

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)

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор  
Воротынцев И.В.

Москва – 2026

## Оглавление

Введение .....	4
Глава 1. Обзор литературных источников .....	8
1.1. Физико-химические основы разделения газов.....	8
1.2. Методы выделения аммиака .....	9
1.2.1. Конденсационные и низкотемпературные методы выделения аммиака.....	9
1.2.2. Адсорбционные методы выделения аммиака из газовых смесей .....	10
1.2.3. Абсорбционные методы выделения аммиака из газовых смесей .....	12
1.2.4. Мембранные методы выделения аммиака из газовых смесей.....	14
1.2.4.1. Полимерные материалы для разделения аммиака.....	15
1.2.4.2. Пластификация и деградация мембран под действием аммиака .....	16
1.2.4.3. Транспорт аммиака в полимерных мембранах .....	16
1.2.4.4. Неорганические и композитные мембраны.....	17
1.2.4.5. Инженерные ограничения мембранных методов для NH <sub>3</sub> .....	18
1.2.4.6. Ограничения одноступенчатого мембранного разделения аммиака и особенности технологической реализации.....	18
1.2.4.7. Обзор материалов мембран для газоразделения.....	20
1.3. Гибридные процессы газоразделения .....	27
1.4. Обзор жидких абсорбентов .....	30
Глава 2. Материалы, методы и подходы .....	43
2.1. Конструкция и описание плоскокамерного радиального модуля мембранно-абсорбционного газоразделения.....	45
2.3. Изучение влияния толщины слоя абсорбента на эффективность выделения аммиака с помощью плоскокамерного мембранно-абсорбционного модуля .....	49
2.4. Оценка эффективности использования ионных жидкостей в качестве абсорбента в методе мембранно-абсорбционного газоразделения.....	50
2.4.1. Приготовление сорбирующих растворов .....	51
2.4.2. Метод газовой хроматографии .....	52
2.4.3. Измерение проницаемости индивидуальных газов методом Дайнеса- Баррера .....	54
2.5. Оценка эффективности применения глубоких эвтектических растворителей в качестве абсорбента в методе мембранно-абсорбционного газоразделения .....	55
2.5.1. Аналитическое обеспечение .....	57

2.6.	Тестирование сконструированного мембранно-абсорбционного модуля. ....	59
2.6.1.	Используемые материалы .....	60
2.6.2.	Экспериментальная процедура.....	62
2.7.	Оценка эффективности полволоконного мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля в задачах выделения аммиака .....	63
2.7.1.	Экспериментальная установка.....	63
2.7.2.	Определение массообменных характеристик мембраны.....	65
Глава 3.	Экспериментальная оценка эффективности плоскокамерного мембранно-абсорбционного модуля для задач выделения аммиака .....	68
3.1.	Оценка эффективности мембранно-абсорбционного газоразделения.....	68
3.1.1.	Измерение проницаемости индивидуальных газов.....	68
3.1.2.	Результаты и обсуждение.....	69
3.1.3.	Исследование влияния толщины слоя абсорбента в мембранно-абсорбционном модуле на эффективность газоразделения.....	77
3.2.	Глубокие эвтектические растворители в качестве абсорбента в мембранно-абсорбционном газоразделении.....	78
Глава 4.	Разработка и создание модуля мембранно-абсорбционного газоразделения с полволоконной конфигурацией ячейки .....	87
Глава 5.	Оценка эффективности полволоконного мембранно-абсорбционного модуля .....	93
5.1.	Тестирование разработанного полволоконного мембранно-абсорбционного модуля.....	93
5.2.	Оценка эффективности полволоконного мембранно-абсорбционного модуля для задач выделения аммиака в процессе Габера-Боша. Режим продувки гелием полости низкого давления .....	94
5.3.	Экспериментальное определение эффективности улавливания аммиака в мембранно-абсорбционной ячейке. Режим продувки смесью $H_2/N_2$ полости низкого давления. ....	97
5.4.	Динамика установления стационарного режима.....	99
Заключение	.....	102
Список литературы	.....	103
Приложение 1. Патент на изобретение	.....	113

## Введение

**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 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.

**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  $\text{NH}_4\text{SCN}$  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  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$  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 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.%  $\text{NH}_3$ . 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 смещения 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 Габера-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.).

**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 1 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.

## Глава 1. Обзор литературных источников

### 1.1. Физико-химические основы разделения газов

Аммиак ( $\text{NH}_3$ ) – полярное низкомолекулярное соединение с выраженной химической активностью (дипольный момент молекулы  $\text{NH}_3$  в газовой фазе составляет  $4.88 \cdot 10^{30}$  Кл · м) и высокой склонностью к межмолекулярному специфическому взаимодействию (включая водородные связи), что отличает его от основных компонентов его синтез: азота ( $\text{N}_2$ ) и водорода ( $\text{H}_2$ ), а также определяет специфику процессов его выделения и очистки [1, 2].

Физико-химические свойства аммиака создают одновременно и преимущества, и ограничения для технологических схем выделения. Температура кипения аммиака при стандартных условиях составляет величину минус 33.3 °С, а температура плавления – минус 77.7°С [3]; эти значения существенно отличаются от соответствующих величин для азота и водорода, что позволяет селективно конденсировать  $\text{NH}_3$  при охлаждении без конденсации  $\text{N}_2/\text{H}_2$ . Одновременно с этим при повышенных давлениях и в присутствии непрореагировавших компонентов реакционной смеси устанавливается равновесное остаточное содержание  $\text{NH}_3$  в газовой фазе после конденсации, что требует либо интенсификации конденсационного отделения, либо применения других принципов извлечения [4].

Ключевое свойство аммиака для процессов выделения – исключительно высокая растворимость в воде и полярных средах [5]. Растворимость  $\text{NH}_3$  в воде характеризуется выраженной температурной зависимостью, что делает абсорбционные подходы естественной базой для извлечения  $\text{NH}_3$  из газовых потоков [6]. Высокая растворимость аммиака в воде сопровождается установлением равновесия  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  и тепловыми эффектами растворения, которые необходимо учитывать при проектировании контактных аппаратов и регенерации абсорбента.

Как основание, аммиак в водной среде образует аммоний-ион; величина  $\text{pK}_a$  ( $\text{NH}_4^+$ ) при 25 °С составляет около 9,25, что определяет pH-зависимость распределения  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  и напрямую влияет на эффективность захвата в водных и химически связывающих абсорбентах. В технологических схемах это означает, что абсорбционные методы могут быть как физическими, так и химическими, однако выбор режима определяется энергетическими затратами на регенерацию и эксплуатационными ограничениями [6].

Аммиак и его водные растворы рассматриваются как коррозионно-активные среды по отношению к ряду металлов и сплавов, включая медьсодержащие материалы и некоторые стали; характер коррозии зависит от состава среды, наличия кислорода и температурно-напряжённого состояния [7]. В связи с этим требования к материалам аппаратов для извлечения  $\text{NH}_3$  оказываются критически значимыми.

В технологическом контексте синтеза аммиака промышленный процесс Габера-Боша реализуется с рециркуляцией непрореагировавших  $N_2$  и  $H_2$ : после отделения образовавшегося  $NH_3$  конденсацией при синтез-давлении непрореагировавший газ возвращается в реактор циркуляционным компрессором [8]. Наличие остаточного аммиака в циркуляционном газе рассматривается как фактор, влияющий на термодинамическую эффективность контура и требования к системам отделения и очистки.

Следовательно, совокупность свойств  $NH_3$  – высокая полярность, растворимость в воде, фазовое поведение, химическая активность и коррозионные эффекты – формирует физико-химическую основу для анализа методов его выделения из газовых смесей.

## **1.2. Методы выделения аммиака**

### **1.2.1. Конденсационные и низкотемпературные методы выделения аммиака**

Конденсационное отделение аммиака является базовой операцией промышленного синтеза  $NH_3$  по процессу Габера-Боша. После выхода реакционной смеси из каталитического реактора поток охлаждается, и образовавшийся аммиак отделяется в виде жидкой фазы при сохранении непрореагировавших  $N_2$  и  $H_2$  в газовой фазе. Подобная схема применяется на всех крупных производствах синтеза аммиака и рассматривается как технологический стандарт [4, 8].

В условиях синтеза (10–30 МПа) равновесная температура конденсации существенно повышается, что позволяет осуществлять отделение  $NH_3$  при температурах порядка минус 10...минус 20 °С [9]. При этом даже при глубоком охлаждении в циркуляционном газе сохраняется остаточное содержание аммиака, обусловленное термодинамическим равновесием реакции синтеза и парциальным давлением  $NH_3$  в газовой фазе [10].

С точки зрения термодинамики процесс конденсации определяется фазовым равновесием системы  $NH_3-N_2-H_2$  при заданных давлении и температуре. Для оценки степени извлечения аммиака применяются расчёты фазового равновесия с использованием кубических уравнений состояния (Peng–Robinson, Soave–Redlich–Kwong) и их модификаций, позволяющих рассчитать содержание  $NH_3$  в газовой фазе после охлаждения [11]. Показано, что снижение температуры охлаждения увеличивает степень конденсации, однако сопровождается существенным ростом энергетических затрат холодильного цикла [12].

Энергетический анализ процесса синтеза аммиака демонстрирует, что система охлаждения и конденсации продукта относится к наиболее энергоёмким узлам установки. Доля энергопотребления холодильных компрессоров и теплообменных аппаратов составляет значимую часть общего энергобаланса производства [13]. В работах по модернизации процесса подчёркивается, что повышение эффективности отделения  $NH_3$  без существенного увеличения холодильной мощности является одним из ключевых направлений интенсификации синтеза.

К ограничениям конденсационных методов относятся зависимость эффективности отделения от давления контура, необходимость крупногабаритных теплообменных аппаратов при больших расходах циркуляционного газа и снижение экономической целесообразности при концентрировании малых концентраций  $\text{NH}_3$  (менее 1 – 2 об.%).

Дополнительным фактором является влияние инертных компонентов. Наличие аргона и метана в циркуляционном газе, поступающих с сырьём, изменяет тепловой баланс и требует поддержания определённого уровня продувки контура, что влияет на распределение  $\text{NH}_3$  между фазами и общий коэффициент циркуляции [2].

Несмотря на промышленное применение, конденсация не обеспечивает гибкого регулирования остаточной концентрации  $\text{NH}_3$  без увеличения энергоёмкости. Для агрегатов производительностью 1000–3000 т/сутки расход циркуляционного газа может превышать сотни тысяч  $\text{Nm}^3/\text{ч}$ , что накладывает ограничения на размеры теплообменных аппаратов и мощность холодильных компрессоров. Снижение температуры охлаждения даже на 5 – 10 °С приводит к росту потребляемой мощности вследствие увеличения тепловой нагрузки холодильного цикла.

В энергетических обзорах процесса синтеза аммиака подчёркивается, что интеграция теплообменных потоков и оптимизация холодильного цикла являются ключевыми задачами снижения удельного энергопотребления [14]. Однако дальнейшее углубление охлаждения ради концентрирования остаточного аммиака часто оказывается экономически неоправданным. Это формирует предпосылки для рассмотрения альтернативных или комбинированных решений, способных работать при более мягких температурных режимах.

Таким образом, конденсационные методы являются технологической основой отделения аммиака, однако их энергетическая зависимость от степени охлаждения и ограниченная эффективность при концентрировании остаточных концентраций обосновывают необходимость поиска дополнительных подходов к разделению.

