


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Крючков Сергей Сергеевич

**Физико-химические основы мембранно-абсорбционного
газоразделения техногенных газов**

2.6.15 Мембраны и мембранная технология
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в лаборатории мирового уровня «SMART полимерных материалов и технологий» РХТУ им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель доктор технических наук, профессор **Воротынецв Илья Владимирович**, профессор кафедры физической химии, главный научный сотрудник лаборатории мирового уровня «SMART полимерных материалов и технологий» РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Плиско Татьяна Викторовна

кандидат химических наук
Баженов Степан Дмитриевич

Заведующая лабораторией мембранных процессов государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси»

Заведующий лабораторией №13 "Извлечение и утилизация диоксида углерода" федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

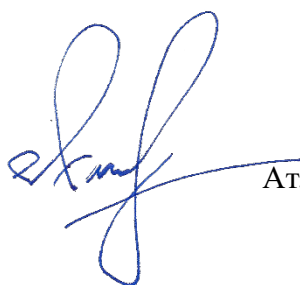
Защита состоится «24» апреля 2026 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.08. федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «___» марта 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.08
кандидат технических наук



Атласкин Артем Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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 выделения аммиака из рециркуляционного газа является ключевой для интенсификации всего процесса.

Традиционная низкотемпературная конденсация не обеспечивает достаточного уровня 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.

Целью работы является разработка физико-химических основ и технических решений для повышения эффективности выделения аммиака из рециркуляционного газа процесса Габера–Боша методом мембранно-абсорбционного газоразделения.

Задачи работы.

1. Экспериментально определить газотранспортные характеристики коммерчески доступных мембран для разделения аммиакосодержащих газовых смесей.
2. Экспериментально определить сорбционную ёмкость и кинетику поглощения аммиака перспективными жидкими абсорбентами: водные растворы ПЭГ-400, ионные жидкости ($[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$, $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]$), глубокие эвтектические растворители (ГЭР) на основе NH_4SCN с мочевиной, этиленгликолем, глицерином.
3. Установить влияние толщины слоя абсорбента на эффективность выделения аммиака.

4. Разработать и создать мембранно-абсорбционный газоразделительный аппарат с половолоконной конфигурацией ячейки, реализующей принцип «волокно в волокне».

5. Провести экспериментальную оценку эффективности разработанного модуля при разделении бинарных и многокомпонентных модельных смесей, имитирующих состав рецикла.

6. Изучить кинетику выхода на стационарный режим для радиальной и половолоконной конфигураций.

Научная новизна.

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 NH_3 , N_2 , H_2 , Ar , CH_4 в условиях МАГ.

3. Впервые предложена и реализована конструкция половолоконного 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 $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{Urea}/\text{EG}$.

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 и практическая значимость.

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 половолоконного 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 об.% с получением пермеата, содержащего до 97,5 об.% NH_3 . Результаты могут быть использованы при модернизации действующих производств аммиака и создании новых энергоэффективных химико-технологических систем.

Методология и методы исследования.

При выполнении работ были применены такие методы и подходы, как: метод динамического смешения потоков и манометрический метод для приготовления газовых смесей, гравиметрический метод для приготовления растворов, метод Дайнеса-Баррера для определения коэффициента проницаемости индивидуальных газов по параметру запаздывания в безотборной конфигурации, метод газовой хроматографии, метод статистической обработки данных, метод мембранно-абсорбционного газоразделения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Условия и технологическая схема для проведения процесса выделения аммиака из бинарной смеси методом мембранно-абсорбционного газоразделения с применением водного раствора ПЭГ-400 в качестве абсорбента с различными коммерчески доступными мембранами.
2. Влияние толщины слоя абсорбента в модуле мембранно-абсорбционного газоразделения на фактор разделения для бинарной смеси азот-аммиак.
3. Условия, схема и материалы для интенсификации процесса выделения аммиака из тройной газовой смеси азот-водород-аммиак.
4. Разработка и создание мембранно-абсорбционного модуля на основе полволоконных асимметричных мембран.
5. Экспериментальное определение кинетики выхода на стационарное состояние процесса разделения аммиак-содержащих газовых смесей методом мембранно-абсорбционного газоразделения в модуле с радиальной и полволоконной конфигурацией ячейки.
6. Условия, технологическая схема, материалы мембраны и абсорбента для выделения аммиака из пятикомпонентной смеси рециркуляционного контура процесса Габер-Боша с применением полволоконного мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля.

Достоверность результатов работы обеспечена высоким теоретическим и экспериментальным уровнем исследований; воспроизводимостью результатов; системным подходом к анализу работ в области процессов и аппаратов химической технологии и мембранного газоразделения и применением современного высокоточного оборудования, а также традиционных методов и подходов к представлению и численной обработке экспериментальных данных.

Апробация работы. 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.).

Личный вклад автора заключается в непосредственном формулировании цели и задачи работы, выборе методов исследования, проведения анализа и обработке полученных результатов. Автор принимал непосредственное участие в проектировании и монтаже экспериментальной установки, проведении экспериментальной работы, статистической обработке полученных результатов и их интерпретации, формулировании выводов и положений и подготовке публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 6 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Получен патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 125 наименований и 1 приложения. Общий объем работы 113 страниц, включая 42 рисунка и 17 таблиц.

Благодарности. Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках темы FSWE-2020-0008, проект 0728-2020-0008, Российского Научного Фонда, проект № 17-79-20286, программы академического лидерства «Приоритет 2030» (проекта Н-47-99-2021-2023).

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю Воротынцеву И.В., а также Атласкину А.А., Воротынцеву А.В., Петухову А.Н., Казариной О.В. за содействие в подготовке настоящей работы. Особые слова благодарности автор адресует светлой памяти Воротынцева Владимира Михайловича, безвременно ушедшего от нас. Его влияние на формирование личности и научного мировоззрения автора невозможно переоценить.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная и практическая значимость.

