

«УТВЕРЖДАЮ»



Ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева  
д.х.н., профессор С.Н. Филатов

20 26 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Физико-химические основы мембранно-абсорбционного газоразделения техногенных газов» по научной специальности 2.6.15 – Мембраны и мембранная технология (технические науки) выполнена в лаборатории мирового уровня SMART полимерных материалов и технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

В процессе подготовки диссертации Крючков Сергей Сергеевич, «01» декабря 1997 года рождения, был аспирантом лаборатории мирового уровня SMART полимерных материалов и технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» с 01.09.2021 по 31.08.2025.

Диплом об окончании аспирантуры выдан федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» в 2025 году.

Научный руководитель – доктор технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (технические науки), профессор, профессор кафедры физической химии, главный научный сотрудник лаборатории мирового уровня SMART полимерных материалов и технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» Воротынцев Илья Владимирович.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Физико-химические основы мембранно-абсорбционного газоразделения техногенных газов» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена широким спектром промышленного применения аммиака, технология синтеза которого требует модернизации с точки зрения повышения эффективности.

Аммиак – один из наиболее востребованных продуктов химической промышленности. Его мировое производство составляет более 183 млн тонн/год. Россия производит порядка 10% от этой величины и является мировым лидером по экспорту минеральных удобрений с долей в 22 % мирового экспорта. Порядка 75 % экспортируемых минеральных удобрений приходится на азотные, производимые из аммиака. К 2050 г. прогнозируется

рост спроса на аммиак до 680 млн тонн, из которых числе 37 % пойдет для производства удобрений, 28 % будет использовано как транспортное топливо, а 20 % – как носитель водорода в рамках водородной энергетики.

Промышленный синтез аммиака реализуется по методу Габера-Боша. Продуктовый поток после выделения целевого продукта охлаждением содержит непрореагировавшие азот и водород, а также остаточный аммиак. Его присутствие в рецикле смещает равновесие реакции в сторону разложения, снижая конверсию. Поэтому задача глубокой очистки рециркуляционного газа от аммиака является ключевой для интенсификации всего процесса.

Традиционная низкотемпературная конденсация не обеспечивает полного извлечения аммиака. Альтернативой выступают адсорбционные, абсорбционные, мембранные и гибридные методы. Среди них мембранно-абсорбционное газоразделение (МАГ) это метод, который реализуется путем совмещения селективной абсорбции и мембранного газоразделения. Этот метод обладает высоким потенциалом благодаря умеренным энергозатратам, отсутствию термической регенерации абсорбента и возможности широкого выбора материалов для решения конкретной задачи. Однако применительно к системе  $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$  метод изучен недостаточно, отсутствуют экспериментальные данные по выбору пар мембрана-абсорбент, не разработаны аппаратные решения

Научная новизна заключается в следующем:

В рамках работы были впервые:

1) Впервые систематически исследован процесс мембранно-абсорбционного выделения аммиака из азотоводородной смеси применительно к процессу Габера-Боша.

2) Определены коэффициенты проницаемости и селективности промышленных мембран (ПСФ, ПЭИ+ПИ, ПВТМС, Лестосил) для  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$  в условиях МАГ.

3) Впервые предложена и реализована конструкция полуволоконного МАГ-модуля типа «мембрана в мембране», обеспечивающая равномерный слой абсорбента и масштабирование процесса.

4) Экспериментально охарактеризована кинетика насыщения абсорбента и установления стационарного потока пермеата в зависимости от расхода питания и типа продувочного газа.

5) Проведена сравнительная оценка эффективности различных систем мембрана-абсорбент, включая комбинации гидрофобных мембран с ГЭР, и показаны преимущества использования ПСФ и  $\text{NH}_4\text{SCN:Urea/EG}$ .

6) Предложена и обоснована схема использования части технологического потока (азотоводородной смеси) для продувки полости низкого давления, что повышает движущую силу процесса и снижает содержание примесей в пермеате.

Теоретическая значимость заключается в установлении взаимосвязи транспортных характеристик полимерных мембран, сорбционных свойств абсорбентов и параметров гибридного процесса. Полученные данные о диффузии газов, влиянии толщины жидкого слоя на фактор разделения расширяют представления о массопереносе в системах газ/жидкость/полимер.