### **1.2.2. Адсорбционные методы выделения аммиака из газовых смесей**

Адсорбционные процессы являются одним из наиболее изученных и промышленно реализуемых подходов к селективному извлечению компонентов из газовых смесей [15]. Принцип метода основан на различии в способности компонентов адсорбироваться на поверхности пористых материалов при заданных условиях давления и температуры; количественно процесс описывается изотермами адсорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, ВЕТ) и теориями поверхностных взаимодействий [16].

Для аммиака, обладающего высокой полярностью и выраженными кислотно-основными свойствами, адсорбция является естественным и эффективным механизмом захвата вследствие сильных специфических взаимодействий с поверхностью оксидов, цеолитов и углеродных

материалов [17, 18]. Показано, что  $\text{NH}_3$  активно адсорбируется на кислотных центрах цеолитов и алюмосиликатов, а также на модифицированных углеродных сорбентах, где возможны как физическая адсорбция, так и химические механизмы связывания [19].

Величина адсорбционной ёмкости существенно зависит от природы поверхности, удельной площади, распределения пор и кислотно-основных характеристик материала. Для микропористых сорбентов, таких как цеолиты, характерна высокая селективность по отношению к  $\text{NH}_3$  за счёт его малого кинетического диаметра и сильного дипольного момента. При этом процесс может сопровождаться тепловыми эффектами адсорбции, требующими учёта при расчёте динамики слоя и регенерации адсорбента.

Классическими адсорбентами для  $\text{NH}_3$  являются цеолиты и активированные угли. Цеолиты характеризуются регулярной микропористой структурой и наличием катионных центров, способных взаимодействовать с полярными молекулами. Показано, что аммиак демонстрирует существенно более высокую адсорбционную ёмкость в цеолитах по сравнению с неполярными газами ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), что обусловлено электростатическим взаимодействием  $\text{NH}_3$  с катионными центрами каркаса [17, 20].

Для цеолитов типа 13X, ZSM-5 и других алюмосиликатных структур описаны изотермы адсорбции  $\text{NH}_3$ , характеризующиеся высокой начальной крутизной при низких парциальных давлениях, что свидетельствует о сильном взаимодействии молекул аммиака с поверхностью. Теплота адсорбции  $\text{NH}_3$  в цеолитах может превышать 30–40 кДж/моль, что значительно выше по сравнению с азотом и водородом [21].

Активированные угли также демонстрируют высокую сорбционную способность по отношению к аммиаку за счёт развитой удельной поверхности и наличия кислородсодержащих функциональных групп. Однако механизм адсорбции на углях менее селективен по сравнению с цеолитами и существенно зависит от химии поверхности и степени окисленности материала.

В последние годы значительное внимание уделяется металлоорганическим каркасам (MOF) как перспективным адсорбентам для  $\text{NH}_3$ . Благодаря высокой удельной поверхности, регулируемого порообразования и наличию координационно-ненасыщенных металлических центров, MOF демонстрируют повышенное сродство к аммиаку [22, 23].

Показано, что некоторые MOF способны адсорбировать аммиак в количествах, превышающих 10–15 ммоль/г при умеренных давлениях. Вместе с тем высокая химическая активность  $\text{NH}_3$  может приводить к частичной деградации каркасной структуры и снижению стабильности материала при циклической регенерации [24].

Таким образом, несмотря на высокую адсорбционную ёмкость, практическое применение MOF в непрерывных циклических процессах выделения  $\text{NH}_3$  требует решения задач долговременной химической устойчивости и механической прочности.

Промышленная реализация адсорбционных методов осуществляется преимущественно в циклическом режиме: короткоцикловая адсорбция (КЦА) и температурно-циклическая адсорбция (ТЦА). В КЦА адсорбция протекает при повышенном давлении, а регенерация – при его понижении; в ТЦА для десорбции используется нагрев адсорбента [25].

Для систем, содержащих аммиак, выбор режима регенерации осложняется высокой теплотой адсорбции и значительными тепловыми эффектами, сопровождающими сорбцию  $\text{NH}_3$ . Многокомпонентность газовой смеси приводит к конкурентной адсорбции и перераспределению компонентов на поверхности адсорбента.

Моделирование адсорбционных циклов для систем  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$  показывает, что достижение высокой степени извлечения аммиака требует увеличения времени цикла либо массы адсорбента, что приводит к росту габаритов аппаратов и капитальных затрат [26].

Несмотря на высокую селективность по  $\text{NH}_3$ , адсорбционные методы обладают рядом системных ограничений.

- 1) Тепловые эффекты. Высокая теплота адсорбции приводит к локальному нагреву слоя адсорбента и снижению эффективной ёмкости в динамическом режиме.
- 2) Регенерация. Для полной десорбции  $\text{NH}_3$  требуется либо существенное снижение давления, либо повышение температуры, что увеличивает энергозатраты.
- 3) Химическая устойчивость. При многократных циклах возможна деградация адсорбента, особенно в присутствии влаги и примесей.
- 4) Массообменные ограничения. При высоких скоростях газа эффективность захвата может снижаться вследствие ограничений внутренней диффузии в микропористой структуре.

В целом адсорбционные процессы демонстрируют высокую эффективность при улавливании аммиака из разбавленных потоков или при очистке газов от  $\text{NH}_3$  до низких концентраций. Однако их интеграция в высоконапорный циркуляционный контур синтеза аммиака требует комплексного анализа тепловых, кинетических и регенерационных аспектов.

### **1.2.3. Абсорбционные методы выделения аммиака из газовых смесей**

Абсорбция является одним из наиболее термодинамически обоснованных методов извлечения аммиака из газовых потоков, что обусловлено высокой растворимостью  $\text{NH}_3$  в воде и полярных жидкостях, а также его способностью к кислотно-основным взаимодействиям [2, 6]. В отличие от адсорбции, где захват происходит на поверхности твёрдого материала, абсорбционные процессы реализуются в объёме жидкой фазы, что обеспечивает высокую удельную ёмкость по аммиаку и возможность непрерывной работы при больших расходах газа.

Растворимость аммиака в воде при 25 °С является одной из самых высоких среди распространённых газов; равновесное содержание  $\text{NH}_3$  в водной фазе определяется

температурой, давлением и рН среды [27]. Высокая растворимость обусловлена как физическим растворением, так и установлением кислотно-основного равновесия:



Доля свободного  $\text{NH}_3$  и аммоний-иона определяется значением рН и величиной  $\text{pK}_a \approx 9,25$  (25 °С), как было отмечено выше. В нейтральных и слабощелочных средах значительная часть аммиака присутствует в виде  $\text{NH}_4^+$ , что увеличивает суммарную ёмкость раствора по отношению к газовой фазе.

С термодинамической точки зрения физическая абсорбция описывается законом Генри и уравнениями фазового равновесия. Константа Генри для  $\text{NH}_3$  демонстрирует выраженную температурную зависимость: повышение температуры снижает растворимость, что облегчает регенерацию раствора при нагревании [28].

Помимо воды, для извлечения аммиака применяются растворы минеральных кислот (серной, фосфорной и др.), в которых  $\text{NH}_3$  связывается с образованием солей аммония [29]. Такие процессы обеспечивают практически полное извлечение аммиака, однако сопровождаются образованием побочных продуктов и необходимостью обращения с растворами солей.

В литературе рассматриваются также системы на основе ионных жидкостей и функционализированных растворителей, способных селективно взаимодействовать с  $\text{NH}_3$  [30]. Показано, что химически активные абсорбенты могут обеспечивать повышенные коэффициенты массопереноса по сравнению с физическими системами, однако регенерация таких сред сопровождается дополнительными энергетическими затратами [31].

Эффективность абсорбционного процесса определяется не только растворимостью, но и интенсивностью массообмена между газовой и жидкой фазами. Коэффициенты массопереноса зависят от площади контакта, режима течения и конструкции аппарата (насадочные колонны, тарельчатые колонны и др.).

Растворение аммиака сопровождается выделением тепла (экзотермический эффект), что может приводить к локальному повышению температуры раствора и снижению растворимости  $\text{NH}_3$  в зоне контакта. Поэтому промышленные абсорбционные колонны оснащаются системами отвода тепла и оптимизации гидродинамического режима.

Регенерация растворов аммиака осуществляется путём снижения давления и/или повышения температуры, что смещает равновесие в сторону десорбции  $\text{NH}_3$ . В случае химически связанных форм (солей аммония) регенерация может требовать более жёстких условий.

Энергетические оценки показывают, что затраты на регенерацию могут составлять значительную долю общего энергопотребления процесса, особенно при высоких концентрациях извлекаемого аммиака.

#### 1.2.4. Мембранные методы выделения аммиака из газовых смесей

Мембранные технологии газоразделения рассматриваются как энергоэффективная альтернатива традиционным методам разделения благодаря отсутствию фазовых переходов, модульной конструкции оборудования и возможности работы в широком диапазоне давлений [32 – 36]. В отличие от криогенных и абсорбционных процессов, мембранные методы не требуют глубокого охлаждения или циркуляции значительных объёмов жидкой фазы, что при определённых условиях снижает капитальные и эксплуатационные затраты [37, 38].

Для систем, содержащих аммиак, мембранные методы представляют особый интерес по двум причинам: возможность использования давления синтез-контура как движущей силы процесса и потенциальная селективность, обусловленная различиями в растворимости и специфическом взаимодействии  $\text{NH}_3$  с материалом мембраны.

Однако применение мембран для разделения  $\text{NH}_3$ -содержащих смесей связано с рядом фундаментальных и инженерных особенностей, требующих отдельного анализа, включая влияние сорбции на транспортные характеристики и устойчивость полимерных материалов к воздействию аммиака [39].

Большинство полимерных газоразделительных мембран функционируют по механизму «растворение–диффузия», согласно которому перенос компонента через плотный полимерный слой определяется произведением коэффициента растворимости (S) и коэффициента диффузии (D) [40]:

$$P=D \cdot S \quad (1.2)$$

где P – проницаемость компонента.

Для неполярных газов ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) вклад растворимости относительно невелик, и перенос определяется преимущественно диффузией посредством свободного объёма полимера. В случае аммиака ситуация принципиально иная: благодаря высокой полярности и способности к водородному связыванию вклад сорбции может становиться доминирующим фактором формирования проницаемости, а сама проницаемость  $\text{NH}_3$  может существенно зависеть от состава полимера и остаточного содержания воды [39].

Экспериментальные исследования транспорта  $\text{NH}_3$  через стеклообразные полимеры показывают, что коэффициент растворимости аммиака в ряде полимерных матриц существенно превышает значения для азота и водорода, что приводит к увеличению проницаемости  $\text{NH}_3$  даже при сопоставимых или меньших коэффициентах диффузии [41].

Таким образом, селективность по системам  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  или  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  может формироваться преимущественно за счёт различий в растворимости, а не в диффузии. Это отличает задачи разделения аммиака от классических систем типа  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  или  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , где преобладает диффузионный вклад [41].

#### 1.2.4.1. Полимерные материалы для разделения аммиака

Ароматические полиимиды и полисульфоны широко исследованы как материалы для газоразделения благодаря их высокой термостойкости, механической прочности и сформированной микроструктуре свободного объёма [42]. Для ряда полиимидов показана высокая идеальная селективность по различным парам газов, однако при контакте с полярными пенетрантами возможны эффекты пластификации, сопровождающиеся увеличением проницаемости и снижением селективности [43].

Для аммиака такие эффекты могут проявляться особенно существенно, поскольку  $\text{NH}_3$  способен к специфическим взаимодействиям (включая водородное связывание) с функциональными группами полимерной цепи и/или с остаточной водой в матрице, что приводит к сорбционно-индуцированным изменениям переноса и временной эволюции проницаемости [39]. Аналогичные закономерности (роль сорбции, набухания/перестройки структуры и связи между сорбцией и транспортом в стеклообразных полимерах) подробно обсуждаются в фундаментальных обзорах по материаловедению мембранных полимеров, в том числе с участием российских научных школ в области мембранной газоразделительной науки.

