

## ОТЗЫВ

официального оппонента д.т.н. Каграманова Георгия Гайковича на диссертационную работу **Пяткова Евгения Сергеевича** на тему: «Мезопористые керамические мембраны для фракционирования низкомолекулярных углеводородов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» в диссертационный совет Д 002.060.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

### **1. Актуальность темы диссертационной работы**

Одним из важнейших направлений развития мембранной технологии на сегодняшний день является направление, связанное с эффективным использованием и переработкой побочных продуктов крупнотоннажных химических производств. Одним из таких продуктов, образующихся в процессе добычи и сепарации нефти является попутный нефтяной газ (ПНГ), содержащий в своем составе метан, этан, широкую фракцию легких углеводородов, а также сернистые соединения и негорючие компоненты. В условиях крупных месторождений попутный нефтяной газ может быть подготовлен до требований нормативных документов с использованием классических технологий, таких как низкотемпературная сепарация, низкотемпературная конденсация, а также абсорбционная очистка. Однако, в условиях малодобетовых месторождений с объемом добычи ПНГ 1-20 млн. н.м<sup>3</sup>/год применение классических технологий подготовки ПНГ становится невыгодным, в то же время «факельное» сжигание ПНГ приводит к экологическому ущербу и экономическим потерям, связанным с недополученной прибылью за реализацию газа и штрафами за выброс загрязняющих веществ в атмосферу. Выходом из сложившейся ситуации могут стать мембранные методы подготовки ПНГ. Уже сегодня на ряде малых месторождений применяются мембранные установки, позволяющие подготовить газ до качественных характеристик, необходимых для его транспортировки по газопроводам. В таких установках используются полимерные мембраны (например, мембран на основе полидиметилсилоксана), что ограничивает область их применения, а также требует увеличения эксплуатационных затрат на предварительное компримирование газового потока. Кроме того, полимерные мембраны в присутствии тяжелых углеводородов подвержены эффекту так называемой «пластификации», которая снижает селективность разделения и приводит к увеличению потерь целевой метан-этановой фракции; они достаточно быстро деградируют при попадании на них конденсированных углеводородов.

В связи с вышесказанным, поиск новых мембранных материалов и разработка процессов мембранного фракционирования углеводородов является чрезвычайно актуальной научно-технической задачей.



## 2. Основные результаты, полученные соискателем.

Диссертационная работа Е.С. Пяткова изложена на 111 страницах машинописного текста, иллюстрирована 39 рисунками и 17 таблицами. Список цитируемой литературы состоит из 104 источников. Работа содержит три главы – литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, а также введение и выводы и список цитируемой литературы.

*Во введение* автор формулирует проблемы, препятствующие активному внедрению мембранного разделения углеводородов, а также ставит цель исследования и формулирует задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели.

*В литературном обзоре* (первая глава) рассмотрены методы синтеза и структура существующих мембранных материалов на основе силикатов (стекла Викор) и тугоплавких оксидных материалов. Подробно проанализированы условия реализации различных механизмов переноса газа в пористых средах: вязкостный поток, кнудсеновская диффузия, капиллярная конденсация, поверхностная и конфигурационная диффузия. Заключительный раздел литературного обзора посвящен обсуждению путей решения проблемы переработки ПНГ с использованием различных технологий. В заключение предложен принципиально новый подход, связанный с использованием эффекта капиллярной конденсации для разделения легких и тяжелых фракций углеводородов. Проведенный обзор литературы демонстрирует, что автор достаточно подробно проанализировал научно-техническую литературу, посвященную различным механизмам переноса газа через пористые среды, что позволило сформулировать задачи проводимого исследования.

*Вторая глава* (экспериментальная часть) посвящена описанию методов синтеза, химической модификации и методов исследования микроструктуры и функциональных свойств мембранных материалов на основе анодного оксида алюминия. Экспериментальная часть содержит шесть методов исследования, среди которых есть даже исследование механических и прочностных свойств полученных мембран, что подчеркивает междисциплинарный характер и практическую направленность проводимой работы. Кроме того, всесторонне изучены транспортные свойства полученных мембранных материалов – газопроницаемость была измерена по 3 постоянным и конденсирующемуся газу, кроме того, для исследования эффективности фракционирования углеводородов были использованы две синтетические газовые смеси с различным содержанием фракции C3+ и паров воды.

