняя норма доходности, IRR	%	80%		53%	32%
Индекс доходности, DPI	коэф.	2,473		1,882	1,406
Срок окупаемости, DPP	лет	2,6		3,5	6,2

существенный экономический эффект применения технологии ввиду снижения капитальных и эксплуатационных затрат на очистку газа за счет увеличения проницаемости мембраны и увеличения свободного денежного потока за счет сдачи дополнительных объемов подготовленного газа в ГТС и снижения штрафов за сжигание газа, пропорциональных уменьшению степени отбора полезных компонентов (CH₄, C₂H₆).

5. Выводы

- Предложена методика формирования мембран анодного оксида алюминия в режиме «жесткого» анодирования, основанная на создании защитного барьерного слоя предоξειлением 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. Предоξειление алюминия также позволяет увеличить проницаемость мембран на 15-25% по сравнению с мембранами, полученными прямым окислением в условиях «жесткого» анодирования.
- 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 происходит ветвление пор с формированием микропористых слоев. Предложен способ гидрофобизации внутренней поверхности пор мембраны алкилсиланами, позволяющий увеличить угол смачивания более 106° и предотвратить конденсацию гидрофильных компонентов газа в ходе низкотемпературных экспериментов.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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 C_3+ из смеси газов состава 66.7% CH_4 , 6.8% C_2H_6 , 10.3% C_3H_8 , 5.4% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 2.5% $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 1.3% $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, 1.6% $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, 3.7% C_6H_{14} , 1.5% N_2 , 0.5% H_2O при захолаживании мембраны до -45°C . При этом суммарная степень отбора газа составляла 25,2%, а селективность разделения $\alpha_{\text{экс}}(i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4) = 92,5$. 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.
- 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 (CH_4 , C_2H_6).

Список литературы

1. Ebrahimi M, Willershausen D, Ashaghi KS, Engel L, Placido L, Mund 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, Kölsch P, Schäfer R. Zeolite membranes – state of their development and perspective. *Microporous and Mesoporous Materials* // 2000; V.**38** N.**1**: P. 3–24.
3. Uchytíl 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. Uchytíl 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.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. Peng Lee K, 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**: P. 335601.
9. Petukhov D.I, Napolskii K.S, Berekchiyan M., 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 and 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. 85707.
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. Hsieh H.P, Liu P.T, Dillman TR. Microporous Ceramic Membranes. *Polym J* // 1991; V.**23** N.**5**: P.407–415.
13. Gelb L.D, Gubbins K.E. Pore Size Distributions in Porous Glasses: A Computer Simulation Study. *Langmuir* // 1999; V.**15** N.**2**: P. 305–308.

14. Pasquier V, Levitz P, Delville A. ¹²⁹Xe NMR as a Probe of Gas Diffusion and Relaxation in Disordered Porous Media : An Application to Vycor. 1996; V.3654 N.95: P. 10249–10256.
15. Boher C, Martin I, Lorente S, Frizon F. Experimental investigation of gas diffusion through monomodal materials. Application to geopolymers and Vycor® glasses. *Microporous and Mesoporous Materials* // 2014; V.184: P. 28–36.
16. Kim M-H, Glinka CJ. Ultra small angle neutron scattering study of the nanometer to micrometer structure of porous Vycor. *Microporous and Mesoporous Materials* // 2006; V.91 N.1–3: P.305–311.
17. Hood PH, Nordberg M. Treated borosilicate glass. Patent US 106744, 1938;
18. Inayat A, Reinhardt B, Uhlig H, Einicke W-D, Enke D. Silica monoliths with hierarchical porosity obtained from porous glasses. *Chemical Society Reviews* // 2013; V.42 N.9: P. 3753–3764.
19. Venna S.R, Carreon M.A. Amino-Functionalized SAPO-34 Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separation. *Langmuir* // 2011; V.27 N.6: P. 2888–2894.
20. Lee K-H, Hwang S-T. The transport of condensible vapors through a microporous vycor glass membrane. *Journal of Colloid and Interface Science* // 1986; V.110 N.2: P.544–555.
21. Keizer K, Uhlhorn RJR, Vuren RJ van, Burggraaf AJ. Gas separation mechanisms in microporous modified γ -Al₂O₃ membranes. *Journal of Membrane Science* // 1988; V.39 N.3: P. 285–300.
22. Choi J-G, Do DD, Do HD. Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* // 2001; V.40 N.19: P. 4005–4031.
23. Singh RP, Way JD, McCarley KC. Development of a Model Surface Flow Membrane by Modification of Porous Vycor Glass with a Fluorosilane. *Industrial & Engineering Chemistry Research* // 2004; V.43 N.12: P.3033–3040.
24. Breck DV. *Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use*. John Wiley and Sons; 1974-pp.782.
25. Szostak R. *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*. Springer Netherlands; 1998-pp. 524.
26. Kalipcilar H, Gade S.K, Noble RD, Falconer JL. Synthesis and separation properties of B-ZSM-5 zeolite membranes on monolith supports. *Journal of Membrane Science* // 2002; V.210 N.1: P. 113–127.
27. Kalipcilar H, Falconer J.L, Noble R.D. Preparation of B-ZSM-5 membranes on a monolith support. *Journal of Membrane Science* // 2001; V.194 N.1: P.141–144.

