

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки

Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

чл.-корр. РАН, д.х.н.

Константин Юрьевич Жижин

«__» _____ 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Пяткова Евгения Сергеевича

*«Мезопористые керамические мембраны для фракционирования
низкомолекулярных углеводородов»*

Представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальностям 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов.

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 на основе различных тугоплавких оксидов (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3), алюмосиликатов (цеолиты), борсиликатных стекол (Vycor), металлов или углерода на сегодняшний день активно используются в процессах мембранного разделения. 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.

Актуальность диссертационной работы Е.С. Пяткова обусловлена необходимостью создания новых неорганических мембранных материалов, воспроизводимых методов их синтеза для технологического использования и разработки новых процессов разделения и очистки газов. Основным объектом исследования в диссертационной работе являются мембраны анодного оксида

алюминия, в том числе с иерархической пористой структурой, как в исходном виде, так и мембраны, поверхность стенок пор которых покрыта гидрофобными модификаторами – алкилсиланами. С использованием данных мембран в работе развивается технология очистки газов от конденсирующихся компонентов в режиме капиллярной конденсации. Представлены теоретические подходы к описанию течения конденсирующихся газов и газовых смесей, содержащих конденсирующиеся компоненты через мембраны.

Диссертационная работа по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата технических наук. Работа изложена на 111 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков и 24 таблицы. Работа состоит из введения трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, в т.ч. технико-экономическая оценка полученных результатов) выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 98 ссылок.

Цель диссертации – разработка мезопористых керамических мембран для фракционирования низкомолекулярных углеводородов попутных нефтяных газов с использованием механизма капиллярной конденсации – достигнута.

Во введении соискатель аргументировано объясняет выбор направления исследования, а также определяет его цели и задачи.

В первой главе представлен обзор литературных данных, в частности рассмотрены основные закономерности формирования пористых пленок анодного оксида алюминия. Проведен обзор различных механизмов массопереноса газа через пористые и непористые среды, подробно рассмотрены такие механизмы массопереноса, как вязкостный поток, кнудсеновская диффузия и капиллярная конденсация. Также проанализированы различные технологические подходы к переработке попутного нефтяного газа и показано, что в условиях малых месторождений мембранные методы фракционирования являются наиболее эффективными. По результатам анализа литературных данных выявлены основные нерешенные проблемы, препятствующие широкому использованию мембран для подготовки ПНГ, а также предложен новый способ подготовки газа и использованием эффекта капиллярной конденсации в каналах мезопористых керамических мембран. Сформулирована цель и определены задачи проводимого исследования.

Во второй главе диссертации представлено описание использованных в работе методик синтеза и последующей химической модификации рассматриваемых пористых мембран на основе анодного оксида алюминия. Также даны описания методов анализа структуры и функциональных свойств, получаемых мембранных материалов. Подробно описаны лабораторные установки для измерения процессов массопереноса постоянных и конденсирующихся газов в мембранах.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов, и состоит из нескольких разделов, логично связанных между собой – последовательно приведены результаты оптимизации методики синтеза для формирования

асимметричных мембран и удаления барьерного слоя; предложены подходы к формированию мембранных элементов в режиме жесткого анодирования на площади необходимой для практического применения таких мембран (10×10 см); и изложены результаты исследования газопроницаемости и газоселективности мембран по постоянным и конденсирующимся газам, а также газовым смесям, имитирующим по своему составу попутный нефтяной газ.

Первый раздел посвящен синтезу и характеристике микроструктуры синтезированных мембран анодного оксида алюминия и экспериментам по капиллярной конденсации по постоянным газам (N_2) при 77К и по индивидуальным конденсирующимся газам (C_4H_{10}) при 262К. Выявлен линейный характер зависимости среднего диаметра пор мембран АОА от напряжения анодирования, что может быть использовано для контролируемого формирования асимметричных мембран с иерархической пористостью.

Во втором разделе показано, что для эффективной реализации механизма капиллярной конденсации газов необходимо синтезировать мембраны с иерархической пористой структурой (асимметричные мембраны) представляющие собой многослойные пленки, состоящие из крупнопористого слоя, выполняющего функцию механического упрочнения, и микропористого слоя, отвечающего за селективность. Предложена методика формирования асимметричных мембран, содержащих крупнопористый слой с диаметром пор 100 нм и толщиной до 90 мкм и селективный слой с диаметром пор 5-10 нм и толщиной 1-3 мкм в пределах одной мембраны. Подбор оптимальных условий анодирования проводился в гальваностатическом режиме, при котором возможна более тонкая регулировка процесса анодирования. Затем, подобранные условия синтеза использовались в режиме потенциостатического анодирования для получения мембран с однородной пористостью.