Фторированные полимеры (включая перфторированные материалы) характеризуются повышенной химической устойчивостью и, как правило, меньшей склонностью к химически обусловленным структурным превращениям при контакте с активными газами; при этом особенности переноса  $\text{NH}_3$  в таких матрицах интерпретируются через вклад физической растворимости и необычное соотношение сорбции/диффузии для пары  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  в ряде плотных фторированных полимеров [41]. Экспериментально показано, что для супер-гидрофобных матриц типа Teflon AF перенос  $\text{NH}_3$  демонстрирует выраженную временную зависимость, связанную с сорбционными эффектами (в т.ч. кластеризацией), без «классической» пластификации, характерной для более аффинных полимеров.

Полимеры с высокой долей свободного объёма (например, PIM-1) демонстрируют повышенную проницаемость для большинства газов вследствие развитой микропористой структуры [44]. Однако их склонность к физическому старению (с уменьшением свободного объёма во времени) и чувствительность свойств к воздействию пенетрантов может ограничивать долговременную стабильность характеристик (в т.ч. при работе с конденсируемыми/сильно сорбирующими компонентами) [45]. Для отечественных исследований в целом характерен акцент на связи «сорбция—структура—транспорт» в стеклообразных полимерных матрицах, включая высокосвободнообъёмные материалы, где сорбционный вклад часто становится определяющим при переносе полярных компонентов.

Для отечественных исследований характерен анализ транспорта в стеклообразных матрицах с высокой долей свободного объема (включая ПВТМС), где подчёркивается роль сорбционного вклада при переносе полярных компонентов.

#### **1.2.4.2. Пластификация и деградация мембран под действием аммиака**

Пластификация представляет собой явление увеличения подвижности макромолекулярных сегментов вследствие сорбции газа, сопровождающееся ростом проницаемости и снижением селективности [46, 47]. Аммиак может оказывать пластифицирующий эффект на полимерные мембраны даже при низких давлениях благодаря высокой проникающей способности [39].

Современные обзоры подчёркивают, что устойчивость к пластификации является одним из ключевых критериев промышленной применимости мембранных материалов. Для систем с аммиаком необходимо учитывать не только механическую устойчивость, но и долговременную стабильность транспортных характеристик [46].

#### **1.2.4.3. Транспорт аммиака в полимерных мембранах**

Исследования транспорта  $\text{NH}_3$  через плотные полимерные мембраны менее многочисленны по сравнению с системами  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  или  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , однако опубликованные данные позволяют выявить устойчивые закономерности [41, 48].

Для ряда стеклообразных полимеров (в т.ч. полиимидного класса и родственных стеклообразных матриц) проницаемость  $\text{NH}_3$  может заметно превышать проницаемость  $\text{N}_2$  и в отдельных случаях быть сопоставимой по порядку величины с  $\text{CO}_2$ , что согласуется с доминированием сорбционного вклада при переносе аммиака (взаимодействия  $\text{NH}_3$  с полимером, возможное водородное связывание, роль остаточной влаги) [39]. На уровне механизма это подтверждается и тем, что для  $\text{NH}_3$  фиксируется выраженный сорбционный характер переноса (включая указание на водородные связи  $\text{NH}_3$  с матрицей) и наблюдаются повышенные идеальные факторы разделения в системах  $\text{NH}_3\text{--N}_2$  и  $\text{NH}_3\text{--H}_2$ , что типично для сорбционно-контролируемого вклада.

Для полисульфонов и полиэфирсульфонов наблюдаются аналогичные тенденции: аммиак демонстрирует повышенную сорбцию и, как следствие, более высокую проницаемость по сравнению с  $\text{N}_2$  [39]. При повышении давления отмечаются отклонения от линейного поведения сорбции (изменение формы изотерм), что связывают с нелинейной сорбцией и проявлениями сорбционно-индуцированных изменений структуры (в т.ч. пластификационных эффектов), влияющих на проницаемость и селективность [49].

Селективность по паре  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  в таких системах часто формируется преимущественно за счёт различий в растворимости/сорбции, тогда как для  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  селективность может быть ниже из-за высокой диффузионной подвижности водорода (и, соответственно, меньшего «диффузионного преимущества» для  $\text{NH}_3$ ). В многокомпонентных аммиак-содержащих газовых смесях присутствие пенетранта  $\text{NH}_3$  может приводить к изменению наблюдаемой (аппаратной/эффективной) селективности и характеристик разделения в многоступенчатых схемах, что демонстрируется как в экспериментально-расчётных работах по мембранным аппаратам, работающим на  $\text{NH}_3$ -содержащих потоках, так и в современных исследованиях по сорбционно-индуцированным изменениям переноса  $\text{NH}_3$  в стеклообразных полимерах [50].

Для систем  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$  аммиак, обладая более высокой сорбционной способностью, может изменять распределение свободного объёма и снижать диффузионные барьеры для других компонентов. Моделирование многокомпонентного переноса показывает, что при определённых давлениях  $\text{NH}_3$  может выступать как структурно активный пенетрант, увеличивая проницаемость для всех компонентов и снижая селективность.

#### 1.2.4.4. Неорганические и композитные мембраны

Цеолитные мембраны демонстрируют молекулярно-ситовую селективность и высокую термическую устойчивость, что делает их перспективными для разделения газов в условиях высоких температур [51]. Для аммиака возможны специфические взаимодействия с катионными центрами цеолитов, усиливающие сорбцию; при этом сильное связывание  $\text{NH}_3$  на катионных позициях может усложнять регенерацию/десорбцию (особенно в циклических режимах) [52].

Палладиевые мембраны (Pd-мембраны) обладают практически «эксклюзивной» селективностью по водороду и широко рассматриваются/применяются для выделения  $\text{H}_2$  и глубокой очистки водорода (в т.ч. из синтез-газа) [53]. Их использование для прямого извлечения  $\text{NH}_3$  нецелесообразно из-за принципиально иного механизма переноса (растворение-диффузия/сорбция  $\text{NH}_3$  в полимерах и диссоциативное растворение-диффузия атомарного водорода в Pd), однако Pd-мембраны могут быть полезны в альтернативных технологических схемах, где сначала трансформируют/удаляют  $\text{NH}_3$  (например, разложением), а затем выделяют получающийся  $\text{H}_2$ .

Мембраны со смешанной матрицей (mixed-matrix membranes, MMMs) рассматриваются как способ сочетать селективность/сорбционную ёмкость неорганических наполнителей (включая MOF/цеолиты) и технологичность полимеров [24]. При этом устойчивость межфазной границы «полимер–наполнитель» (риск образования межфазных дефектов, деградация контакта, влияние сорбции/пластификация) остаётся ключевым инженерным вопросом для газоразделительных MMM [54]. Для  $\text{NH}_3$ -содержащих систем это особенно важно: показано, что

MOF HKUST-1 в составе гидрофобных MMM может сохранять работоспособность/сорбционную ёмкость по аммиаку, но такие результаты требуют аккуратного контроля межфазной архитектуры и условий эксплуатации (включая влажность).

#### **1.2.4.5. Инженерные ограничения мембранных методов для $\text{NH}_3$**

Основные ограничения мембранных методов для  $\text{NH}_3$ -содержащих систем включают: высокое рабочее давление (для интеграции с синтез-контуром аммиака типичны диапазоны порядка 10–30 МПа, т.е. до десятков МПа) [55]; пластификацию и долговременную стабильность транспортных характеристик при взаимодействии  $\text{NH}_3$  со стеклообразными полимерами и/или остаточной водой [39]; требования к высокой удельной площади мембраны при компактных габаритах (необходимость высокоплотных модулей большой поверхности при приемлемых гидравлических потерях) [37]; а также необходимость достижения глубокой степени извлечения за ограниченное число ступеней, что связано с фундаментальным компромиссом производительность-селективность и часто требует многоступенчатых схем и/или рециклов [56].

Анализ литературы показывает, что одноступенчатое мембранное разделение  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$  редко обеспечивает одновременно высокую селективность и приемлемую производительность при промышленных давлениях: для достижения требуемых показателей обычно рассматривают многоступенчатые решения (в т.ч. с компримированием/рециклом), что прямо демонстрируется на примере разработок «однокомпрессорного многоступенчатого мембранного аппарата» для аммиак-содержащих газовых смесей [50], а также соответствует общим принципам проектирования газоразделительных мембранных процессов, где одна ступень часто не даёт целевой чистоты/извлечения.

#### **1.2.4.6. Ограничения одноступенчатого мембранного разделения аммиака и особенности технологической реализации**

Несмотря на потенциальную селективность полимерных мембран по отношению к аммиаку, обусловленную повышенной растворимостью  $\text{NH}_3$  в стеклообразных матрицах, практическая реализация одноступенчатого мембранного процесса для разделения смесей  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$  сталкивается с системными ограничениями, вытекающими из термодинамики массопереноса и особенностей аппаратного оформления [40].

Перенос газа через плотную полимерную мембрану определяется градиентом парциальных давлений компонента по обе стороны селективного слоя, что следует из модели «растворение–диффузия». В условиях циркуляционного газа после конденсационного отделения аммиака его остаточная концентрация в газовой фазе снижается, а значит парциальное давление  $\text{NH}_3$  ограничивает движущую силу переноса даже при высоком общем давлении контура; при

этом промышленная интеграция с синтез-контуром типично подразумевает давление порядка 10–22 МПа и наличие узла конденсационного выделения  $\text{NH}_3$ , что задаёт «внешние» ограничения по доступной движущей силе [57]. Отсутствие глубокого вакуумирования на стороне пермеата ограничивает диапазон изменения парциального давления аммиака и, соответственно, величину движущей силы процесса. В таких условиях регулирование потока аммиака через мембрану определяется преимущественно параметрами питающего потока и свойствами газоразделительной системы, тогда как возможность интенсификации переноса за счёт снижения давления пермеата оказывается ограниченной [56].

Водород, обладая малым кинетическим диаметром и высокой диффузионной подвижностью, характеризуется высокими коэффициентами диффузии в большинстве стеклообразных полимеров. В связи с этим, при увеличении доли отбора (stage-cut) с целью повышения степени извлечения аммиака возрастает перенос сопутствующих компонентов, прежде всего  $\text{H}_2$ , что снижает концентрацию  $\text{NH}_3$  в пермеате и приводит к потерям водорода. Таким образом, в пределах одной мембранной ступени возникает характерный компромисс между степенью извлечения и степенью обогащения целевого компонента, подробно анализируемый в литературе по мембранному газоразделению.

Для смесей, содержащих аммиак, этот компромисс усиливается различием механизмов переноса:  $\text{NH}_3$  переносится преимущественно за счёт сорбционного вклада (высокая растворимость), тогда как  $\text{H}_2$  – за счёт быстрой диффузии. В условиях многокомпонентного переноса возможна конкурентная сорбция и изменение эффективных коэффициентов проницаемости по сравнению с измерениями на индивидуальных газах. Следовательно, оценка применимости мембран должна основываться на данных по разделению реальных смесей  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$ , а не только на данных идеальной селективности [58].

Дополнительным фактором является влияние аммиака на структуру полимерной матрицы. Показано, что активные пенетранты могут вызывать изменение свободного объёма и подвижности макромолекулярных сегментов, что отражается на проницаемости и селективности во времени. Для аммиака, обладающего высокой сорбционной способностью и способностью к водородному связыванию, подобные эффекты требуют обязательной оценки долговременной стабильности транспортных характеристик.