В первой главе проанализированы существующие методы выделения аммиака, реализованные технологии и конфигурации мембранных и гибридных аппаратов. Выделены основные преимущества метода мембранно-абсорбционного газоразделения. Проведен анализ выполненных исследований материалов абсорбентов и мембран, имеющих перспективы применения в процессах выделения аммиака.

Во второй главе описаны объекты исследования, материалы, методы и подходы применяемые на разных работы.

С целью повышения эффективности процесса Габера-Боша был разработан и создан мембранно-абсорбционный газоразделительный модуль, который позволяет эффективно выделять аммиак в объеме одного массообменного аппарата. Подробно представлен плоскокамерный радиальный мембранно-абсорбционный газоразделительный модуль (рисунок 1, 2), принцип его работы, способы приготовления абсорбентов и методы анализа газовых смесей.



Рисунок 1 – Плоскокамерный радиальный мембранно-абсорбционный газоразделительный модуль

Газоразделительный модуль представляет собой плоскую мембрану, размещенную на пористой подложке из спеченной нержавеющей стали, зафиксированную между двумя фланцами модуля, образуя тем самым полости высокого и низкого давлений. Жидкий абсорбент помещается на поверхность мембраны. Питающая газовая смесь барботирует через слой абсорбента. Растворенные в объеме абсорбента компоненты газовой смеси проходят через мембрану и отводятся из полости низкого давления с потоком продувочного газа. Таким образом, газоразделение проходит в два этапа: селективная сорбция жидким абсорбентом и перенос

растворенного газа через газоразделительную мембрану, которая также характеризуется селективностью по исследуемым компонентам смеси.

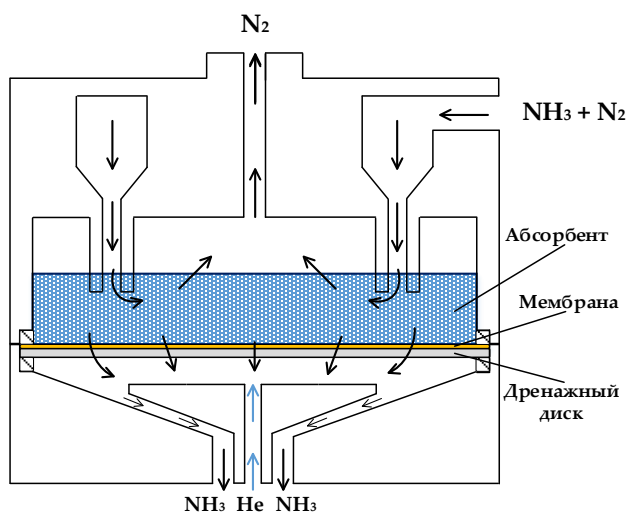


Рисунок 2 – Принципиальная схема мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

В третьей главе приведены результаты экспериментов для плоскокамерного радиального мембранно-абсорбционного модуля.

Эффективность выделения аммиака в мембранно-абсорбционном газоразделительном модуле зависит как от материалов мембраны и абсорбента, так и от параметров проведения процесса. В ходе выполнения настоящей работы были проведены исследования, направленные на изучение этих параметров. На примере разделения бинарной газовой смеси NH_3/N_2 с концентрацией аммиака 15 об.% было определено влияние толщины слоя жидкого абсорбента (ПЭГ-400) на поверхности мембраны (Лестосил) на фактор разделения S_F (рисунок 3). Величина фактора разделения рассчитывалась следующим образом:

$$S_F = \frac{C_{\text{NH}_3}^{\text{perm}} / C_{\text{N}_2}^{\text{perm}}}{C_{\text{NH}_3}^{\text{ret}} / C_{\text{N}_2}^{\text{ret}}}, \quad (1)$$

где C_{NH_3} и C_{N_2} – мольные доли компонентов NH_3 и N_2 , соответственно, а индексы perm и ret указывают на пермеат и ретентат, соответственно.

Увеличение толщины слоя жидкого абсорбента в мембранно-абсорбционном процессе приводит к росту фактора разделения и снижению концентрации аммиака в ретентате вследствие интенсификации массообмена и повышения селективности системы: более толстый слой жидкости создает дополнительное гидравлическое сопротивление и увеличивает путь диффузии молекул газа от поверхности к мембране, что способствует увеличению времени контакта фаз и более полному поглощению целевого компонента (аммиака) абсорбентом, при этом жидкая фаза выступает в роли селективного барьера, затрудняющего обратную десорбцию и проникновение менее растворимых компонентов, тогда как аммиак, обладая высокой растворимостью и

Для каждого исследования в рамках работы представлены используемые материалы, условия проведения экспериментов, принципиальные схемы экспериментальных установок и аналитического оборудования, условия проведения газохроматографических анализов, методики приготовления сорбентов и их свойства, методика измерения проницаемости индивидуальных газов методом Дайнеса-Баррера.

скоростью абсорбции, эффективно удерживается в жидкой фазе, что обеспечивает его максимальное извлечение из газового потока и обогащение им пермеата.

Одной из ключевых задач работы являлось подбор наиболее эффективных материалов мембраны и абсорбента. Был проведен ряд экспериментов для оценки эффективности мембран Лестосил и ПВТМС, эффективности водного раствора ПЭГ-400 с разным содержанием от 80 до 100 мас.% ПЭГ-400. Было показано, что эффективность разделения аммиак-содержащих газовых смесей методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием ПВТМС мембраны ниже, чем в случае применения мембраны Лестосил, однако в случае с ПВТМС снижается потеря абсорбента и значительно

уменьшено содержание паров воды в потоке пермеата. На основании полученных результатов был сделан вывод о перспективности применения этой мембраны в процессе разделения аммиак-содержащих газовых смесей методом мембранно-абсорбционного газоразделения. Для системы Лестосил/ПВТМС – ПЭГ-400 измерена газопроницаемость аммиака, азота и водорода, а также, исследована эффективность мембранно-абсорбционного газоразделения (МАГ) в сравнении с традиционным мембранным газоразделением.