28. Vroon Z.E., Keizer K., Burggraaf A.J, Verweij H. Preparation and characterization of thin zeolite MFI membranes on porous supports. *Journal of Membrane Science* // 1998; V.144 N.1–2: P.65–76.
29. Bakker W.W, Zheng G, Kapteijn F, Makkee M, Moulijn JA, Geus ER, et al. Single and Multi-Component Transport through Metal-Supported MFI Zeolite Membranes BT - Precision Process Technology: Perspectives for Pollution Prevention. In: Weijnen MPC, Drinkenburg AAH (eds).Dordrecht: Springer Netherlands; 1993. pp. 425–436.
30. Barrer R.M. Porous crystal membranes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* // 1990; V.86 N.7: P.1123–1130.
31. Choudhary V.R, Akolekar D.B. Shuttlecock-shuttlebox model for shape selectivity of medium-pore zeolites in sorption and diffusion. *Journal of Catalysis* // 1989; V.117 N.2: P.542–548.
32. Tsikoyiannis J.G, Haag W.O. Synthesis and characterization of a pure zeolitic membrane. *Zeolites* // 1992; V.12 N.2: P.126–130.
33. Burggraaf A.J, Vroon Z.E., Keizer K, Verweij H. Permeation of single gases in thin zeolite MFI membranes. *Journal of Membrane Science* // 1998; V.144 N.1–2: P.77–86.
34. Kapteijn F, Bakker W.W, Zheng G, Poppe J, Moulijn J.A. Permeation and separation of light hydrocarbons through a silicalite-1 membrane. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* // 1995; V.57 N.2: P.145–153.
35. Kapteijn F, Bakker W.W, van de Graaf J, Zheng G, Poppe J, Moulijn JA. Permeation and separation behaviour of a silicalite-1 membrane. *Catalysis Today* // 1995; V.25 N.3–4: P.213–218.
36. Kusakabe K, Kuroda T, Murata A, Morooka S. Formation of a Y-Type Zeolite Membrane on a Porous α -Alumina Tube for Gas Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* // 1997; V.36 N.3: P.649–655.
37. Geus ER, van Bekkum H, Bakker WJW, Moulijn JA. High-temperature stainless steel supported zeolite (MFI) membranes: Preparation, module construction, and permeation experiments. *Microporous Materials* // 1993; V.1 N.2: 131–147.
38. Richards R.E, Rees L.C. Sorption and packing of n-alkane molecules in ZSM-5. *Langmuir* // 1987; V.3 N.3: P.335–340.
39. Vroon Z.P., Keizer K, Gilde M.J, Verweij H, Burggraaf A.J. Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membranes. *Journal of Membrane Science* // 1996; V.113 N.2: P.293–300.
40. Krishna R, van den Broeke LJP. The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering*