С инженерной точки зрения ограничивающими факторами становятся удельная площадь мембраны и гидравлические потери давления. Для переработки значительных расходов циркуляционного газа требуются модули с высокой плотностью упаковки при минимальном сопротивлении потоку; в противном случае возрастает нагрузка на циркуляционный компрессор и ухудшается энергетический баланс установки [37]. При давлениях порядка десятков МПа

возрастают требования к механической прочности мембранных элементов и герметичности соединений.

Таким образом, анализ публикаций по мембранному газоразделению показывает, что одноступенчатое разделение смесей  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$  редко обеспечивает одновременно высокую степень извлечения аммиака, минимальные потери водорода и стабильность характеристик при длительной эксплуатации. Потенциал мембранного подхода в большей степени раскрывается при модификации движущей силы процесса и/или интеграции с иными механизмами разделения.

#### 1.2.4.7. Обзор материалов мембран для газоразделения

Анализ литературных данных по транспорту аммиака через полимерные мембраны (таблица 1.2) демонстрирует широкий диапазон значений проницаемости  $\text{NH}_3$  и селективности в зависимости от химической природы материала и его морфологического состояния. Для силиконсодержащих полимеров, в частности полидиметилсилоксана (ПДМС), характерны высокие значения проницаемости по аммиаку, достигающие 5900–57000 Баррер при температурах 25–35 °С [59 – 61].

При этом идеальная селективность по паре газов  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  составляет 21–64, что указывает на значительный вклад сорбционной составляющей в перенос аммиака. Однако при анализе данных для газовых смесей наблюдается существенное снижение селективности: в работе [50] при переходе от индивидуальных газов к смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  реальная селективность уменьшается до 4.5, что свидетельствует о выраженном влиянии конкурентной сорбции и пластификации полимерной матрицы. Дополнительные данные по ПДМС приведены в [41], где при 294 К показана идеальная селективность  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ , равная 27.5, что подтверждает тенденцию к высоким значениям идеальной селективности при отсутствии данных по смесям.

Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) характеризуется существенно более умеренной проницаемостью по  $\text{NH}_3$  (порядка 830 Баррер) и идеальной селективностью  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  около 7.5 [60], а также идеальной селективностью  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  порядка 4.1. В работе [62] представлены дополнительные данные по проницаемости компонентов при 295 К, подтверждающие стабильность транспортных характеристик. В работе [67] приведены селективности, полученные для смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$ .

Материалы с высоким свободным объёмом, такие как ПТМСП (поли(1-триметилсилил-1-пропин)), демонстрируют экстремально высокую проницаемость по аммиаку – до 360000 Баррер [53]. В работах [48, 50, 63] приведены значения проницаемости  $\text{NH}_3$  в диапазоне 1500–2000 Баррер при температурах 295–298 К и высокие значения идеальной селективности  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  (180–240). Однако данные по реальной селективности для смесей отсутствуют, что не позволяет

судить о степени сохранения разделительных характеристик при воздействии аммиака как сильного пластификатора.

Для ацетата целлюлозы (АЦ) [48, 64] характерны умеренные значения идеальной селективности (100 и 174 по  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  соответственно), однако информация о смеси селективности отсутствует. Аналогичная ситуация наблюдается для ПМП (полиметилпентена), для которого при 294 К зафиксирована идеальная селективность  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  25.5 [41], но данные по смесям не приведены.

Полимер ПТФЭП (поли[бис(2,2,2-трифторэтокси)фосфазен]) демонстрирует высокую идеальную селективность  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  (221,3 при 278 К) и значительную проницаемость по аммиаку [65]. С повышением температуры до 353 К селективность снижается до 29.6, что указывает на выраженную температурную зависимость сорбционно-диффузионных характеристик. Данные по смеси селективности для данного материала отсутствуют.

Особое положение занимает Nafion 117 (поли(перфторсульфат)), для которого зафиксирована крайне высокая проницаемость  $\text{NH}_3$  (323070 Баррер) и высокая идеальная селективность  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  (702) и  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  (452) при 298 К [66]. Однако при исследовании смесей реальная селективность резко снижается до 1.3 по  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и 1.2 по  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ , что свидетельствует о значительном влиянии сорбционного набухания и изменения морфологии ионных доменов.

Сополимер PDCPD/PCOE-PSS (Poly(norbornene ethyl styrene)-b-poly(propyl styrene-sulfonate)) демонстрирует проницаемость  $\text{NH}_3$  порядка 612 Баррер и высокую идеальную селективность (55 по  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ ), при этом реальная селективность для смеси достигает 108.6 по  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и 83.4 по  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ , что является редким примером превышения смеси селективности над идеальной за счёт специфического взаимодействия аммиака с сульфированными доменами.

Таким образом, анализ совокупности данных показывает, что большинство полимерных мембран характеризуются либо высокой проницаемостью при отсутствии данных по смесям, либо значительным снижением селективности при переходе от индивидуальных газов к многокомпонентной системе. Аммиак как полярный и сорбционно-активный пенетрант вызывает изменение свободного объёма и пластикацию стеклообразных полимеров, что приводит к расхождению между идеальной и реальной селективностью. На этом фоне мембраны на основе ПВТМС представляют собой один из немногих материалов, для которых подтверждена химическая устойчивость и стабильность транспортных характеристик в условиях реальных газовых смесей, что обосновывает их выбор для дальнейших исследований.

Таблица 1.2 – Газотранспортные характеристики мембран [67]

Мембрана	Проницаемость (Баррер)				Т, К	Идеальная селективность			Реальная селективность		Источник
	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	
ПДМС	5900	280	650	4100	298	21	9	1.44	-	-	[59]
	12020	470	940	8450	308	25.6	12.8	1.42	-	-	[61]
	57000	-	890	-	-	-	64	-	-	-	[60]
	6551	238	-	-	294	27.5	-	-	-	-	[41]
	-	-	-	-	296	24	-	-	4.5	-	[50]
ПВТМС	830	-	200	-	-	7.5	4.1	277	-	-	[60]
	-	110	200	3	295	-	-	-	-	-	[62]
	-	-	-	-	-	-	-	-	3-6	1	[67]
ПТМСП	360000	-	7100	-	-	-	50	-	-	-	[60]
	-	1500	6000	1900	295	240	60	189	-	-	[68]
	-	2000	6900	-	298	180	52.2	-	-	-	[69]
	-	1800	5200	-	298	200	69.2	-	-	-	[63]
АЦ	-	-	-	-	293	100	10	-	-	-	[48]
	-	-	-	-	293	174	3.4	-	-	-	[64]
ПМП	188.4	7.4	-	-	294	25.5	-	-	-	-	[41]
ПТФЕП	5643.7	25.5	53.6	-	278	221.3	105.3	-	-	-	[65]
	5265.5	39	88.9	-	294	135	59.2	-	-	-	
	5038.6	85.2	195.5	-	323	59.1	25.8	-	-	-	
	-	-	-	-	353	29.6	12.2	-	-	-	
Nafion 117	323070	460	714	-	298	702	452	-	1.3	1.2	[66]
PDCPD/PCOE-PSS	612	11.1	12.2	-	298	55	50	-	108.6	83.4	

Дополнительный анализ мембранных материалов, представленных в таблице 1.3, существенно расширяет представление о возможностях селективного транспорта  $\text{NH}_3$  в полимерных и гибридных системах. Особый интерес представляют мембраны на основе сополимера Nexar™ MD 9200 и его модификации ионными жидкостями (ИЖ). Для чистой мембраны Nexar проницаемость  $\text{NH}_3$  составляет 496 Баррер при 298 К, а идеальная селективность  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  достигает 590 [70]. Модификация ионными жидкостями ([Emim][NTf<sub>2</sub>], [Bim][NTf<sub>2</sub>], [Bmim][NTf<sub>2</sub>]) приводит к значительному росту проницаемости (до 2711 Баррер при 25 мас.% ИЖ) и увеличению идеальной селективности  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  до 1407 [70]. Аналогичные тенденции наблюдаются и для систем с 30 мас.% ИЖ. В работе [71] сообщается о ещё более высоких значениях идеальной селективности (до 1800 по  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и 364 по  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ ) при использовании Nexar/[Im][NTf<sub>2</sub>] (25 мас.%). Однако для всех указанных систем отсутствуют данные по смеси селективности, что не позволяет оценить устойчивость структуры при воздействии аммиака как сильного сорбционно-активного пенетранта.

Интересные результаты получены для POI-GI-POSS мембран [72]. При содержании GI-POSS 1.0 мас.% достигается проницаемость  $\text{NH}_3$  1032 Баррер и идеальная селективность  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  543,2. При дальнейшем увеличении доли модификатора наблюдается снижение селективности, что свидетельствует о сложном неаддитивном влиянии наполнителя на микроструктуру полимера. Тем не менее данные по реальной селективности также отсутствуют.

Композитные мембраны CA/PEG/MWCNTs [73] демонстрируют выраженную зависимость транспортных характеристик от содержания нанотрубок. При 10 мас.% MWCNT достигается идеальная селективность  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  порядка 90, тогда как при дальнейшем увеличении концентрации наполнителя наблюдается резкое снижение селективности вследствие формирования непрерывных транспортных каналов для всех компонентов смеси. Измерения проводились при давлениях 1.5–3 бар, при этом отмечено увеличение селективности с ростом давления, однако данные по реальным многокомпонентным смесям отсутствуют.

Среди неорганических мембран ZIF-21 [74] характеризуются высокой проницаемостью  $\text{NH}_3$  (25905 Баррер при 293 К) и умеренной идеальной селективностью (35 по  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и 12 по  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ ). При переходе к смеси реальная селективность снижается до 7.6 по  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и 1.8 по  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ , что подтверждает тенденцию к расхождению идеальных и реальных характеристик вследствие конкурентной сорбции.

Полимерные мембраны SBI-26 [75] демонстрируют выраженную зависимость свойств от морфологии. Для образцов, полученных из ТГФ, идеальная селективность  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  достигает 591, тогда как для образцов, отлитых из циклогексана, – 145.8. Это подчёркивает критическую роль микрофазового разделения и распределения ионных доменов в механизме переноса аммиака. Тем не менее данные о смеси селективности отсутствуют.

Многослойная система PTMSP/PVAmSCN/PTMSP является редким примером мембраны, для которой приведены данные по реальным смесям. Для смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  (1:1) реальная селективность достигает 526.3, а для тройной смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$  – 3600 по  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и 6000 по  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ . Такие значения свидетельствуют о реализации механизма облегчённого переноса за счёт специфического взаимодействия аммиака с функционализированным слоем PVAmSCN. Однако промышленная реализуемость подобных многослойных конструкций требует дополнительной оценки стабильности и долговечности.

В работе [76] описана методика получения мономерных ионных жидкостей на основе 4-винилбензилхлорида и мембран с селективным слоем на их основе.

Мембраны с иммобилизованными расплавами солей ( $\text{LiNO}_3$  IMS и  $\text{ZnCl}_2$  IMS) [77] демонстрируют крайне высокие значения идеальной селективности (до 3000 по  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  в случае  $\text{ZnCl}_2$  IMS) при повышенных температурах (552–584 К). Высокая проницаемость (до 30000 Баррер) обусловлена механизмом облегчённого переноса, однако данные по работе при умеренных температурах и по смеси селективности ограничены.