Эффективность разделения обоих методов определялась отношением мольной доли аммиака в потоке пермеата C_{perm} к мольной доле аммиака в потоке ретентата C_{ret} (2) в зависимости от производительности процесса,

$$F = \frac{C_{NH_3}^{perm}}{C_{NH_3}^{ret}} \quad (2)$$

представленной в виде величины доли отбора (3), где l_{perm} и l_{feed} - величины потока пермеата и питающего потока. Результаты этой зависимости в полулогарифмических

$$\theta = \frac{l_{perm}}{l_{feed}} \quad (3)$$

координатах представлены на рисунке 4. Экспериментально показано, что с ростом величины доли отбора увеличивается эффективность выделения аммиака. Кроме того, была определена зависимость эффективности разделения газовой смеси от состава абсорбента и проведено сравнение с традиционным мембранным газоразделением.

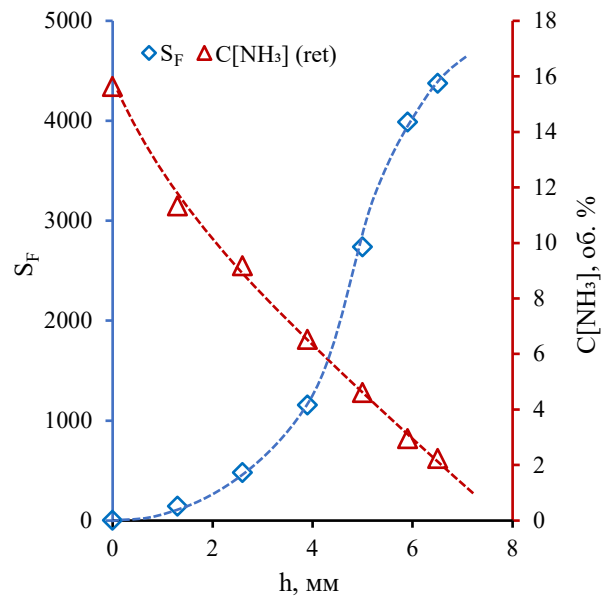


Рисунок 3 – Зависимость фактора разделения и концентрации аммиака в потоке ретентата от толщины слоя жидкого абсорбента

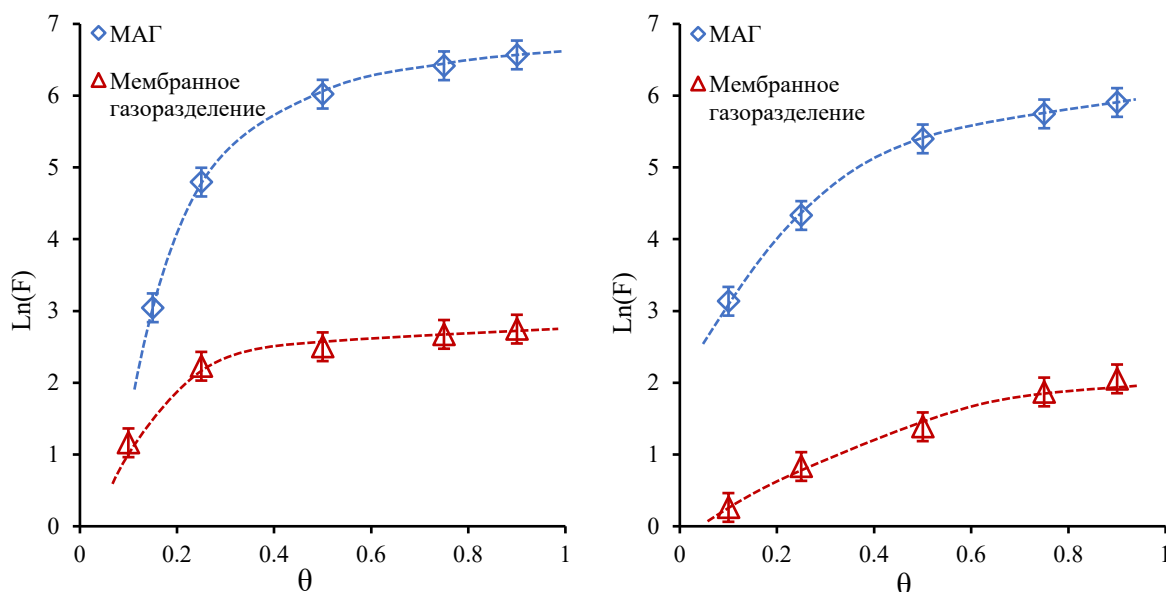


Рисунок 4 – Эффективность разделения газовой смеси NH₃/N₂ (слева) и NH₃/H₂ (справа) методами мембранно-абсорбционного газоразделения и традиционного мембранного газоразделения

Также, в рамках работы была выполнена экспериментальная оценка эффективности метода мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием коммерчески-доступных ионных жидкостей: [bmim][Tf₂N], [bmim][BF₄], [bmim][PF₆]. Наиболее высокая эффективность разделения обеих газовых смесей достигается при использовании ионной жидкости [bmim][BF₄]. Автор связывает это с тем, что анион [BF₄]⁻ обеспечивает оптимальный баланс физико-химических свойств для абсорбции аммиака: с одной стороны, он демонстрирует максимальную растворяющую способность по отношению к NH₃ благодаря подходящему размеру и способности к образованию водородных связей, а с другой – его умеренная вязкость и компактная структура создают наименьшее диффузионное сопротивление по сравнению с более объемными анионами [Tf₂N]⁻ и [PF₆]⁻, что в совокупности обеспечивает как высокую емкость абсорбента, так и благоприятную кинетику массообмена. Была достигнута чистота конечного продукта 99.93 об.% и 99.86 об.% при разделении газовых смесей NH₃/N₂ и NH₃/H₂ с использованием комбинированной системы Лестосил-водный раствор ПЭГ-400 (80 масс.%). В случае использования системы ПВТМС-[bmim][BF₄] были достигнуты следующие показатели: 99.997 об.% и 99.98 об.% для систем NH₃/N₂ и NH₃/H₂ соответственно.