*В третьей главе* изложены основные результаты диссертации и их обсуждение. В данной главе представлены результаты, посвященные масштабированию процесса анодирования, который позволяет получать



мембранные элементы площадью 100 x 100 мм и использовать их при создании промышленно применимых мембранных модулей. При масштабировании процесса анодирования решена проблема высокого тепловыделения в режиме «жесткого» анодирования – использование предложенного автором подхода, связанного с формированием защитного барьерного слоя перед началом процесса анодирования позволило снизить тепловыделение с 2,2 кВт до 0,26 кВт (на 100 см<sup>2</sup>), что существенно облегчает возможность масштабирования технологии анодного окисления. Определены оптимальные условия формирования асимметричных мембран с заданной микроструктурой и оптимизирована методика удаления барьерного слоя, позволяющая получить мембраны с высокой газовой проницаемостью, обладающие достаточной для практического применения механической прочностью. Проведены эксперименты по изучению газопроницаемости постоянных и конденсирующихся газов на основании которых предложена теоретическая модель, позволяющая оценить газопроницаемость мембран в режиме капиллярной конденсации. Выполнено теоретическое обоснование возможности мембранного разделения легких и тяжелых углеводородов в режиме капиллярной конденсации при незначительном охлаждении мембраны, после чего проведены эксперименты по фракционированию газовых смесей, имитирующих по своему составу попутный нефтяной газ. В ходе экспериментов было установлено, что предложенный подход позволяет удалять до 85% фракции углеводородов C<sub>3</sub>+ при охлаждении мембраны до -45°C, при суммарном отборе 25% смеси, содержащей 67,5% метана, 7,3% этана и 25,2% фракции C<sub>3</sub>+. Фактор разделения для пары бутан/метан в процессе фракционирования превышает 30, что существенно превосходит показатели мембран на основе полидиметилсилоксана. Для полученных экспериментальных результатов была проведена технико-экономическая оценка подготовки ПНГ и показан существенный экономический эффект применения данной технологии.

В заключении работы представлены основные выводы диссертационного исследования. Все полученные результаты представляют существенный научный и технологический интерес, а выводы по результатам исследования являются обоснованными.

По результатам проведенных исследований опубликовано 6 работ, среди которых 4 статьи в профильных российских научно-технических журналах («Нефтяное хозяйство», «Научно технический вестник ОАО НК Роснефть», «Материаловедение») и высокорейтинговом зарубежном журнале (Journal of physical chemistry C), которые полностью отражают основное содержание диссертационной работы. Также диссертационная работа была представлена на профильных конференциях: «Мембраны-2016» и Школе-конференции по физике конденсированного состояния ПИЯФ.



### **3. Научная новизна.**

Научная новизна диссертационной работы определяется, прежде всего, разработкой научных основ метода фракционирования углеводородных компонентов ПНГ в режиме капиллярной конденсации. Предложенные в работе модели позволяют предсказать проницаемость мезопористых мембран в режиме капиллярной конденсации, определить оптимальную микроструктуру, которой должны обладать мембраны, а также провести оценку эффективности разделения углеводородных смесей различного состава при заданном давлении сырьевой смеси и температуре мембраны. Проведенные в рамках работы экспериментальные исследования подтвердили применимость предложенных моделей.

Кроме того, в рамках выполненной работы были впервые изучены механические свойства мембран анодного оксида алюминия, в частности измерен модуль Юнга, составивший 146 ГПа и определена зависимость предела прочности материала мембраны от его пористости, определяющейся продолжительностью травления.

### **4. Достоверность полученных результатов.**

Достоверность результатов диссертационной работы определяется использованием комплекса независимых методов исследования с использованием современного аналитического оборудования. Из текста диссертации очевидно, что результаты независимых исследований достаточно хорошо согласуются между собой, как например результаты анализа пористости и распределения пор по размерам полученные с использования растровой электронной микроскопии и капиллярной конденсации азота при 77К или же использование ИК- и КР-спектроскопии для подтверждения модификации мембранного материала гидрофобизирующим агентом. Также достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается на основании моделирования процессов массопереноса и мембранного газоразделения, широко использованного в данной работе.

### **5. Практическая значимость работы.**

Исследование, проведенное в рамках диссертационной работы, без сомнений имеет высокую практическую значимость. Во-первых, в рамках работы проведено масштабирование методики получения мембран анодного оксида алюминия с заданной конфигурацией пор на площади до 100 см<sup>2</sup>, работающие при перепадах давления до 10 бар – использование модулей такой площади позволяет формировать плоскорамные сборки для проведения промышленных баромембранных процессов. Во-вторых, разработана принципиальная технологическая схема выделения фракции тяжелых углеводородов C<sub>3</sub><sup>+</sup> из попутного нефтяного газа на охлаждаемой мембране анодного оксида алюминия, которая позволяет выделить более 80% фракции C<sub>3</sub><sup>+</sup> и до 98% паров воды при незначительном (2-5%) отборе целевой метантановой фракции. При этом, в данных условиях фракционирования



достигается фактор разделения для пары газов  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$  более 30, что существенно превышает показатели, достигнутые на коммерчески доступных аналогах – полимерных мембранах на основе полидиметилсилоксана, для которых  $\alpha(i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4) = 6\div 8$ . Причем значения точки росы подготовленного газа составляют  $-27^\circ\text{C}$  по воде и  $-36^\circ\text{C}$  по углеводородам.