Фторированные и полиолефиновые материалы (LDPE, ETFE, Hyflon AD40X, Hyflon AD60X, Teflon AF1600, Teflon AF2400) [41] демонстрируют широкий диапазон проницаемости  $\text{NH}_3$  – от 15 до 1635 Баррер. При этом идеальная селективность остаётся умеренной (2.8–28), а данные по смесям отсутствуют. Силиконсодержащие полимеры, такие как поли(метил октил силоксан) и поли(парасилфенилен силоксан), характеризуются высокой проницаемостью (около 2950–2970 Баррер) и значительной идеальной селективностью (до 990 по  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ ), однако сведения о смеси селективности также отсутствуют.

Нитроцеллюлоза и этилцеллюлоза [78] демонстрируют соответственно низкую и умеренную проницаемость  $\text{NH}_3$  (57 и 705 Баррер), при этом нитроцеллюлоза обладает высокой идеальной селективностью (491 по  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ ), однако данные о разделении смесей не представлены.

Таблица 1.3 – Газотранспортные характеристики различных газоразделительных мембран для NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>

Мембрана	Коэффициент проницаемости, Баррер			Т, К	Идеальная селективность (чистые газы)		Реальная селективность (смесь газов)		Источник
	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pure Nexar membrane	496	0.84	5.51	298	590	90	-	-	[70]
Nexar/[Eim][NTf <sub>2</sub> ], 10 мас.% ИЖ	1100	1.38	7.58	298	800	145	-	-	
Nexar/[Bim][NTf <sub>2</sub> ], 10 мас.% ИЖ	800	1.02	5.51	298	780	145	-	-	
Nexar/[Bmim][NTf <sub>2</sub> ], 10 мас.% ИЖ	520	0.86	5.77	298	600	90	-	-	
Nexar/[Eim][NTf <sub>2</sub> ], 15 мас.% ИЖ	1800	1.5	7.82	298	1200	230	-	-	
Nexar/[Bim][NTf <sub>2</sub> ], 15 мас.% ИЖ	1800	1.24	7.5	298	1450	240	-	-	
Nexar/[Bmim][NTf <sub>2</sub> ], 15 мас.% ИЖ	650	1	8.13	298	650	80	-	-	
Nexar/[Eim][NTf <sub>2</sub> ], 20 мас.% ИЖ	2496	1.92	9.41	298	1300	265	-	-	
Nexar/[Bim][NTf <sub>2</sub> ], 20 мас.% ИЖ	2000	1.33	7.84	298	1500	255	-	-	
Nexar/[Bmim][NTf <sub>2</sub> ], 20 мас.% ИЖ	690	1.01	7.66	298	680	90	-	-	
Nexar/[Eim][NTf <sub>2</sub> ], 25 мас.% ИЖ	2711	1.92	10.26	298	1407	264	-	-	
Nexar/[Bim][NTf <sub>2</sub> ], 25 мас.% ИЖ	2400	1.62	9.09	298	1475	264	-	-	
Nexar/[Bmim][NTf <sub>2</sub> ], 25 мас.% ИЖ	750	1.15	8.33	298	650	90	-	-	
Nexar/[Eim][NTf <sub>2</sub> ], 30 мас.% ИЖ	1900	1.75	12.66	298	1080	150	-	-	
Nexar/[Bim][NTf <sub>2</sub> ], 30 мас.% ИЖ	2000	1.6	11.42	298	1250	175	-	-	
Nexar/[Bmim][NTf <sub>2</sub> ], 30 мас.% ИЖ	600	1	8	298	600	75	-	-	
Nexar/[2-Mim][NTf <sub>2</sub> ], 25 мас.% ИЖ	3565	2.16	11.14	298	1650	320	-	-	[71]
Nexar/[Im][NTf <sub>2</sub> ], 25 мас.% ИЖ	3000	1.66	8.33	298	1800	364	-	-	
[GI-POSS], 0 мас.%	489	3.1	4.7	298	157.7	104	-	-	[79]
[GI-POSS], 0.1 мас.%	716	1.5	8.1	298	477.3	88.4	-	-	
[GI-POSS], 0.5 мас.%	841	1.8	32.6	298	467.2	25.8	-	-	
[GI-POSS], 1.0 мас.%	1032	1.9	48.5	298	543.2	21.3	-	-	
[GI-POSS], 2.0 мас.%	434	95.2	42.1	298	4.6	10.3	-	-	
[GI-POSS], 5.0 мас.%	528	101.6	53.6	298	5.2	9.9	-	-	
[GI-POSS], 8.0 мас.%	210	120	120	298	1.7	1.8	-	-	
CA/PEG/MWCNTs, 0 мас.%	1100	366	-	298	3	-	-	-	[73]
CA/PEG/MWCNTs, 5 мас.%	2000	26.6	-	298	75	-	-	-	

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CA/PEG/MWCNTs, 10 мас.%	2500	27.7	-	298	90	-	-	-	
CA/PEG/MWCNTs, 15 мас.%	20000	3225.8	-	298	6.2	-	-	-	
CA/PEG/MWCNTs, 20 мас.%	11500	10454	-	298	1.1	-	-	-	
CA/PEG/MWCNTs, 30 мас.%	24000	23900	-	298	1	-	-	-	
ZIF-21 мембраны	25905	740	2158	293	35	12	7.6	1.8	[74]
THF-cast SBI-26	473	0.8	-	293	591.25	-	-	-	[75]
CH-cast SBI-26	277	1.9	-	293	145.78	-	-	-	
PTMSP/PVAmSCN/PTMSP	2421	4.6	-	303	-	-	526.30	-	[80]
	540	0.09	0.15	303	-	-	3600	6000	
LINO,-IMS мембраны	9900	40	-	552	245	-	-	-	[77]
ZnCl, IMS мембраны	30000	10	-	584	3000	-	-	-	
LDPE	15	0.6	-	294	25	-	-	-	[41]
ETFE	17.3	0.5	-	294	28.3	-	-	-	
Hyflon AD40X	17.2	5.7	-	294	3.01	-	-	-	
Hyflon AD60X	41.0	13.8	-	294	2.97	-	-	-	
Teflon AF1600	228.8	79.4	-	294	2.88	-	-	-	
Teflon AF2400	1635.4	537	-	294	3.04	-	-	-	
Поли(метил октил силоксан)	2950	87	311	308	34.70	9.4	-	-	[61]
Поли(парасилфенилен силоксан)	2970	3	-	308	990	-	-	-	
Нитроцеллюлоза	57	0.116	-	298	491.37	-	-	-	[78]
Этилцеллюлоза	705	4.43	-	298	159.14	-	-	-	

### 1.3. Гибридные процессы газоразделения

Интерес к гибридным процессам газоразделения сформировался в международной практике как ответ на ограничения отдельных методов разделения. В работах по интенсификации химико-технологических процессов подчёркивалось, что интеграция различных механизмов переноса и фазовых равновесий позволяет повысить степень извлечения целевого компонента и снизить удельные энергозатраты по сравнению с использованием одного механизма в чистом виде [81]. В мембранной инженерии гибридизация стала особенно актуальной в тех случаях, когда мембранный процесс ограничивается доступной движущей силой, а сорбционные методы – необходимостью регенерации и большими аппаратными размерами [82, 83].

В общем виде гибридные схемы можно разделить на несколько классов. Первый класс – последовательные комбинации процессов, в которых мембранная ступень сочетается с абсорбцией или адсорбцией в виде отдельных аппаратов. В таких конфигурациях мембрана используется для предварительного обогащения или доочистки потока, снижая нагрузку на колонные или адсорбционные аппараты. Подобные схемы широко анализируются в литературе по улавливанию CO<sub>2</sub> и другим задачам очистки газов, где мембранный модуль уменьшает расход поглотителя или объём адсорбента. Инженерные расчёты показывают, что оптимальное распределение функций между ступенями позволяет сместить компромисс «энергия–размер–степень извлечения» в сторону более сбалансированного решения [82, 84].

Второй класс – интегрированные аппараты, в которых два механизма реализуются в одном устройстве. К этой категории относятся мембранные реакторы, мембранно-адсорбционные и мембранно-абсорбционные системы, где перенос через мембрану сочетается с химическим или физическим связыванием компонента во второй фазе. Подобные решения рассматриваются как инструмент повышения эффективной движущей силы переноса за счёт поддержания низкой активности целевого компонента на стороне отбора. В работах по поиску путей интенсификации подчёркивается, что именно совмещение переноса и связывания позволяет уменьшить требуемую площадь мембраны или высоту абсорбционной колонны [83, 85].

Наиболее подробно в международной литературе изучены гибридные схемы для улавливания диоксида углерода, где мембранные модули комбинируются с абсорбционными колоннами или адсорбционными циклами. Однако концептуально те же принципы применимы и к другим полярным газам, включая аммиак, для которого характерны высокая растворимость и чувствительность процесса к парциальному давлению.

В контексте аппаратной реализации гибридных процессов значительное внимание уделяется контактному схемам, где газ и жидкость разделены мембранной перегородкой и массоперенос осуществляется через контролируемую межфазную поверхность. Практика

разработки контакторов на базе плотных/асимметричных полимерных мембран (вместо традиционных пористых гидрофобных) показала, что такой выбор может снижать риски смачивания и потери растворителя при регенерации, сохраняя сопоставимые потоки целевого компонента [85]. Для высоких давлений и температур (условия, близкие к промышленным контурам) продемонстрирована работоспособность газ-жидкостных контакторов на основе дисубституированных поли(ацетиленов) при регенерации абсорбентов  $\text{CO}_2$  [83], а также систематически исследованы режимные факторы переноса  $\text{CO}_2$  в жидко-мембранных модулях (поток, концентрация, температура) [86]. Отдельным направлением является применение мембранных контакторов к «кондиционированию» газов, включая биогаз (удаление  $\text{CO}_2$  и др. примесей), что является примером инженерной гибридизации «мембранная стадия + связывание/массообмен в жидкости» в одном аппарате [87].

Циркуляционный газ в производстве аммиака представляет собой многокомпонентную смесь, содержащую преимущественно водород и азот с остаточным содержанием аммиака, определяемым равновесием синтеза и условиями конденсационного отделения продукта. Для такого потока характерны высокое общее давление ( $\approx 20$  МПа), значительный поток газа и жёсткие требования к минимизации потерь водорода как основного ценного компонента. Эти особенности существенно отличают задачу от традиционных применений мембранно-абсорбционных систем, ориентированных на очистку выбросов или работу при умеренных давлениях.

С точки зрения термодинамики перенос аммиака в мембранно-абсорбционной схеме определяется двумя взаимосвязанными факторами: градиентом химического потенциала через мембранный слой и способностью жидкой фазы поддерживать низкую активность  $\text{NH}_3$  за счёт растворения или химического связывания. При высоком общем давлении циркуляционного газа парциальное давление аммиака может быть достаточным для формирования значимой движущей силы переноса, однако одновременно возрастает абсолютное содержание водорода, что усиливает требования к селективности системы.

В классических мембранных ступенях увеличение степени извлечения аммиака достигается ростом доли отбора, что неизбежно сопровождается увеличением потока водорода через мембрану и снижением его концентрации в ретентате. В мембранно-абсорбционной конфигурации теоретически возможно поддерживать низкую активность аммиака на стороне жидкости без значительного увеличения доли отбора, поскольку растворённый  $\text{NH}_3$  удаляется из газовой фазы и связывается в растворе. Однако практическая реализация такого подхода в условиях высоких давлений требует строгого контроля перепадов давления между фазами и устойчивости мембранной перегородки к механической нагрузке.