Затем была проведена оценка эффективности еще одного класса перспективных абсорбентов аммиака – глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) на основе тиоционата аммония (NH₄SCN) в качестве жидкого абсорбента (рисунок 5). Выбор NH₄SCN в качестве абсорбента для выделения аммиака обусловлен наличием в его структуре катиона аммония, который обеспечивает химическое сродство к аммиаку за счет кислотно-основного взаимодействия и образования водородных связей. Это подтверждается способностью NH₄SCN

формировать твердые аммиакаты состава $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$ (где $n=1-8$). Кроме того, тиоцианат-анион SCN^- и подобранный донор водородных связей, например, глицерин создают синергетический эффект, дополнительно усиливая абсорбционную емкость за счет множественных центров взаимодействия с молекулами NH_3 при сохранении вязкости.

Для исследования были выбраны четыре наиболее перспективных ГЭР: $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{G}$, $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{EG}$, $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{U}$ и ГЭР на основе ИЖ $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]:\text{U}$. Результаты показали, что наиболее перспективными сорбентами являются глубокие эвтектические растворители на основе тиоцианата аммония и мочевины и на основе тиоцианата аммония и этиленгликоля. При использовании $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{U}$, процесс газоразделения проходил наиболее стабильно при изменении потока рециркуляции ретентата, а разброс значений концентрации аммиака не превышает 1.1 об.%

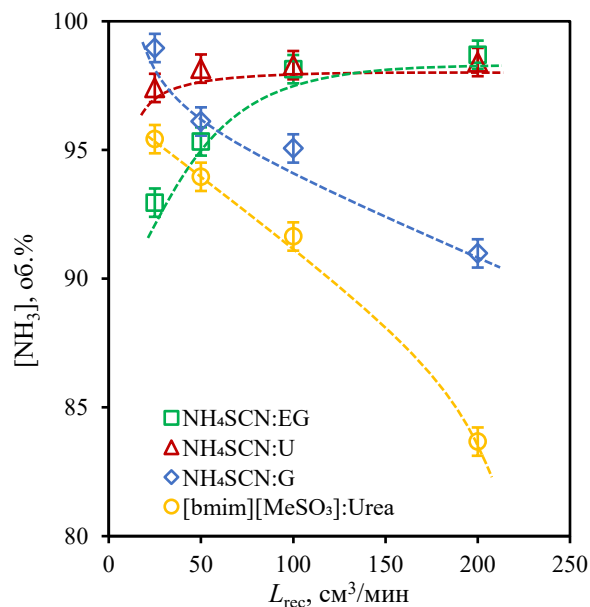


Рисунок 5 – Зависимость содержания аммиака в потоке пермеата от величины потока рециркуляции ретентата

Глубокий эвтектический растворитель $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{EG}$ продемонстрировал наиболее эффективное выделение аммиака при наибольшем значении рецикла ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$), содержание аммиака составило 98.42 об.%. Глубокий эвтектический растворитель с глицерином имеет наибольшую сорбционную емкость по аммиаку (176.4 г/кг) и демонстрирует наибольшую концентрацию аммиака в потоке пермеата среди рассмотренных – 98.96 мол.%. Однако с увеличением потока, эффективность заметно снижается и при потоке $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ составляет 90.98 об.%. Такое же поведение наблюдается и для ГЭР на основе ИЖ $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]:\text{U}$, где наибольшая эффективность разделения (содержание $\text{NH}_3 = 95.42 \text{ об.}\%$) наблюдается при значении потока рециркуляции $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ и снижается до 83.67 об.% в случае $200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Также, в рамках настоящей работы была исследована кинетика достижения стационарного состояния процесса выделения аммиака методом мембранно-абсорбционного газоразделения. Кинетика отслеживалась по содержанию водорода в потоке пермеата с момента запуска процесса до установления постоянства содержания H_2 в потоке пермеата (рисунок 6).

В результате сравнения представленных зависимостей видно, что использование сорбента $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{EG}$, ранее продемонстрировавшего наивысшую эффективность разделения, позволяет сократить время достижения стационарного состояния процесса (2 ч 45 мин) для всех рассмотренных величин потока рециркулирующего потока.