- Journal // 1995; V.57 N.2: P. 155–162.
41. Wohlrab S, Meyer T, Stöhr M, Hecker C, Lubenau U, Oßmann A. On the performance of customized MFI membranes for the separation of n-butane from methane. *Journal of Membrane Science* // 2011; V.369 N.1–2: P. 96–104.
 42. Bastani D, Esmaeili N, Asadollahi M. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* // 2013; V.19 N.2: P.375–393.
 43. Birgül Tantekin-Ersolmaz Ş, Şenorkyan L, Kalaonra N, Tatlier M, Erdem-Şenatalar A. n-Pentane/i-pentane separation by using zeolite–PDMS mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science* // 2001; V.189 N.1: P.59–67.
 44. Verweij H. Ceramic membranes: Morphology and transport. *Journal of Materials Science* // 2003; V.38 N.23: P.4677–4695.
 45. Uhlhorn RJR, Burggraaf AJ. Gas Separations with Inorganic Membranes BT - Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications. In: Bhave RR (ed). Dordrecht: Springer Netherlands; 1991. pp. 155–176.
 46. Van Gestel T, Buchkremer HP. Processing of Nanoporous and Dense Thin Film Ceramic Membranes. In: *The Nano-Micro Interface*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2015. pp. 431–458.
 47. de Lange RSA, Hekkink JHA, Keizer K, Burggraaf AJ. Permeation and separation studies on microporous sol-gel modified ceramic membranes. *Microporous Materials* // 1995; V.4 N.2–3: P. 169–186.
 48. de Lange RSA, Hekkink JHA, Keizer K, Burggraaf AJ. Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sol-gel modification techniques. *Journal of Membrane Science* // 1995; V.99 N.1: P.57–75.
 49. de Lange R., Keizer K, Burggraaf A.J. Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* // 1995; V.104 N.1–2: P.81–100.
 50. Xomeritakis G, Naik S, Braunbarth C.M, Cornelius C.J, Pardey R, Brinker C.J. Organic-templated silica membranes: I. Gas and vapor transport properties. *Journal of Membrane Science* // 2003; V.215 N.1–2: P.225–233.
 51. Raman N.K, Brinker C.J. Organic “template” approach to molecular sieving silica membranes. *Journal of Membrane Science* // 1995; V.105 N.3: P.273–279.
 52. Pan M, Cooper C, Lin YS, Meng GY. CVD modification and vapor/gas separation properties of nanoporous alumina membranes. *Journal of Membrane Science* // 1999; V.158 N.1–2: P.235–241.

53. Uhlmann D., Liu S, Ladewig B.P., Diniz da Costa JC. Cobalt-doped silica membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science* // 2009; V.**326** N.2: P.316–321.
54. Lin Y.F, Chang J.M, Ye Q, Tung K.L. Hydrophobic fluorocarbon-modified silica aerogel tubular membranes with excellent CO₂ recovery ability in membrane contactors. *Applied Energy* // 2015; V.**154**: P. 21–25.
55. Messaoud S.B, Takagaki A, Sugawara T, Kikuchi R, Oyama S.T. Alkylamine–silica hybrid membranes for carbon dioxide/methane separation. *Journal of Membrane Science* // 2015; V.**477**: P. 161–171.
56. McCarley K.C, Way J.D. Development of a model surface flow membrane by modification of porous γ -alumina with octadecyltrichlorosilane. *Separation and Purification Technology* // 2001; V.**25** N.1–3: P.195–210.
57. Takahashi T, Tanimoto R, Isobe T, Matsushita S, Nakajima A. Surface modification of porous alumina filters for CO₂ separation using silane coupling agents. *Journal of Membrane Science* // 2016; V.**497**: P. 216–220.
58. Miller J.R, Koros WJ. The Formation of Chemically Modified γ -Alumina Microporous Membranes. *Separation Science and Technology* // 1990; V.**25** N.13–15: P.1257–1280.
59. Leger C, Lira H., Paterson R. Preparation and properties of surface modified ceramic membranes. Part II. Gas and liquid permeabilities of 5 nm alumina membranes modified by a monolayer of bound polydimethylsiloxane (PDMS) silicone oil. *Journal of Membrane Science* // 1996; V.**120** N.1: P.135–146.
60. Hassan M.H, Douglas Way J, Thoen P.M, Dillon AC. Single component and mixed gas transport in a silica hollow fiber membrane. *Journal of Membrane Science* // 1995; V.**104** N.1–2: P.27–42.
61. Lee M, Wang B, Li K. New designs of ceramic hollow fibres toward broadened applications. *Journal of Membrane Science* // 2016; V.**503**: P.48–58.
62. Chen Y.D, Yang R.T. Preparation of Carbon Molecular Sieve Membrane and Diffusion of Binary Mixtures in the Membrane. *Industrial & Engineering Chemistry Research* // 1994; V.**33** N.12: P.3146–3153.
63. Hayashi J, Yamamoto M, Kusakabe K, Morooka S. Simultaneous Improvement of Permeance and Permselectivity of 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride-4,4'-Oxydianiline Polyimide Membrane by Carbonization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* // 1995; V.**34** N.12: P.4364–4370.
64. Hayashi J, Mizuta H, Yamamoto M, Kusakabe K, Morooka S. Pore size control of carbonized BPDA-pp' ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon. *Journal of Membrane Science* // 1997; V.**124** N.2: P. 243–251.