Одним из критических факторов является выбор типа мембраны. Пористые гидрофобные структуры, широко применяемые в контактных аппаратах при умеренных давлениях, в условиях высокого давления циркуляционного газа подвержены риску смачивания, поскольку увеличение перепада давлений может превышать капиллярное удерживающее давление в порах. Смачивание приводит к росту сопротивления переносу и снижению стабильности характеристик. В то же время использование плотных селективных слоёв устраняет проблему проникновения жидкости в поры, но перенос в таких системах ограничивается диффузионной проницаемостью материала и его устойчивостью к аммиаку.

Отдельное значение имеет влияние аммиака на полимерную матрицу при высоких давлениях. Как показано в исследованиях транспорта активных пенетрантов через стеклообразные полимеры, возможны эффекты пластификации и изменения свободного объёма, что отражается на селективности и проницаемости во времени. Для систем  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2$  это означает, что даже при благоприятных начальных характеристиках мембраны требуется оценка её долговременной стабильности в условиях реального циркуляционного потока.

С точки зрения энергетики мембранно-абсорбционная схема может снизить нагрузку на конденсационную ступень и уменьшить содержание аммиака в циркуляционном контуре, однако регенерация поглотителя остаётся источником тепловых затрат. В условиях высоких давлений дополнительно возрастает роль гидравлических потерь и требований к герметичности модулей. Следовательно, эффективность такой схемы определяется не только способностью извлекать аммиак, но и её интеграцией в общий тепловой и материальный баланс установки синтеза.

Учитывая ограничения, присущие вышеупомянутым методам разделения газовых смесей и извлечения аммиака, разрабатываются альтернативные подходы, среди которых выделяется мембранно-абсорбционное газоразделение [35, 88, 89]. Данный гибридный процесс интегрирует принципы мембранной сепарации с технологией сорбции. Условно процесс включает две основные стадии: 1) растворение целевых газовых компонентов в жидком абсорбенте; 2) транспорт растворенных компонентов через мембрану с последующей их десорбцией в область пониженного давления. Эффективность разделения газовой смеси в значительной степени определяется корректным выбором жидкого абсорбента и материала мембраны.

Применение воды в качестве абсорбента в современных технологических схемах ограничено ее физическими свойствами, несмотря на высокую растворимость аммиака. Высокая летучесть и низкая температура кипения воды делают ее использование нецелесообразным. Исследования [90, 91] демонстрируют, что повышение скорости абсорбции газов может быть достигнуто при замене воды на органические растворители, в частности, водные растворы полиэтиленгликоля. Полиэтиленгликоль 400 (ПЭГ-400), являясь важным промышленным растворителем, обладает набором благоприятных для газоочистки физико-химических

характеристик: низкое давление пара, незначительная токсичность, высокая химическая стабильность и низкая температура плавления. Эти свойства обуславливают его применимость для очистки отходящих газов промышленных предприятий. Кроме того, наличие в структуре ПЭГ функциональных групп, способных к образованию водородных связей, существенно повышает его сродство к реакционноспособным газам, таким как  $\text{NH}_3$  и  $\text{SO}_2$ . При выборе мембранного материала ключевым критерием выступает его производительность, а не селективность, поскольку основная разделительная функция возложена на жидкий абсорбент.

#### 1.4. Обзор жидких абсорбентов

Анализ представленных в таблицах 1.4 и 1.5 данных демонстрирует существенное разнообразие жидких абсорбционных систем, исследованных для извлечения аммиака при умеренных давлениях (преимущественно 0.1 МПа) и температурах 298–313 К. В отличие от твёрдых сорбентов и мембранных материалов, эффективность жидких абсорбентов определяется совокупностью факторов: термодинамической растворимостью  $\text{NH}_3$ , кислотно-основным взаимодействием, вязкостью среды, плотностью, тепловыми эффектами и возможностью регенерации.

Наиболее широкую группу составляют ионные жидкости на основе имидазольевых, аммониевых и фосфониевых катионов с различными анионами ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{SCN}]^-$ ,  $[\text{DCA}]^-$ ,  $[\text{NO}_3]^-$  и др.) [78, 79, 91 – 97]. Для ряда систем ( $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{mmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ) растворимость аммиака достигает 0.25–0.43 г/г при 313 К [95], что соответствует очень высоким значениям сорбционной ёмкости. Особенно высокие показатели демонстрируют тиоцианатные и дицианамидные анионы ( $[\text{SCN}]^-$ ,  $[\text{DCA}]^-$ ), что указывает на значительную роль специфического взаимодействия  $\text{NH}_3$  с анионной частью ионной жидкости [93, 95, 99]. При этом варьирование длины алкильной цепи катиона оказывает влияние на вязкость и плотность, что отражается на массообменных характеристиках.

Отдельную подгруппу образуют функционализированные ионные жидкости, содержащие кислотные или комплексообразующие фрагменты ( $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]$ ,  $[\text{MTEOA}][\text{MeOSO}_3]$ , системы с  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$  и др.) [96, 97, 99]. Для таких систем зафиксированы высокие значения сорбционной ёмкости (до ~180–200 г  $\text{NH}_3$  / кг сорбента) [96], что связано с химически усиленным механизмом захвата. Однако коммерческая доступность подобных соединений ограничена, а их регенерация требует дополнительной оценки с точки зрения энергетических затрат и стабильности структуры.

Существенное внимание в последние годы уделяется глубоким эвтектическим растворителям (ГЭР) на основе хлорида холина и различных донорно-акцепторных компонентов (мочевина, этиленгликоль, глицерин, органические кислоты и др.) [97, 99 – 103]. Для систем  $\text{ChCl}$

+ Urea (1:2; 2:3; 2:5) растворимость  $\text{NH}_3$  достигает 0.11–0.15 г/г при 313 К [101], при этом изменение молярного соотношения существенно влияет как на вязкость, так и на термодинамические параметры растворения. Введение полиолов (EG, Gly) или органических кислот (молочная, леулиновая, щавелевая) позволяет дополнительно варьировать растворимость в диапазоне 0.04–0.18 г/г [98, 100, 102, 104]. При этом вязкость ГЭР, как правило, выше по сравнению с классическими растворителями, что может ограничивать коэффициенты массопереноса в интенсивных абсорбционных аппаратах.

ГЭР на основе этаноламина гидрохлорида и родственных солей [104 – 107] демонстрируют более выраженный химический вклад в захват аммиака, обеспечивая растворимость до ~0.17 г/г при 313 К [105 – 107]. Однако повышение вязкости (до 100–200 мПа·с и выше) и плотности требует учёта гидродинамических ограничений. Аналогичные тенденции наблюдаются для систем на основе тиоцианата аммония [109, 110], где растворимость достигает 0.17 г/г при умеренных температурах, но устойчивость при многократных циклах регенерации требует дополнительного анализа.

Интерес представляют гибридные системы, сочетающие ионные жидкости и эвтектические компоненты ([bmim][MeSO<sub>3</sub>] + Urea, [Im][NO<sub>3</sub>] + EG, системы с резорцином и глицерином) [97, 111, 112]. Такие композиции позволяют управлять балансом между растворимостью  $\text{NH}_3$  (до ~0.15–0.18 г/г) и вязкостью среды. Однако увеличение доли функциональных добавок может приводить к росту вязкости до сотен мПа·с и выше [96 – 112], что существенно влияет на энергетические затраты при перекачке и перемешивании.

Отдельного внимания заслуживают данные по классическим ионным жидкостям с фторированными анионами ([bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>]) [92 – 94, 98, 113]. Несмотря на умеренные значения растворимости (обычно 0.01–0.10 г/г), данные системы характеризуются более низкой вязкостью по сравнению с функционализированными ионными жидкостями, что может быть преимуществом при проектировании аппаратов с интенсивным массообменом. Тем не менее, по абсолютной ёмкости они уступают системам с тиоцианатными и дицианамидными анионами.

Сравнительный анализ (таблицы 1.4–1.5) показывает, что максимальные значения сорбционной ёмкости (более 150–200 г  $\text{NH}_3$ /кг) достигаются либо в функционализированных ионных жидкостях, либо в ряде тиоцианатных и дицианамидных систем [93, 95, 96, 99], либо в специально подобранных ГЭР с многофункциональными компонентами [97, 105 – 107]. Однако высокая ёмкость, как правило, сопровождается увеличением вязкости и снижением массопереносных характеристик. Кроме того, для ряда наиболее эффективных систем отсутствуют данные о коммерческой доступности или долговременной стабильности при циклической регенерации (что отмечено в таблице 1.4).

С инженерной точки зрения при выборе абсорбента для интеграции в технологическую схему необходимо учитывать не только предельную растворимость  $\text{NH}_3$ , но и совокупность параметров: вязкость (влияющую на коэффициенты массопереноса), плотность (влияющую на гидравлику), тепловые эффекты растворения, возможность регенерации при умеренных температурах и устойчивость при многократных циклах. В условиях высоконапорного контура синтеза аммиака дополнительное значение приобретает химическая стабильность среды и отсутствие коррозионно-активных примесей.

В целом представленные данные подтверждают, что современные ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители способны обеспечивать высокую селективную растворимость аммиака при умеренных температурах, что делает их перспективными компонентами гибридных процессов разделения. Вместе с тем компромисс между ёмкостью, вязкостью и технологической реализуемостью остаётся ключевым фактором при переходе от лабораторного скрининга к инженерному проектированию.

Таблица 1.4 – Сорбционные емкости различных сорбентов для аммиака [67]

№	Сорбент	Абсорбционная емкость, г ( $\text{NH}_3$ )/кг	Коммерческая доступность	Условия	Источник
1	2	3	4	5	6
1	[bim][Tf <sub>2</sub> N]	113.3	нет	0.1 МПа и 313 К	[79]
2	[HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	58.4	нет		
3	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	11.4	да		
4	[MTEOA][MeOSO <sub>3</sub> ]	82	да	0.1 МПа и 313 К	[80]
5	[EtOHmim][BF <sub>4</sub> ]	70.6	да		
6	[choline][Tf <sub>2</sub> N]	66.5	да		
7	[EtOHmim][DCA]	58.8	да		
8	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	29.3	да	0.1 МПа и 298 К	[92]
9	[DMEA][Ac]	101	да		
10	[emim][SCN]	45	да		
11	[emim][EtOSO <sub>3</sub> ]	40	да		
12	[emim][Ac]	32	да	0.1 МПа и 298 К	[93]
13	[hmim][Cl]	24	да		
14	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	21	да	0.1 МПа и 293 К	[94]
15	[TMGH][BF <sub>4</sub> ]	91	нет		
16	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	73.9	да		
17	[TMGH][Tf <sub>2</sub> N]	50.4	нет	0.1 МПа и 313 К	[95]
18	[mim][Tf <sub>2</sub> N]	125.7	да		
19	[eim][Tf <sub>2</sub> N]	123.2	да		
20	[mmim][Tf <sub>2</sub> N]	108.1	да		

Продолжение таблицы 1.4

21	[emim] <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	198.6	да	0.1 МПа и 303 К	[96]
22	[bmim] <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	180.3	нет		
23	[hmim] <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	165.7	нет		
24	[bmim][MeSO <sub>3</sub> ]-U	9.35	нет	0.1 МПа и 313 К	[97]
25	ChCl- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> -G	130	нет	0.1 МПа и 313 К	[98]
26	ChCl- C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> -G	110	нет		
27	ChCl- C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COOH -G	97	нет		
28	ChCl- HOOCCH <sub>2</sub> COOH -G	81	нет		
29	ChCl- HOOC-COOH -G	74	нет		
30	ChCl- CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH -G	55	нет		
31	ChCl- HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH - G	45	нет		
32	NH <sub>4</sub> SCN-G	176.4	нет	0.1 МПа и 313 К	[109]
33	NH <sub>4</sub> SCN-EG	168.4	нет		
34	NH <sub>4</sub> SCN-U	146.3	нет		
35	NH <sub>4</sub> SCN-AT	91.8	нет		
36	NH <sub>4</sub> SCN-CL	29.5	нет		