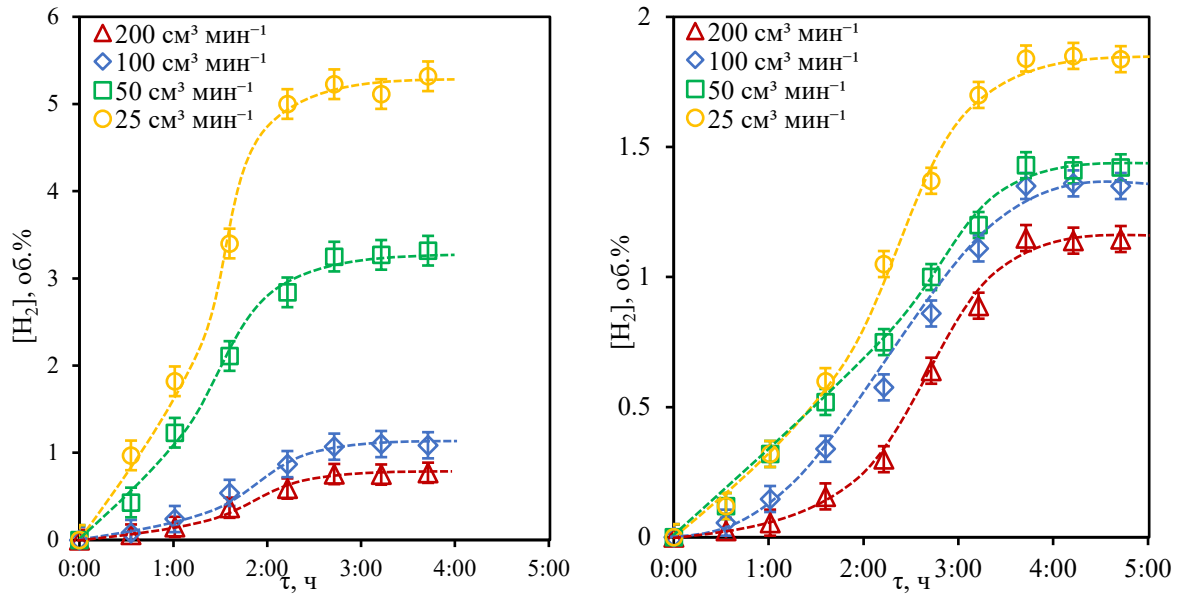


Рисунок 6 – Зависимость содержания водорода от времени процесса в случае использования $NH_4SCN:EG$ (слева) и $NH_4SCN:U$ (справа) в качестве сорбента в ходе установления стационарного состояния процесса при 4 различных потоках рецикла

Таким образом, был сделан вывод, что система ПВТМС – $NH_4SCN:U$ является наиболее эффективной в задаче выделения аммиака методом мембранно-абсорбционного газоразделения благодаря достижению стабильно высокой концентрации аммиака в потоке пермеата во всем диапазоне исследованных потоков.

Дальнейшая интенсификация процесса направлена на увеличение удельной производительности и возможна за счет увеличения эффективной площади мембраны на единицу объема массообменного аппарата. Среди различных известных конфигураций мембранных модулей, наибольшей плотностью упаковки характеризуется половолоконная конфигурация.

В четвертой главе представлены этапы разработки половолоконного модуля МАГ.

Основной задачей при разработке конструкции являлось реализация принципов мембранно-абсорбционного газоразделения, где разделение осуществляется в объеме абсорбента, помещенного на поверхность селективной мембраны. Было создано 2 типа модулей. Первый представлял собой два типа половолоконных мембран (ультрафильтрационные и газоразделительные), помещенные в кожух, заполненный абсорбентом. Газовая смесь подавалась через ультрафильтрационные волокна, через которые вступала во взаимодействие с жидким абсорбентом. Абсорбированный раствором аммиак попадал на газоразделительное волокно, проникал через него, десорбировался со стороны пермеата и отводился постоянным потоком гелия. Такая конфигурация модуля позволяла повысить производительность по

сравнению с плоскокамерной конфигурацией модуля, однако имела ряд недостатков. Основным недостатком предложенной модели является невозможность обеспечить упорядоченность и расположение волокон разных типов в модуле, что приводит к возможности контакта двух волокон, неконтролируемым величинам толщины слоя абсорбента между волокнами двух типов, невозможности практического точного повторения конструкции.

Второй тип модуля отличается взаимным расположением системы газ-абсорбент-мембрана «волокно в волокне». Принципиальная схема представлена на рисунке 7.

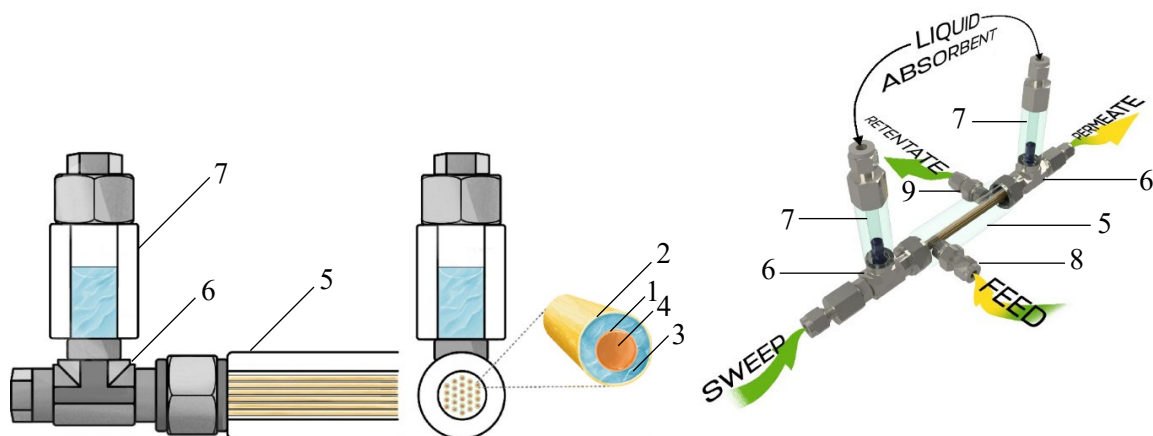


Рисунок 7 – Принципиальная схема полволоконного мембранно-абсорбционного модуля

1 – газоразделительная полволоконная мембрана; 2 – ультрафильтрационная полволоконная мембрана; 3 – жидкий абсорбент; 4 – подмембранное пространство газоразделительной мембраны; 5 – кожух; 6 – тройник; 7 – прозрачные контейнеры; 8, 9 – фитинги

Газоразделительное волокно (1) помещается внутрь ультрафильтрационного (2), а межволоконный объем заполняется жидким абсорбентом (3). Питающая газовая смесь в этом случае подается под давлением снаружи и через ультрафильтрационное волокно (2) взаимодействует с жидким абсорбентом (3). Под действием градиента давлений и градиента концентраций в питающем потоке и в подмембранном пространстве (4), растворенные в жидкости молекулы газа сорбируются на поверхности внутренней газоразделительной мембраны (1), диффундируют через нее и десорбируются в подмембранном пространстве (4), откуда отводятся из модуля продувочным газом.