В третьем разделе приведены результаты оптимизации методики формирования пленок анодного оксида алюминия с заданной микроструктурой в "жестких" (120В) условиях анодного окисления, позволяющая получать образцы на площади, достаточной для практического применения таких мембран - 10×10 см. Оптимизация методики заключалась во введении дополнительной стадии формирования защитного барьерного слоя при напряжениях на 20-40В выше, чем напряжение последующего анодирования. Использование данной методики позволило снизить тепловыделение с ~ 20 Вт/см² до 3-8 Вт/см², что, в свою очередь, позволяет избежать диэлектрического пробоя при формировании оксидной пленки.

Четвертый раздел посвящен оптимизации методики удаления барьерного слоя для создания мембран, обладающих достаточной механической прочностью для их промышленной эксплуатации. Показано, что с использованием метода химического травления с электрохимическим детектированием момента открытия пор удастся сформировать мембраны,

обладающие прочностью 440 ± 40 МПа, при достаточно высокой проницаемости по азоту – около $400 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$.

В пятом разделе представлены результаты исследования газопроницаемости и газоселективности полученных мембран в режимах кнудсеновской диффузии, промежуточного режима и капиллярной конденсации. В режиме капиллярной конденсации продемонстрирована возможность высокоэффективного разделения постоянных и конденсирующихся газов. На основании проведенных экспериментов предложена теоретическая модель, описывающая процесс капиллярной конденсации газа в порах мембраны и позволяющая оценить проницаемость мембраны в зависимости от условий эксперимента и параметров мембраны..

Заключительные разделы обсуждения результатов посвящены изучению процесса разделения газовых смесей, имитирующих по составу попутный нефтяной газ, в режиме капиллярной конденсации. Показано, что использование асимметричных мембран с минимальным диаметром пор 10 нм позволяет извлечь более 85% фракции углеводородов C3+ из смеси газов состава 67.5% CH₄, 7.3% C₂H₆, 10.3% C₃H₈, 5.4% n-C₄H₁₀, 2.6% i-C₄H₁₀, 1.4% n-C₅H₁₂, 1.6% i-C₅H₁₂, 3.9% C₆H₁₄ при захолаживании мембраны до -45°C. При этом суммарная степень отбора газа составляла 25,2%, а фактор разделения для пары изобутан/метан достигает значений $\alpha_{\text{эксн}}(i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4) = 92,5$. Данный процесс позволяет снизить температуру точки росы газовой смеси по углеводородам и воде ниже -40 °С, что определяет потенциальную возможность использования разработанного подхода для подготовки попутного нефтяного газа. На основании полученных данных составлено технико-экономическое обоснование подготовки попутного газа с использованием разделения углеводородов в режиме капиллярной конденсации. Показан существенный экономический эффект применения данной технологии для подготовки попутного газа по качеству до требования нормативных документации. 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.

В *заключении* работы представлены основные выводы диссертации.

Работа выполнена на высоком научном уровне с привлечением комплекса современных методов исследования мембранных материалов обеспечивающих высокое качество экспериментальных данных, что в совокупности с широким использованием моделирования для описания результатов экспериментов определяет **достоверность** представленных данных и **обоснованность** выводов. Все полученные результаты являются **новыми** и представляют существенный научно-практический интерес, а выводы по диссертации научно доказаны и обоснованы.

Важно отметить **научную новизну** результатов диссертационной работы Е.С.Пяткова. Проведенные им эксперименты и предложенные теоретические модели позволили оптимизировать методику формирования мембран анодного оксида алюминия в режиме «жесткого» анодирования, подобрать оптимальную микроструктуру мембран для реализации процессов капиллярной конденсации газа и предложить модель, позволяющую оценивать газопроницаемость мембран в режиме капиллярной конденсации, а также вычленить ключевые факторы, влияющие на эффективность фракционирования смесей, содержащих тяжелые углеводороды.