Практическая значимость состоит в создании лабораторного образца полуволоконного МАГ-аппарата, пригодного для масштабирования. Разработанная конфигурация защищена патентом России № 2810484, опубликованным 27.12.2023 г. Экспериментально подтверждена возможность снижения концентрации аммиака в рецикле с 4,5 до 1,5 мол.% с получением пермеата, содержащего до 97,5 мол.%  $\text{NH}_3$ . Результаты могут быть использованы при модернизации действующих производств аммиака и создании новых энергоэффективных химико-технологических систем.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 2 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science.

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XV юбилейной Всероссийской научной конференции с международным участием «Мембраны-2022» (Тульская область, 2022 г.); XIV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» (г. Москва, 2021 г.); международной конференции «Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2020)» (г. Нижний Новгород, 2020 г.); XXVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» и 17-й Школе молодых ученых «Синтез, структура и динамика молекулярных систем» (г. Москва, 2020 г.).

#### **Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:**

1. Petukhov, A.N. An Efficient Technique for Ammonia Capture in the Haber-Bosch Process Loop – Membrane-Assisted Gas Absorption / A.N. Petukhov, A.A. Atlaskin, K.A. Smorodin, **S.S. Kryuchkov**, D.M. Zarubin, M.E. Atlaskina, A.N. Petukhova, A.N. Stepakova, A.A. Golovacheva, A.N. Markov, E.A. Stepanova, A.V. Vorotyntsev, I.V. Vorotyntsev // *Polymers*. – 2022. V. 14. 2214. (**Scopus, Web of Science**)
2. Petukhov, A.N. A highly-efficient hybrid technique – Membrane-assisted gas absorption for ammonia recovery after the Haber-Bosch process / A.N. Petukhov, A.A. Atlaskin, **S.S. Kryuchkov**, K.A. Smorodin, D.M. Zqrubin, A.N. Petukhova, M.E. Atlaskina, A.V. Nyuchev, A.V. Vorotyntsev, M.M. Trubyanov, I.V. Vorotyntsev, V.M. Vorotyntsev // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. V. 421, Part 2. 127726. (**Scopus, Web of Science**)

#### **Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях (конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):**

1. **Крючков С.С.** Развитие метода мембранно-абсорбционного газоразделения на примере задач выделения аммиака / **С.С. Крючков**, А.А. Атласкин, К.А. Смородин [и др.] // Мембраны-2022: Тезисы докладов XV юбилейной Всероссийской научной конференции с

международным участием, Тульская область, 26 – 30 сентября 2022 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2022. – С. 311-313.

2. Атласкин А.А. Мембранно-абсорбционное газоразделение – эффективный способ улавливания кислых и щелочных газов / А.А. Атласкин, А.Н. Петухов, К.А. Смородин, **С.С. Крючков**, А.Н. Степакова, И.В. Воротынцев // Мембраны-2022: Тезисы докладов XV юбилейной Всероссийской научной конференции с международным участием, Тульская область, 26 – 30 сентября 2022 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2022. – С. 158-160.
3. **Крючков С.С.** Исследование мембранно-абсорбционной технологии с использованием полуволоконной конфигурации модуля / **С.С. Крючков**, А.А. Атласкин, К.А. Смородин, А.Н. Степакова, А.Н. Петухов // Технологическая платформа «Глубокая переработка углеводородных ресурсов». Материалы XIV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» / Под редакцией А.В. Назарова и Б.П. Туманяна – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2021. – 174 с. ISBN 978-5-9903891-6-8. – С. 93-95.
4. **Kryuchkov S.S.** Intensification of ammonia capture by membrane assisted gas absorption technique using deep eutectic solvents as an absorbent / **S.S. Kryuchkov**, A.A. Atlaskin, K.A. Smorodin, A.N. Petukhova, M.M. Trubyanov, A.N. Petukhov // International conference “Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF’2020)” (17 – 18 November, 2020, Nizhny Novgorod, Lobachevsky University): Abstracts. – Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod University Press, 2020. – 119 pp. – ISBN 978-5-91326-622-4. – P. 36.
5. Атласкин А.А. Комплексная экспериментальная оценка эффективности метода мембранно-абсорбционного газоразделения в задачах выделения аммиака после процесса Габера / Атласкин А.А., **Крючков С.С.**, Атласкина М.Е., Смородин К.А., Зарубин Д.М., Петухов А.Н., Воротынцев И.В. // Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений XXVI Всероссийской конференции и 17-й Школы молодых ученых, Национальный парк «Марий Чодра», 17 – 21 августа 2020 года. – Национальный парк «Марий Чодра»: Издательство «Перо», 2020. – 255 с. – ISBN 978-5-00171-275-6. – С. 19-20.
6. Kryuchkov S. S. Experimental Evaluation of the Membrane-Assisted Gas Absorption Technique Efficiency Using an Aqueous Solution of PEG-400 for the Ammonia Capture / S. S. Kryuchkov, A. N. Petukhov, A. A. Atlaskin // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: 2020 International Science and Technology Conference on Earth Science, ISTCEarthScience 2020, Vladivostok, 06–09 October 2020. – IOP Publishing Ltd: IOP Publishing Ltd, 2021. – P. 052071. – DOI 10.1088/1755-1315/666/5/052071.