Реализована такая комбинированная система «волокно в волокне» из двух типов полволоконных полимерных мембран: ультрафильтрационная полволоконная мембрана (1) ПС-50, предоставленная Лабораторией мембранных процессов Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, и газоразделительная асимметричная полволоконная мембрана (2) из полисульфона. Волокна помещаются в кожух цилиндрической формы (5), по обоим торцам которого накручиваются тройники (6). Ультрафильтрационные волокна обрезаются и герметизируются на торцах кожуха, а газоразделительные проходят вдоль

тройников и герметизируются на выходе из них. К оставшемуся третьему выходу тройников присоединяются прозрачные контейнеры (7), через которые осуществляется заполнение межволоконного пространства абсорбентом. На внешней поверхности цилиндрического кожуха разделительной ячейки закреплены два ниппеля: один – для ввода питающей смеси (8), а другой – для отведения ретентата (9).

Представленная система «волокно в волокне» решает сразу несколько технологических задач, среди которых: создание равномерного слоя абсорбента вокруг каждого газоразделительного волокна, возможность тонкой настройки толщины слоя абсорбента и, как следствие, производительности и селективности процесса и равномерная подача питающей газовой смеси к каждому волокну через внешние ультрафильтрационные волокна.

Было проведено экспериментальное определение оптимальной конфигурации разделительной ячейки. Ключевым критерием являлась её производительность (генерируемый поток пермеата) при сохранении селективности процесса, которая потенциально может обеспечить улавливание аммиака в одну стадию. По результатам исследования было определено, что конфигурация типа «волокно в волокне» обеспечивает больший поток пермеата, что объясняется меньшим отношением объема абсорбента к площади газоразделительной мембраны, так как жидкость находится в зазоре, образованным двумя типами волокон, а не во всем объеме кожуха ячейки.

Одним из параметров модуля, влияющих на производительность, является соотношение газоразделительных волокон, через которые отводится продукт, к ультрафильтрационным, через которые подается питающая газовая смесь. Сравнение двух типов модулей было проведено для модулей с разным соотношением газоразделительных мембран к ультрафильтрационным – 2:1 и 1:1. Было показано, что модуль типа «волокно в волокне» демонстрирует большую производительность. При исследовании процесса в модуле типа «волокно в волокне» с двумя газоразделительными мембранами внутри ультрафильтрационной было установлено существенное увеличение потока пермеата и крайне низкая селективность процесса, сопоставимая с классическим процессом газоразделения. Это связано с тем, что при наличии двух газоразделительных волокон внутри одного ультрафильтрационного, происходит «сливание» поверхностей мембран, что приводит к резкому снижению высоты жидкого слоя между мембранами, что, с одной стороны позволяет получать высокие значения объемного расхода потока пермеата, но с другой, приводит к низким значениям селективности процесса. При тестировании конфигурации ячейки типа «волокно в волокне» с соотношением волокон 1:1 было установлено, что проблемы, описанной выше, не наблюдается, и такая ячейка позволяет довольно эффективно улавливать аммиак из газовой смеси. Поэтому для дальнейших исследований была выбрана именно такая конфигурация ячейки с соотношением волокон 1:1.

Пятая глава посвящена оценке эффективности разработанного волоконного мембранно-абсорбционного модуля на примере разделения пятикомпонентной модельной газовой смеси.

Пятикомпонентная модельная газовая смесь повторяет состав компонентов потока рециркуляции процесса Габера-Боша после выхода из сепаратора и перед реактором. Он состоит из водорода и азота с небольшой долей метана, аммиака и аргона: $H_2/N_2/CH_4/Ar/NH_3=62.53/23.1/7.49/2.38/4.5$ об. %.

Тестирование разработанного аппарата было проведено в безотборном режиме по ретентату. Через 60 минут после начала эксперимента концентрация аммиака установилась на уровне 99.74 об. %, что в 22 раза больше его концентрации в питающем потоке, что говорит о высокой эффективности предложенной конфигурации модуля.

Затем было проведено экспериментальное исследование влияния состава продувочного газа в пермеате на эффективность выделения аммиака. Сначала в качестве продувочного газа исследовали гелий. Благодаря своей инертности, гелий позволяет забирать продукт из подмембранного пространства газоразделительного волокна без взаимодействия с компонентами смеси, самим волокном и другими элементами системы. Кроме того, поскольку детектор по теплопроводности газового хроматографа также использует гелий в качестве газа-носителя, продувочный гелий не будет создавать дополнительных пиков на хроматограмме. Эксперимент показал, что концентрация аммиака на выходах из модуля увеличивалась с ростом питающего потока и составила 96.1 об. % при потоке 42.5 см³/мин. Следующий эксперимент проводился с газовой смесью содержащей 75 об. % водорода и 25 об. % азота. Эта газовая смесь по составу практически идентична газовому потоку, движущемуся к сепаратору, за исключением небольшого содержания метана и аргона (1.03 и 0.27 об. % соответственно). В режиме продувки газовой смесью азота и водорода концентрация аммиака достигла 97.5 об. % при потоке 42.5 см³/мин. При этом концентрация аммиака в потоке ретентата составляет 1.5 об. %. Результаты представлены на рисунке 8.

Содержание H_2 , N_2 , Ar и CH_4 в пермеате также было исследовано для обоих вариантов (рисунок 9) и можно сделать вывод, что при продувке азотно-водородной смесью полости низкого давления наблюдается снижение их концентраций. Это объясняется тем, что при замене продувочного газа с гелия на азотоводородную смесь, снижается движущая сила массопереноса азота и водорода и увеличивается у аммиака. Концентрации H_2 и N_2 изменяются от 10.5 до 1.63 об. % и от 3.51 до 0.62 об. % для H_2 и N_2 соответственно, в случае увеличения расхода питающей смеси с 30.5 см³/мин до 42.5 см³/мин. И эти значения ниже на 0.84 – 1.83 и 0.25 – 0.82 об. % для H_2 и N_2 соответственно, чем при продувке гелием. Рассматривая содержание Ar и CH_4 в потоке

пермеата при продувке смесью H_2/N_2 видно, что эти значения на 60 % ниже во всем рассмотренном диапазоне величин расхода питающей смеси, чем при продувке гелием.