65. Petersen J, Matsuda M, Haraya K. Capillary carbon molecular sieve membranes derived from Kapton for high temperature gas separation. *Journal of Membrane Science* // 1997; V.131 N.1–2: P.85–94.
66. Centeno T.A, Fuertes A.B. Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin. *Journal of Membrane Science* // 1999; V.160 N.2: P.201–211.
67. Fitzer E, Schaefer W, Yamada S. The formation of glasslike carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin. *Carbon* // 1969; V.7 N.6: P.643–648.
68. Fuertes A.B, Centeno T.A. Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes. *Journal of Membrane Science* // 1998; V.144 N.1–2: P.105–111.
69. Sedigh M.G, Xu L, Tsotsis T.T, Sahimi M. Transport and Morphological Characteristics of Polyetherimide-Based Carbon Molecular Sieve Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* // 1999; V.38 N.9: P. 3367–3380.
70. Lee W, Ji R, Gosele U, Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nat Mater* // 2006; V.5 N.9: P. 741–747.
71. Napolskii K.S, Roslyakov I.V, Eliseev A.A, Byelov D.V, Petukhov A.V, Grigoryeva N.A. The Kinetics and Mechanism of Long-Range Pore Ordering in Anodic Films on Aluminum. *The Journal of Physical Chemistry C* // 2011; V.115 N.48: P. 23726–23731.
72. Masuda H, Fukuda K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* // 1995; V.268 N.5216: P.1466-1468.
73. Lira H de Lange, Paterson R. New and modified anodic alumina membranes: Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes. *Journal of Membrane Science* // 2002; V.206 N.1–2: P. 375–387.
74. Li J., Papadopoulos C, Xu J. Nanoelectronics: Growing Y-junction carbon nanotubes. *Nature* // 1999; V.402 N.6759: P. 253–254.
75. Baker RW. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research* // 2002; V.41 N.6: P. 1393–1411.
76. Baker R.W, Lokhandwala K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research* // 2008; V.47 N.7: P. 2109–2121.
77. Baker R.W, Low BT. Gas separation membrane materials: A perspective. *Macromolecules* // 2014; V.47 N.20: P. 6999–7013.
78. Scott K.. *Handbook of industrial membranes*. 2nd ed. Oxford: Elsevier Science Publishers Ltd.; 1996.
79. George S.C, Thomas S. Transport phenomena through polymeric systems. *Progress in Polymer Science* // 2001. V.26 N.6: P.985–1017.