## Патенты:

1. Патент № 2810484 С1 Российская Федерация, МПК С01С 1/12, В01Д 53/14, В01Д 53/22. Способ выделения аммиака из циркуляционного газа синтеза аммиака и устройство для его осуществления : N 2023111450 : 03.05.2023 : опубл. 27.12.2023 / А.Н. Петухов, С.С. Крючков, А.А. Атласкин [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.15 – Мембраны и мембранная технология в части:

п. 3. Разработка принципов функционирования мембран различного назначения (обратноосмотических, нано-, ультра-, микрофльтрационных, первапорационных, ионообменных, газоразделительных) при мембранном разделении компонентов жидких и газовых смесей, в том числе в мембранных контакторах и мембранном катализе;

п. 4. Технологические схемы с применением мембранных процессов, их экономическое и экологическое обоснование.

п. 5. Мембранные процессы очистки, извлечения (кондиционирования) жидких и газообразных энергоносителей из смесей их содержащих природного, биогенного и техногенного происхождения. Комбинированные и гибридные процессы мембранной технологии (сочетание мембранных процессов с другими процессами химической технологии: абсорбцией, адсорбцией, ректификацией, дистилляцией).

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Крючкова Сергея Сергеевича является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Крючкову Сергею Сергеевичу; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Физико-химические основы мембранно-абсорбционного газоразделения техногенных газов» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.15 – Мембраны и мембранная технология.

Диссертация рассмотрена на расширенном заседании кафедры мембранной технологии с участием сотрудников кафедры ЮНЕСКО «Зелёная

химия для устойчивого развития» и лаборатории мирового уровня SMART полимерных материалов и технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», состоявшемся «05» февраля 2026 года, протокол № 4.

В обсуждении приняли участие: заведующий кафедрой мембранной технологии, д.т.н., профессор Каграманов Г.Г., доцент кафедры мембранной технологии, к.т.н., Свитцов А.А., директор института химии и проблем устойчивого развития, заведующий кафедрой ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», д.х.н., член-корреспондент РАН, профессор Тарасова Н.П., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», к.х.н., Кривобородов Е.Г., профессор кафедры физической химии, г.н.с. лаборатории мирового уровня SMART полимерных материалов и технологий, д.т.н., профессор Воротынцев И.В., с.н.с. лаборатории мирового уровня SMART полимерных материалов и технологий, к.т.н., Атласкина М.Е., заведующий лабораторией технологий веществ электронной чистоты, к.т.н. Атласкин А.А., секретарь кафедры мембранной технологии, асс. Бланко-Педрехон А.М.

Принимало участие в голосовании 6 человек. Результаты голосования: «За» - 6 человек, «Против» - 0 человек, «Воздержались» - 0 человек, протокол № 4 от «05» февраля 2026 г.

Заведующий кафедрой  
мембранной технологии,  
д.т.н., профессор



Г.Г. Каграманов

Секретарь заседания



А.М. Бланко-Педрехон