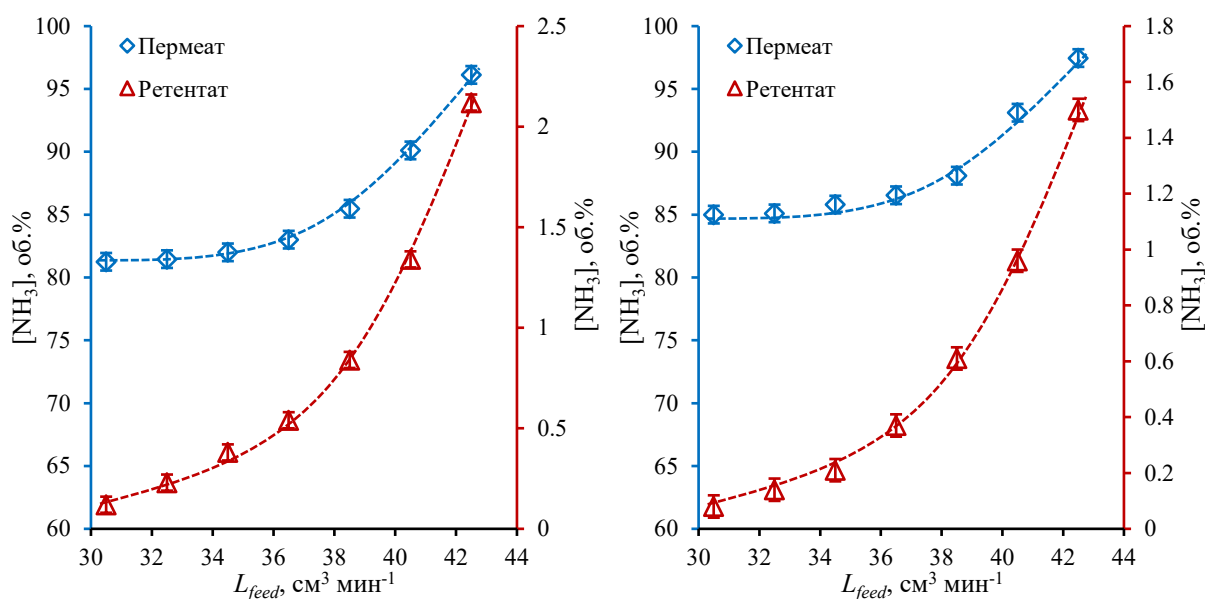


Рисунок 8 – Концентрация NH_3 (мол. %) в потоках пермеата и ретентата в случае продувки ячейки гелием (слева) и смесью N_2/H_2 (справа) в зависимости от величины питающего потока (cm^3/min) в процессе улавливания аммиака

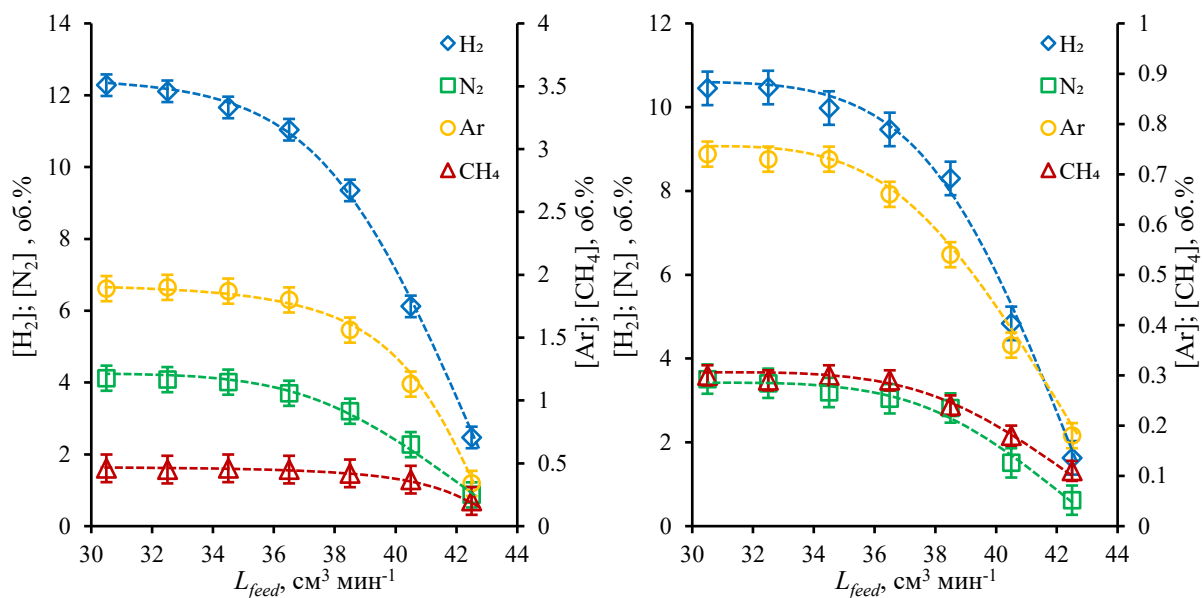


Рисунок 9 – Концентрация H_2 , N_2 , Ar и CH_4 (об.%) в потоках пермеата и ретентата в случае продувки ячейки гелием (слева) смесью H_2/N_2 (справа) в зависимости от величины питающего потока (cm^3/min) в процессе улавливания аммиака

Для режима продувки полости низкого давления азотно-водородной смесью проведено исследование кинетики выхода на стационарное состояние и представлены зависимости концентрации аммиака в потоке пермеата от времени (рисунок 10). Время, необходимое для

установления стационарного режима, находится в диапазоне от 4 до 5.25 часов, и оно сильно зависит от расхода питающего потока. Более того, время, необходимое для установления стационарного режима, уменьшается с ростом расхода питающего потока. Поскольку стационарный режим устанавливается, когда абсорбент полностью насыщен аммиаком, то, чем выше расход питающей смеси, тем быстрее достигается стационарный режим процесса. Было установлено, что для того же абсорбента при использовании радиальной конфигурации ячейки с плоской мембраной, где отношение объема абсорбента к площади мембраны намного выше, время, необходимое для установления стационарного состояния, составляет 3 часа 45 минут. Несмотря на уменьшение количества абсорбента, что в целом означает более короткий путь прохождения молекул газа и меньший насыщаемый объем абсорбента, увеличение времени достижения стационарного состояния по сравнению с предыдущим исследованием объясняется более низким содержанием аммиака в разделяемой смеси (15.5 и 4.5 об.% NH_3). Кроме того, в этом исследовании смесь содержит 4 других компонента, диффузия которых через абсорбент влияет на насыщение ГЭР.