Особенно следует подчеркнуть **практическую направленность** и **практическую значимость** данной работы. Предложенный в рамках подход к формированию мембран анодного оксида алюминия позволяет воспроизводимо формировать мембраны на площади до 100 см², обладающие достаточной прочностью и газопроницаемостью для их эксплуатации в режиме капиллярной конденсации. 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 C₃+ и более 98% паров воды из газовой смеси. Предложенный в работе подход позволяет подготовить ПНГ по качественным показателям точки росы по углеводородам и по воде до требований нормативных документов. Проведенная 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 демонстрирует снижение капитальных и эксплуатационных затрат, а также снижение степени отбора полезных компонентов (C₁-C₂) по сравнению с мембранной технологией, использующей полимерные (полидиметилсилоксановые) мембраны в условиях малых месторождений с объемом до 6 млн.м³ сырьевого газа в год. Также необходимо 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.

По диссертационной работе необходимо сделать следующие замечания:

1. Из работы остается неясной необходимость формирования промежуточного слоя с диаметром пор 40 нм при получении асимметричных мембран с крупнопористым слоем с диаметром пор 100 нм и селективным слоем с диаметром пор 5-10 нм. Кроме того, автором не проведено сравнение газопроницаемости мембран, обладающих различным диаметром пор в селективном слое, что затрудняет понимание выбора указанной асимметричной структуры для фракционирования углеводородов.

2. В предложенном автором описании механизма транспорта газа в режиме капиллярной конденсации не учитывается термодинамическая составляющая процесса конденсации и испарения газа. Так при конденсации газа со стороны сырьевого потока происходит выделения тепла, а при испарении конденсата со стороны пермеата происходит поглощения тепла. В связи с этим, возникает вопрос – не является ли процесс переноса тепла через мембрану и конденсированную фазу лимитирующей стадией, определяющей проницаемость мембраны.

3. В работе не представлены результаты исследования химического и фазового состава мембран. В то же время из литературы известно, что пленки анодного оксида алюминия являются рентгеноаморфными. В связи с этим возникает вопрос химической устойчивости таких пленок как в попутном нефтяном газе, содержащим природные «кислые» компоненты (например, CO_2 или H_2S), либо компоненты, используемые для кислотной обработки нефтяных скважин (например, HCl).

4. На основании проведенных экспериментов по фракционированию газовых смесей, содержащих пары воды, остается непонятным методика удаления льда, образующегося на конденсере, при его температуре ниже 0°C . Также не оценена скорость формирования льда на конденсере в различных условиях.

Однако, представленные замечания не затрагивают основных результатов работы. Положения выносимые на защиту подтверждены экспериментальными данными и количественными оценками и не вызывают сомнений.

Полученные результаты могут быть использованы в научных учреждениях РАН: ИФХЭ РАН, ИПХФ РАН, ИНХС РАН, ИК СО РАН, в учебных заведениях: РХТУ им. Д.И. Менделеева, НИЯУ МИФИ, РГУ нефти и газа им. Губкина, НГТУ им. Р.Е. Алексеева, а также в ЗАО НТЦ «Владипор», ЗАО НТЦ «Бакор» ПАО «Газпром», ПАО «Газпром нефть», ПАО «НК «Роснефть», ПАО «Лукойл» и др.

Материалы диссертационной работы Е.С. Пяткова отражены в 6-ти работах, в том числе 4 статья в российских и зарубежных научных журналах, в том числе рекомендованных и определенных перечнем ВАК. Кроме того, материалы работы прошли обсуждение на 2-х всероссийских конференциях, посвященных исследованию мембранных процессов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Пяткова Е.С. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная и практическая задача по разработке и созданию новых мезопористых керамических мембран для эффективного фракционирования низкомолекулярных углеводородов. Диссертация Пяткова Е.С. отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук и соответствует паспорту специальности 05.17.11– «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических

материалов» и требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 335.

Автор диссертационной работы, Пятков Евгений Сергеевич, заслуживает присвоения ему степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены в ходе семинара в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) 18 мая 2017 года, протокол № 19.

11 сентября 2017 г.

Доктор химических наук,
заведующий лабораторией пероксидных
соединений и материалов на их основе
ФГБУН Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

Приходченко П.В.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Тел.: +7 (495) 955-48-50

e-mail: prikhman@gmail.com