На основании полученных экспериментальных результатов по фракционированию смесей углеводородов проведена сравнительная технико-экономическая оценка эффективности подготовки попутного нефтяного газа по качественным показателям точки росы по воде и углеводородам с использованием процесса капиллярной конденсации на мезопористых керамических мембранах ]в условиях месторождений с дебетом ПНГ 6 млн.м<sup>3</sup>/год. В качестве технологий сравнения были выбраны мембранная технология с использованием мембран ПДМС, классическая низкотемпературная конденсация, кроме того, в качестве одного из сценариев был рассмотрен отказ от подготовки газа. На основании проведенных расчетов для двух составов газа было продемонстрировано преимущество использования метода капиллярной конденсации, который позволяет снизить как капитальные (за счет уменьшения площади мембран), так и эксплуатационные затраты (вследствие снижения себестоимости мембран при необходимости их замены, а также из-за отсутствия необходимости предварительного компримирования сырья и «дожима» пермеата) позволяет снизить отбор метан-этановой фракции при осушении газа.

## **6. Замечания по диссертационной работе**

1. В работе все измерения точки росы по воде и углеводородам проведены при давлении ретентата, варьирующемся в диапазоне 6-7 бар, однако в нормативных документах, на которые ссылается автор – СТО Газпром 089-2010 измерение точки росы проводится в диапазоне давлений газовой смеси 25-40 бар. При этом, компримирование подготовленной смеси до давлений, необходимых для трубопроводного транспорта, повысит точку росы. Проводилась ли оценка точки росы по воде и углеводородам для полученных составов ретентата в диапазоне давлений 25-40 бар?

2. При описании мембранных модулей не указан один из важнейших технологических параметров, такой как плотность упаковки мембран. Согласно литературным данным плотность упаковки для плоскорамных мембран составляет 20-50 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>(модуля), что является достаточно низким значением. В связи с чем возникает вопрос – возможно ли дальнейшее снижение капитальных затрат за счет увеличения плотности упаковки при переходе от плоскорамной к полволоконной геометрии?

3. На основании проведенных исследований и их анализа напрашивалась разработка методики расчета установок «мембранно-конденсационного» разделения газов, хотя бы на примере изучаемой смеси. Однако, этого не было сделано.



4. Для гидрофобизации мембраны был использован достаточно дорогой реактив – диметилметоксиоктодецилсилан. Возможно ли применение других более дешевых реактивов при промышленной реализации разработки и модификации керамических мембран, позволяющих добиться сопоставимых (по степени увеличения гидрофобности) результатов.

## 7. Заключение

Указанные замечания в целом не снижают высокого научно-технического уровня представленной диссертационной работы. Можно резюмировать, что диссертационная работа Е.С. Пяткова является законченной научно-квалификационной работой, удовлетворяющей всем требованиям, предъявляемым к работам на соискание степени кандидата технических наук.

Диссертационная работа Пяткова Е.С. на тему «Мезопористые керамические мембраны для фракционирования низкомолекулярных углеводородов» по своему научно-техническому уровню, новизне, достоверности и прикладной направленности полученных результатов соответствует паспорту специальности ВАК «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» в пункте 1

«Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы (СИТНМ), включающие:

по химическому составу - оксиды, их соединения, силикаты, неметаллические углеродсодержащие материалы, нитриды, карбиды, бориды, силициды, фосфиды, арсениды, в том числе оксикарбиды, оксинитриды, сиалоны, карбонитриды и др.;

по структуре слагающих фаз - аморфные и кристаллические (монокристаллические, поликристаллические, нанокристаллические);

по особенностям технологии, строению и функциональному назначению - вязкие, керамика, огнеупоры, стеклянные и стеклокристаллические материалы, композиционные материалы на основе СИТНМ (полимерминеральные, керметы, армированные стекла, армированные бетоны, композиционные керамические, нано-композиционные, функционально-градиентные материалы и др.);»

и пункте 2 «Физико-химические процессы, происходящие при эксплуатации в материалах и изделиях на основе СИТНМ. Материаловедение».

и требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Данная диссертационная работа может быть отмечена, как научно-квалификационная работа, вносящая существенный вклад в развитие новой области мембранного материаловедения – использования эффекта капиллярной конденсации для фракционирования газов.

В связи с вышесказанным, автор диссертационной работы, Пятков Евгений Сергеевич, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Заведующий кафедрой  
мембранной технологии  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Российский  
химико-технологический  
университет имени Д. И. Менделеева»

Каграманов Г.Г.

Подпись д.т.н. Каграманова удостоверяю:

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева,  
к.т.н., доцент



Калинина Н.К.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева»,  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Тел.: 8 (499) 978-68-22  
E-mail: kadri@muctr.ru