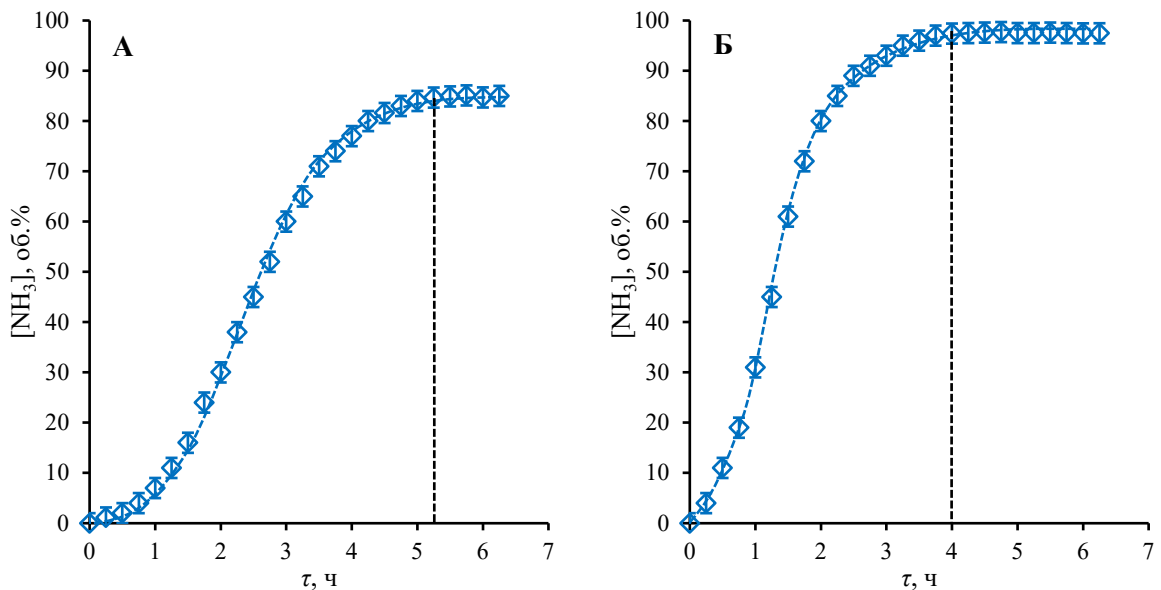


Рисунок 10 – Концентрация NH_3 (об. %) в потоке пермеата в зависимости от длительности проведения процесса (ч) в ходе установлении стационарного режима при величине расхода питающего потока

А – 30.5 см³/мин; Б – 42.5 см³/мин

В результате экспериментального исследования новой конфигурации мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки для улавливания аммиака было показано, что предельная достижимая концентрация NH_3 в пермеате составляет 97.5 об. % (в случае режима продувки смесью H_2/N_2), в то время как продувка полости низкого давления гелием обеспечивает концентрирование аммиака до 96.12 об. % в потоке пермеата. Тем не менее, существует компромисс между концентрацией аммиака и степенью его извлечения, поэтому максимальное

содержание NH_3 в пермеате связано с его потерями в ретентате (до 1.5 и 2.12 об. % остаточного NH_3 в режиме продувки смесью H_2/N_2 и гелием, соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Разработана и создана экспериментальная установка мембранно-абсорбционного газоразделения с полуволоконным модулем оригинальной конструкции («волоконно в волокне»), позволяющая реализовать равномерный контакт газовой смеси с абсорбентом и эффективный отвод целевого компонента.

2. Экспериментально определены газотранспортные характеристики четырех типов мембран (ПСФ, ПЭИ+ПИ, ПВТМС, Лестосил). Показано, что полисульфоновая мембрана является оптимальной по сочетанию проницаемости (1691 GPU по NH_3) и технологичности.

3. Исследованы сорбционные свойства широкого круга абсорбентов. Наибольшую эффективность в МАГ продемонстрировали глубокие эвтектические растворители $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{Urea}$ и $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{EG}$, обеспечивающие стабильный процесс и высокую чистоту пермеата.

4. Установлена зависимость фактора разделения от толщины слоя абсорбента; оптимальная толщина для системы ПЭГ-400/Лестосил составляет 6 мм.

5. Созданный полуволоконный модуль МАГ позволяет снизить содержание аммиака в модельном рецикле с 4.5 до 1.5 об.% и получить пермеат с концентрацией NH_3 до 97.5 об.% при использовании в качестве продувочного газа азотоводородной смеси.

6. Впервые получены кинетические характеристики МАГ в полуволоконной конфигурации; время выхода на стационарный режим составляет от 4 до 5.25 ч.

7. Совокупность полученных результатов доказывает перспективность применения мембранно-абсорбционного газоразделения для интенсификации стадии выделения аммиака в процессе Габера–Боша и создаёт основу для опытно-промышленной реализации.

Приведенные в работе результаты исследований могут быть использованы в химической промышленности, в частности, в процессе Габера-Боша для эффективного выделения аммиака и интенсификации процесса. Тематика имеет перспективы дальнейших исследований, а именно: изучение стабильности системы мембрана-абсорбент в условиях долгосрочной работы.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

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)

Тезисы докладов и материалов конференций:

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.

Патент:

1. Патент № 2810484 С1 Российская Федерация, МПК C01C 1/12, B01D 53/14, B01D 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».