Таблица 1.5 – Сравнение различных абсорбентов NH<sub>3</sub> [115]

Растворители	Мол. масса г/моль	Плотность г/см <sup>3</sup>	Вязкость, мПа с	Давление кПа	Т, К	Растворимость NH <sub>3</sub> г/г	Источн ик
1	2	3	4	5	6	7	8
ГЭР на основе холин хлоридов							
ChCl + Urea (2:3)	91.89			10.8	313.2	0.002623	[101]
				104.8		0.024455	
				297.9		0.065991	
ChCl + Urea (1:2)	86.59			17.2	298.2	0.007561	
				95		0.037687	
				296.6		0.117149	
				11.3	313.2	0.003372	
				108.2		0.027231	
				302.1		0.073927	
ChCl + Urea (2:5)	82.8			19.8	313.2	0.004785	
				98.1		0.023076	
				299.1		0.068597	
ChCl + PhOH + EG (1:5:4)	142.92	1.09	29	101.3	298.2	0.16391	[100]
		1.085	12.5			313.2	
ChCl + PhOH + EG (1:7:4)	153.8	1.08	12	101.3	313.2	0.13039	
ChCl + EG (1:2)	87.9			100.5	313.15	0.046	[102]
ChCl + Gly (1:2)	107.96			132.3		0.051	
ChCl + MU (1:2)	95.93			147.2		0.032	
ChCl + TA (1:2)	121.9			137.4		0.045	
ChCl + 1,4-BD (1:4)	100.02	1.0403	54.75	23.2	303.15	0.01276	[103]
				115.8		0.03408	
				396.9		0.15225	

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8
		1.0348	36.66	33.3	313.15	0.0118	
				121.8		0.02498	
				389.2		0.11117	
ChCl + 1,4-BD (1:3)	102.5	1.0471	60.64	31.2	303.15	0.0163	
				113.7		0.04961	
				396.9		0.15075	
		1.0416	40.55	47.2	313.15	0.01557	
				131.7		0.04	
				416.6		0.10763	
ChCl + 2,3-BD (1:4)	100.02	1.0307	71.79	37.6	303.15	0.01335	
				120.9		0.04382	
				395.8		0.13483	
		1.0239	40.72	37	313.15	0.00908	
				124.1		0.03241	
				384		0.09424	
ChCl + 2,3-BD (1:3)	102.5	1.039	84.88	32.4	303.15	0.01337	
				121		0.04596	
				384.8		0.12796	
		1.0325	48.73	49	313.15	0.01402	
				130.4		0.0353	
				390.4		0.0978	
ChCl + 1,3-PD (1:4)	88.8	1.0705	34.45	32.7	303.15	0.02166	
				132.8		0.06788	
				391.5		0.16814	
		1.0648	24.21	31.6	313.15	0.01197	
				121.8		0.04286	
				390.7		0.11846	

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8
ChCl + 1,3-PD (1:3)	91.98	1.0753	40.05	34	303.15	0.01448	
				131.7		0.05489	
				396.2		0.14728	
		1.0697	27.84	31.4	313.15	0.01083	
				128.5		0.0428	
				401.4		0.11376	
ChCl + ImZ + EG (3:7:14)	73.52	1.105	15	11	313.2	0.00848	[104]
				101.6		0.0836	
ChCl + TrZ + EG (3:7:14)	73.79	1.126	15	9.1	313.2	0.02176	
				104.3		0.11061	
ChCl + TetrZ + EG (3:7:14)	74.1	1.158	12	7.7	313.2	0.07313	
				104.9		0.16948	
ChCl + Res (1:3)	117.48			101.3	313.2	0.053	[98]
ChCl + Phe (1:3)	105.49					0.081	
ChCl + EG (1:2)	87.9					0.041	
ChCl + PhA (1:2)	137.31					0.043	
ChCl + Gly (1:2)	107.96					0.053	
ChCl + Phe + EG (1:3:5)	81.367					0.091	
ChCl + Phe + Gly (1:3:5)	98.046					0.095	
ChCl + Res + Gly (1:3:5)	103.375					101.3	
				298.15	0.17009		
		1.21		313.15	0.1303		
ChCl + D-fructose + Gly (1:3:5)	126.73			101.3	313.15	0.11027	
ChCl + DL-malic Acid + Gly (1:3:5)	111.37					0.045	
ChCl + Levulinic Acid + Gly (1:3:5)	105.38					0.055	
ChCl + Oxalic Acid + Gly (1:3:5)	96.69					0.074	
ChCl + Malonic Acid + Gly (1:3:5)	101.36					0.081	

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8
ChCl + Phenylacetic Acid + Gly (1:3:5)	112.06					0.097	
ГЭР на основе Этиламина гидрохлорида							
EaCl + Urea (2:1)	74.38	1.103	97.8	8.5	313.2	0.00882	[105]
				98.5		0.07486	
				301.7		0.1877	
EaCl + Urea (1:1)	70.81	1.142	197.7	9.5		0.01102	
				99.1		0.07788	
				300.6		0.179	
EaCl + Urea (1:2)	67.23	1.179	105.5	8.4		0.00897	
				96.3		0.07117	
				296.2		0.17134	
EaCh + Gly (1:2)	88.6			101.3	313.15	0.114	[106]
EaCl + Gly (1:5)	90.3			101.3	313.2	0.129	[107]
EaCl + Res + Gly (1:1:5)	93.15					0.149	
EaCl + Res + Gly (1:2:5)	95.3					0.163	
EaCl + Res + Gly (1:3:5)	96.9					0.174	
EaCl + Res + Gly (1:4:5)	98.2	1.244				0.181	
EaCh + PhOH (1:2)	166.0			101.3	313.15	0.119	[108]
EaCl + PhOH (1:5)	187.1				313.2	0.138	
EaCl + PhOh (1:7)	192.4				298.2	0.167	
ГЭР на основе тиоционата аммония							
NH <sub>4</sub> SCN + Gly (2:3)	85.7	1.239	71.18	101.3	313.2	0.17642	[109]
NH <sub>4</sub> SCN + EG (1:3)	65.58	1.138	11.46			0.1684	
NH <sub>4</sub> SCN + Urea (2:3)	91.3	1.256	41.04			0.1463	
NH <sub>4</sub> SCN + AT (2:3)	65.89					0.0918	
NH <sub>4</sub> SCN + CL (2:3)	98.34					0.0295	
NH <sub>4</sub> SCN + Im (1:2)	70.76	1.115	17.47	100	303.15	0.164	[110]

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8
		1.106	13	100	313.15	0.117	
NH <sub>4</sub> SCN + Im (1:3)	70.09	1.125	18.22	100	303.15	0.122	
Другие ГЭР							
MAA + TetrZ (2:1)	72.08	1.05	33	9	313.2	0.07834	[116]
				102.9		0.13624	
Tri + Gly (1:3)	86.32	1.249	163	101.3	303.15	0.147	[117]
Im + Gly (1:3)	86.09					0.126	
Tz + Gly (1:3)	86.58					0.179	
[bmim][MeSO <sub>3</sub> ] + Urea (1:1)	147.19	1.189	295.72	172.6	313.2	0.01787	[97]
[Im][NO <sub>3</sub> ] + EG (1:3)		1.213	9.8	101.3	313.15	0.172	[111]
[Mim][NO <sub>3</sub> ] + EG (1:3)		1.186	8.7			0.152	
[Mmim][NO <sub>3</sub> ] + EG (1:3)		1.175	9			0.141	
Im + Res (1:1)	89.09	1.2017		101.3	313.15	0.154	[112]
Im + Res (1.5:1)	84.89			101.3	313.15	0.128	
Im + Res (2:1)	82.08			101.3	313.15	0.107	
Im + Res (2.5:1)	80.08			101.3	313.15	0.101	
[Me <sub>2</sub> C <sup>OH</sup> <sub>2</sub> N]Cl + U (1:1)	114.86	1.211	723.38	101.3	313.2	0.035	[113]
[MeC <sup>OH</sup> <sub>3</sub> N]Cl + U (1:1)	129.96	1.250	1026.3			0.045	
Ионные жидкости							
[mim][Tf <sub>2</sub> N]	362.24			6.496	313	0.04983	[95]
				102.71		0.12599	
				610.14		0.27785	
[eim][Tf <sub>2</sub> N]	376.27	1.559711	33.165	8.179		0.04979	
				105.12		0.12356	
				622.99		0.28106	
[mmim][Tf <sub>2</sub> N]	376.27	1.569724	52.96	14.488	0.043		
				98.631	0.10862		

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8
				610.92		0.25934	
[bim][SCN]	182.26	1.084584	152.28	51.718	303	0.16445	
				98.817		0.20369	
				546.09		0.51297	
		1.078656	84.302	46.817	313	0.14483	
				96.588		0.18314	
				563.18		0.42981	
[bim][NO <sub>3</sub> ]	186.18	1.172231	248	100.09	303	0.13721	
				553.89		0.43814	
		1.165499	136.95	86.01	313	0.10611	
				141.53		0.15733	
				515.83		0.34301	
		[bmim][SCN]	197.3	1.068149	45.263	72.441	303
144.51	0.02762						
559.47	0.13897						
1.062258	30.461			82.918	313	0.01295	
				203.46		0.03107	
				556.94		0.09667	
[bmim][DCA]	223.3	1.058303	25.093	61.162	303	0.0122	
				114.28		0.02288	
				567.88		0.15329	
		1.05196	18.133	62.376	313	0.00763	
				128.32		0.01678	
				565.56		0.1022	
[bmmim][Tf <sub>2</sub> N]	433.39	1.414188	77.731	50.322	303	0.00393	
				119.43		0.00982	
				536.8		0.06287	

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8	
		1.404927	49.703	100.49	313	0.00786		
				216.34				0.01729
				607.72				0.06012
[bmmim][SCN]	211.33	1.068578	192.26	95.668	303	0.01451		
				184.62		0.0282		
				544		0.10395		
		1.062887	108.5	40.706	313	0.00484		
				149.89		0.01692		
				560.58		0.07656		
[bmmim][DCA]	237.33	1.053082	47.66	115.38	303	0.01794		
				199.86		0.03157		
				560.58		0.11553		
		1.04702	31.616	103.42	313	0.00861		
				174.97		0.02081		
				569.34		0.08252		
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	226.02	1.203	123.41	101.3	298.2	0.01701		
				130		0.01543		
				200	323	0.01027		
				220	298.15	0.03505		
				630		0.14856		
				80	313.15	0.00827		
				610		0.09648		
				500	293	0.07535	[94]	
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	284.18			101.3	298.2	0.02101		
				170		0.03227		
				270	323	0.02448		
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	419.36		60.7	101.3	299.4	0.0053	[114]	

