

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Е.С.Пяткова «Мезопористые керамические мембраны для фракционирования низкомолекулярных углеводородов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Мембранная технология является областью знания, быстро развивающейся в последние десятилетия. Одной из причин этого служит расширение базы мембранных материалов, которые могут использоваться для создания новых мембран, позволяющих решать прежде недоступные задачи и улучшать эффективность процессов разделения. В качестве примеров подобных материалов можно упомянуть полимеры новых классов, композиционные материалы, включающие полимерный и неорганический компоненты (так называемые *mixed matrix membranes*), а также новые неорганические (керамические) материалы, обнаруживающие неожиданные мембранные свойства. Именно одному из мембранных материалов такого рода, анодному оксиду алюминия (АОА) и посвящена рассматриваемая работа. Следует отметить, что интерес к АОА возник достаточно давно (еще в 1990-е годы). Однако сам этот материал применительно к мембранному газоразделению хотя и обеспечивал высокие трансмембранные потоки в сочетании с хорошей химической стабильностью, однако селективность его была низка (Кнудсеновский поток), поэтому часто рассматривалась только возможность использования АОА как суппортов для более селективных полимерных мембран.

В настоящей работе автор изучил принципиально иную возможность – использование капиллярной конденсации в порах АОА для отделения паров высших углеводородов от метана (постоянного газа), являющегося основным компонентом природных и попутных нефтяных газов. Таким образом, в данном случае используется сама керамическая мембрана, и основу процесса представляет термодинамика фазовых равновесий высших углеводородов.

Важной частью работы является отработка методики формования мембран АОА. Серьезные трудности в процессе приготовления мембран с учетом возможного масштабирования процесса создает сильное тепловыделение (мощность до 2 кВт). Для преодоления этой трудности в работе была предложена оригинальная методика с предварительным образованием защитного барьерного слоя, что позволило получать достаточно крупные образцы мембран. Важным результатом этой части работы является создание мембран с «иерархической» структурой пор. Такие мембраны являются аналогами асимметричных полимерных мембран. Именно такой тип мембран используется в практике, так как обеспечивает большие удельные потоки. В данном случае решается еще одна задача: крупнопористый слой не лимитирует поток, зато улучшает прочность мембраны. Ранее именно низкая прочность (хрупкость) ограничивала использование мембран на основе АОА. В целом этот раздел автореферата производит хорошее впечатление. Он не только составил основу для последующих экспериментов по разделению углеводородных газов, но его результаты могут быть полезно использованы в дальнейших исследованиях с АОА.

Прежде чем перейти к разделению углеводородных смесей на мембранах АОА автор рассмотрел модель транспорта газов с учетом различной морфологии пор и возможности капиллярной конденсации. Вообще говоря, это сложная задача, т.к. необходимо учесть различные детали морфологии мембраны, которые не всегда детально известны, но от которых зависит вклад отдельных механизмов транспорта (потоки по Кнудсену, Пуазейлю и смешанный поток). Не со всем можно согласиться, но результаты модели подтверждены опытами на изопористых мембранах с различным диаметром пор. Идеальный фактор разделения по паре C₄/C₁ составил 12,6, что тоже не плохо, однако реальный фактор разделения в опытах со смесями оказался значительно выше.

Наиболее важный для практики раздел работы касается разделения модельных смесей углеводородов C₁-C₄, имитирующих попутный нефтяной газ. Сырьевая смесь подавалась со стороны асимметричной мембраны, содержащей более тонкие поры. Хроматографический анализ пермеата и ретентата продемонстрировали хорошее разделение смеси углеводородов по молекулярной массе. Т.е. основная цель исследования была выполнена. А именно, была резко снижена точка росы ретентата, а эффективный фактор разделения C₄/C₁ оказался равным 33.

Серьезной проблемой при использовании мембран на основе АОА для разделения реальных газов должна являться их влажность. С одной стороны, при пониженных температурах на стенках пор должен осаждаться лед, что неизбежно будет приводить к снижению диаметра пор, а в конце концов к их полному перекрытию. Кроме того, как известно рецензенту, контакт стенок АОА с жидкой водой приводит к нежелательным процессам кристаллизации и снижению производительности мембран. Чтобы избежать этих явлений автор провел химическую модификацию поверхности пор АОА с получением на поверхности длинных алкильных радикалов (С18). Судя по измерениям контактных углов смачивания поверхности, модификация прошла успешно. Модифицированные мембраны работали продолжительное время в контакте с влажным газом. Измерения точки росы ретентата и его составы (Таблица 4, где к сожалению не приведен состав пермеатов, что гораздо важнее) показали, что процесс разделения углеводородов на модифицированной мембране протекает также успешно.

В работе приведены технико-экономические оценки по возможной практической реализации процесса. Они демонстрируют экономическую привлекательность разработанного процесса.

По автореферату можно сделать несколько замечаний.

1. Вызывает недоумение результаты опытов с модифицированными (гидрофобизированными) мембранами. В них показано, что результаты разделения газов примерно такие же, как в опытах с исходными мембранами АОА. Между тем краевой угол изменился (это показано), условия для капиллярной конденсации тоже должны быть иными. Как все это согласовать?
2. Из Таблицы 2 следует, что степень отбора, реализованная в опытах, была довольно мала, 22%. Между тем для практической реализации необходимы, вероятно, большие степени отбора пермеата. При этом сырьевой поток будет сильно обеднен высшими компонентами (селективность велика), значит, условия для капиллярной конденсации могут измениться. Это важный вопрос, и ответа на него в автореферате нет. Вероятно, это может быть предметом дальнейших исследований.

Сделанные замечания, разумеется, не снижают общего, весьма положительного впечатления о работе Е.Пяткова. Складывается впечатление, что по новизне и оригинальности, практической значимости результатов эта работа заслуживает присуждения автору искомой ученой степени.

Доктор химических наук
профессор, главный научный сотрудник
Лаборатории мембранного газоразделения
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва,
Ленинский пр. 29

Ю.Ямпольский

Yampol@ips.ac.ru
Тел. 495 647 5927*210

Подпись руки Ю.Ямпольского заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН
Кандидат химических наук

И.С.Калашникова