80. Wijmans J.G., Baker R.W.. The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science* // 1995. V.**107** N.1: P.1–21.
81. Мулдер М. *Введение в мембранную технологию*. Москва: 1999-513 с..
82. Drioli E. *Comprehensive membrane science and engineering. Basic Aspects of Membrane Science and Engineering*. London: Elsevier Science Publishers Ltd.; 2010-pp. 1570.
83. Tsujita Y. Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids. *Progress in Polymer Science* // 2003. V.**28** N.9. P.1377–1401.
84. Suzuki T, Miyauchi M, Yoshimizu H, Tsujita Y. Characterization of Microvoids in Glassy Polymers by Means of ¹²⁹Xe NMR Spectroscopy. *Polymer Journal* // 2001. V.**33** N.12. P. 934–938.
85. Yoshimizu H, Murakami T, Suzuki T, Tsujita Y. Characterization of the microvoids of a tetramethyl polycarbonate/polystyrene blend system using Xe sorption measurements and ¹²⁹Xe NMR spectroscopy. *Polymer Journal* // 2012. V.**44** N.8. P. 827–831.
86. Vieth W.R, Howell J.M, Hsieh J.H. Dual sorption theory. *Journal of Membrane Science* // 1976. V.**1**. P.177–220.
87. Vieth WR, Sladek K.J. A model for diffusion in a glassy polymer. *Journal of Colloid Science* // 1965. V.**20** N.9. P. 1014–1033.
88. Krishna R. Problems and pitfalls in the use of the fick formulation for intraparticle diffusion. *Chemical Engineering Science* // 1993. V.**48** N.5.P.845–861.
89. Gilliland ER, Baddour RF, Perkinson GP, Sladek KJ. Diffusion on Surfaces. I. Effect of Concentration on the Diffusivity of Physically Adsorbed Gases. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* // 1974. V.**13** N.2. P.95–100.
90. Sladek KJ, Gilliland ER, Baddour RF. Diffusion on Surfaces. II. Correlation of Diffusivities of Physically and Chemically Adsorbed Species. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* // 1974. V.**13** N.2: P.100–105.
91. Rhim H, Hwang S. Transport of capillary condensate. *Journal of Colloid and Interface Science* // 1975. V.**52** N.1: P. 174–181.
92. Kameyama T, Dokiya M, Fukuda K, Kotera Y. Differential Permeation of Hydrogen Sulfide through a Microporous Vycor-Type Glass Membrane in the Separation System of Hydrogen and Hydrogen Sulfide. *Separation Science and Technology* // 1979. V.**14** N.10. P. 953–957.
93. Uhlhorn R, Keizer K, Burggraaf A.J. Gas transport and separation with ceramic membranes. Part I. Multilayer diffusion and capillary condensation. *Journal of Membrane Science* // 1992. V.**66** N.2–3. P.259–269.

94. Neubauer K, Dragomirova R, Stöhr M, Mothes R, Lubenau U, Paschek D, et al. Combination of membrane separation and gas condensation for advanced natural gas conditioning. *Journal of Membrane Science* // 2014. V.453. P.100–107.
95. Ahmad F, Mukhtar H, Man Z, Dutta B.K. Predicting Separation of Lower Hydrocarbon from Natural Gas by a Nano-Porous Membrane using Capillary Condensation. *Chemical Engineering & Technology* // 2007. V.30 N.9. P.1266–1273.
96. Оценка эколого-экономического эффекта от реализации проекта Федерального закона No 454850-5 «Об использовании попутного нефтяного газа и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации.
97. Neagu M., Cursaru D.L. Technical and economic evaluations of the triethylene glycol regeneration processes in natural gas dehydration plants. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* // 2017; V.37: P.327–340.
98. Shirazian S, Ashrafizadeh S.N. LTA and ion-exchanged LTA zeolite membranes for dehydration of natural gas. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* // 2015; V.22: P. 132–137.
99. Alfyorov V., Bagirov L., Dmitriev L., Feygin V., Imayev, S., Lacey J. Supersonic nozzle efficiently separates natural gas components. *Oil and Gas* // N.5, 2005-p 5-20..
100. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Romanchuk A.Y., Kapitanova O.O, Mankevich A.S., Lebedev V.A. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium. *Journal of Materials Chemistry* // 2012. V.22 N.24. P. 11922–11926.
101. Stroock F.C. Exploring water and other liquids at negative pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter* // 2012. V.24 N.28. P. 284110.
102. Thermophysical Properties of Fluids. II. Methane, Ethane, Propane, Isobutane, and Normal Butane. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* // 1987. V.16 N.4. P.577–798.
103. Lin H. Peng-Robinson equation of state for vapor-liquid equilibrium calculations for carbon dioxide/hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilibria* // 1984. V.16 N.2. P. 151–169.
104. СТО Газпром 089-2010 Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия. Москва. 2010.

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. 3го г.о. **Ар.А.Елисееву**, асп. 1-го г.о. **А.А.Пояркову**, асп. 1-го г.о. **М.В. Берекчиану**, 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.