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8
[emim][Tf <sub>2</sub> N]	391.31			140	323	0.0065	[114]
				170		0.0043	
[hmim][Cl]	202.72			100	323	0.00536	
				130		0.02509	
[emim][BF <sub>4</sub> ]				101.3	333.15	0.0095	
[emim][Tf <sub>2</sub> N]	419.36					0.0065	
[emim][NO <sub>3</sub> ]						0.0097	
[EtOHmim][SCN]		1.2	55		313.15	0.031	
[EtOHmim][NO <sub>3</sub> ]		1.32	90			0.02	
[EtOHmim][PF <sub>6</sub> ]		1.54	92			0.038	
[EtOHmim][BF <sub>4</sub> ]	213.97	1.35	54.09			0.04502	
[EtOHmim][Tf <sub>2</sub> N]		1.57	40			0.036	
[EtOHmim][DCA]	193.21	1.18	38.83			0.018	
[emim][Ac]	170.11			101.3	298.3	0.03202	[92]
				590	298	0.14406	
				540	323	0.11752	
[emim][SCN]	169.24			101.3	298.1	0.04502	
				440	298	0.07906	
				420	323	0.07287	
[emim][EtOSO <sub>3</sub> ]	236.29			520	298	0.07808	
				480	323	0.06653	
				470	323	0.10123	
[DMEA][AC]	149.19			101.3	298.1	0.10006	
				470		0.10123	
[emim][BF <sub>4</sub> ]	197.97			110	298.15	0.01487	[99]
				550		0.13893	
						140	

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8
				620		0.09535	
[hmim][BF <sub>4</sub> ]	254.08			220	298.15	0.03891	
				600		0.15447	
				230	313.15	0.02507	
				600		0.09139	
[omim][BF <sub>4</sub> ]	282.17			120	298.15	0.02333	
				610		0.17877	
				180	313.15	0.02385	
				600		0.10908	
[TMGH][BF <sub>4</sub> ]	201.98			101.3	293.2	0.09006	[94]
				520	293	0.09134	
[TMGH][NTf <sub>2</sub> ]	395.32			540	293	0.05057	
[TMGHPO <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	264.95			101.3	293.2	0.038	
				420	293	0.04654	
[MTEOA][MeOSO <sub>3</sub> ]	275.32	-	440.01		313	0.082	[118]
IL-4		1.184	5389.8	101.3	313.15	0.012	[119]
IL-5		1.218	3366.5			0.028	
[HOOC] <sub>17</sub> -COFs				100	298	0.15915	[120]
[HOOC] <sub>33</sub> -COFs				100	298	0.1399	
[HOOC] <sub>0</sub> -COFs				100	283	0.15728	
[HOOC] <sub>0</sub> -COFs				100	298	0.11672	
[HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	449.23		1592		313	0.058	[79]

## Глава 2. Материалы, методы и подходы

Мембранно-абсорбционное газоразделение представляет собой комбинированный процесс, в котором перенос целевого компонента осуществляется последовательно через газовую фазу, слой жидкого абсорбента и полимерную мембрану. В отличие от традиционного мембранного газоразделения, где транспорт определяется исключительно растворением и диффузией в полимерной матрице, в мембранно-абсорбционной системе дополнительный вклад вносит селективное растворение компонента в жидкой фазе. С точки зрения теории массопереноса такой процесс может быть описан с использованием модели последовательных сопротивлений, в рамках которой общий поток определяется суммой сопротивлений отдельных стадий переноса.

Молярный поток компонента А через систему «газ – жидкость – мембрана» может быть записан в виде:

$$J_A = \frac{\Delta p_A}{R_l + R_m}, \quad (2.1)$$

где  $\Delta p_A$  – разность парциальных давлений компонента А между подающей и пермеатной сторонами;  $R_l$  – сопротивление массопереносу в жидком слое абсорбента;  $R_m$  – сопротивление массопереносу в мембране.

Сопротивление жидкой фазы определяется выражением:

$$R_l = \frac{\delta_l}{D_{A,l} H_A}, \quad (2.2)$$

где  $\delta_l$  – эффективная толщина слоя абсорбента;  $D_{A,l}$  – коэффициент диффузии компонента А в жидком абсорбенте;  $H_A$  – коэффициент Генри, характеризующий растворимость компонента в данной жидкости.

Сопротивление мембраны выражается как:

$$R_m = \frac{l_m}{P_A}, \quad (2.3)$$

где  $l_m$  – толщина селективного слоя мембраны;  $P_A$  – коэффициент проницаемости компонента А через мембрану.

Общий поток компонента определяется суммарным сопротивлением жидкой и мембранной фаз. Из полученного соотношения следует, что при высокой растворимости целевого компонента (малых значениях коэффициента Генри) сопротивление жидкой фазы уменьшается, что приводит к увеличению общего потока. Данный вывод согласуется с экспериментально наблюдаемым ростом эффективности разделения при использовании ионных жидкостей и водных растворов с повышенной растворимостью аммиака. Одновременно

увеличение вязкости абсорбента приводит к снижению коэффициента диффузии  $D_{A,l}$ , что увеличивает сопротивление жидкого слоя и может ограничивать общий поток.

Поскольку сопротивление жидкой фазы прямо пропорционально толщине слоя абсорбента, увеличение  $\delta_l$  приводит к росту диффузионного сопротивления и снижению производительности процесса. Вместе с тем увеличение толщины слоя повышает сорбционную ёмкость системы по целевому компоненту. Следовательно, существует оптимальный диапазон толщины слоя абсорбента, при котором достигается компромисс между степенью извлечения и удельной производительностью, что подтверждается экспериментальными результатами.

Селективность мембранно-абсорбционного процесса для пары компонентов А/В может быть выражена через отношение потоков:

$$\alpha_{A/B}^{МАГ} = \frac{J_A}{J_B} = \frac{R_{l,B} + R_{m,B}}{R_{l,A} + R_{m,A}}, \quad (2.4)$$

где  $J_A$  и  $J_B$  – потоки компонентов А и В;  $R_{l,A}$  и  $R_{l,B}$  – сопротивление жидкой фазы для соответствующих компонентов  $R_{m,A}$  и  $R_{m,B}$  – сопротивления жидкой фазы для соответствующих компонентов; – сопротивления мембраны.

В случае существенного различия растворимостей компонентов основной вклад в селективность вносит жидкая фаза, и тогда выражение упрощается до соотношения растворимостей и коэффициентов диффузии в жидкости. Это объясняет высокую селективность разделения систем  $NH_3/N_2$  и  $NH_3/H_2$ , поскольку аммиак обладает значительно большей растворимостью и способностью к образованию водородных связей по сравнению с азотом и водородом. Вклад мембраны в данном случае носит дополнительный характер и усиливает суммарную селективность системы.

В традиционном мембранном газоразделении селективность определяется исключительно отношением коэффициентов проницаемости:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}, \quad (2.5)$$

где  $\alpha_{A/B}$  – селективность традиционного мембранного газоразделения;  $P_A$  и  $P_B$  – коэффициенты проницаемости соответствующих компонентов.

Таким образом, в мембранно-абсорбционной системе появляется дополнительный селективный механизм – селективное растворение в жидкой фазе, что позволяет повысить эффективную селективность по сравнению с традиционным мембранным процессом. Фактически комбинированная система позволяет частично преодолеть классический компромисс «проницаемость–селективность», характерный для полимерных мембран.

Дополнительным фактором, определяющим эффективность процесса, является величина доли отбора (stage-cut), определяемая как:

$$\theta = \frac{l_{perm}}{l_{feed}}, \quad (2.6)$$

где  $l_{perm}$  – расход потока пермеата;  $l_{feed}$  – расход питающего потока.

Рост  $\theta$  приводит к увеличению степени извлечения целевого компонента, однако сопровождается снижением движущей силы вследствие изменения состава потоков. В мембранно-абсорбционной системе постоянная продувка пермеатной стороны инертным газом поддерживает низкое парциальное давление аммиака, что стабилизирует концентрационный градиент и обеспечивает более высокую эффективность разделения по сравнению с традиционным мембранным газоразделением при сопоставимых условиях давления и температуры.

Представленная модель позволяет интерпретировать полученные экспериментальные результаты, объяснить влияние состава абсорбента, его вязкости и толщины слоя, а также количественно обосновать наблюдаемое превосходство мембранно-абсорбционного газоразделения над традиционным мембранным методом в задачах выделения аммиака из газовых смесей.

## 2.1. Конструкция и описание плоскокамерного радиального модуля мембранно-абсорбционного газоразделения

В рамках работы для разделения газовых смесей методом мембранно-абсорбционного газоразделения был разработан плоскокамерный радиальный мембранный модуль (рисунки 2.1 – 2.4). Модуль выполнен из нержавеющей стали марки 10X17Н13М2 с уплотнительными элементами из ПТФЭ. Принципиальная схема мембранно-абсорбционного модуля представлена на рисунке 2.1.

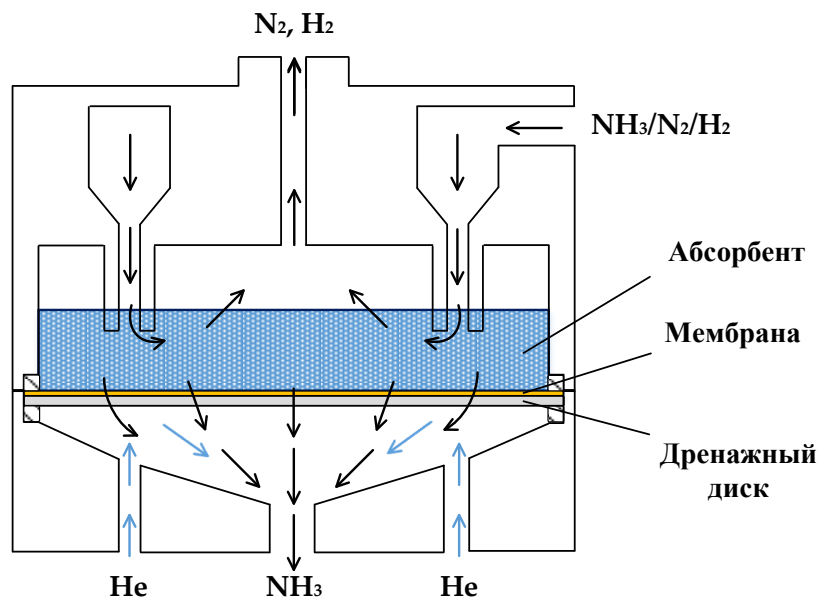


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема мембранно-абсорбционного модуля

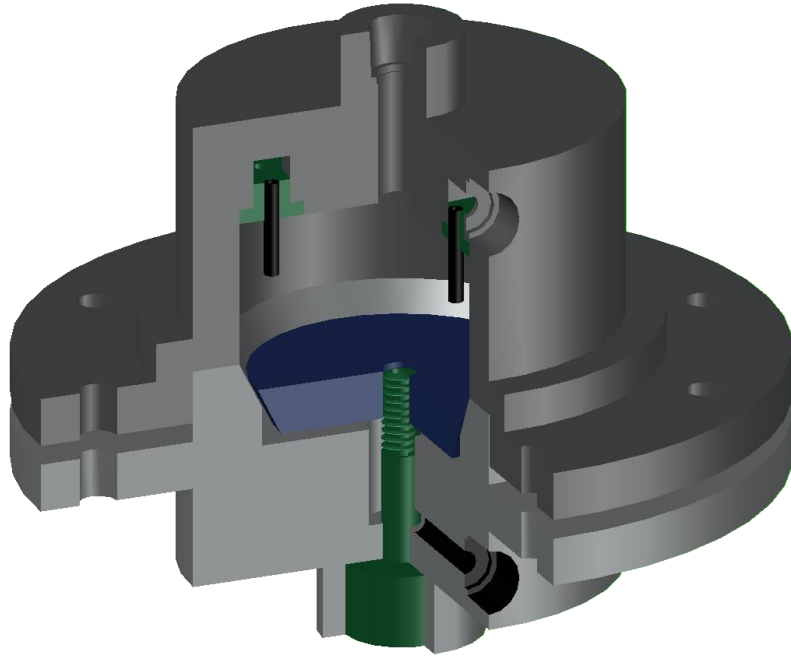


Рисунок 2.2 – 3D модель мембранно-абсорбционного модуля

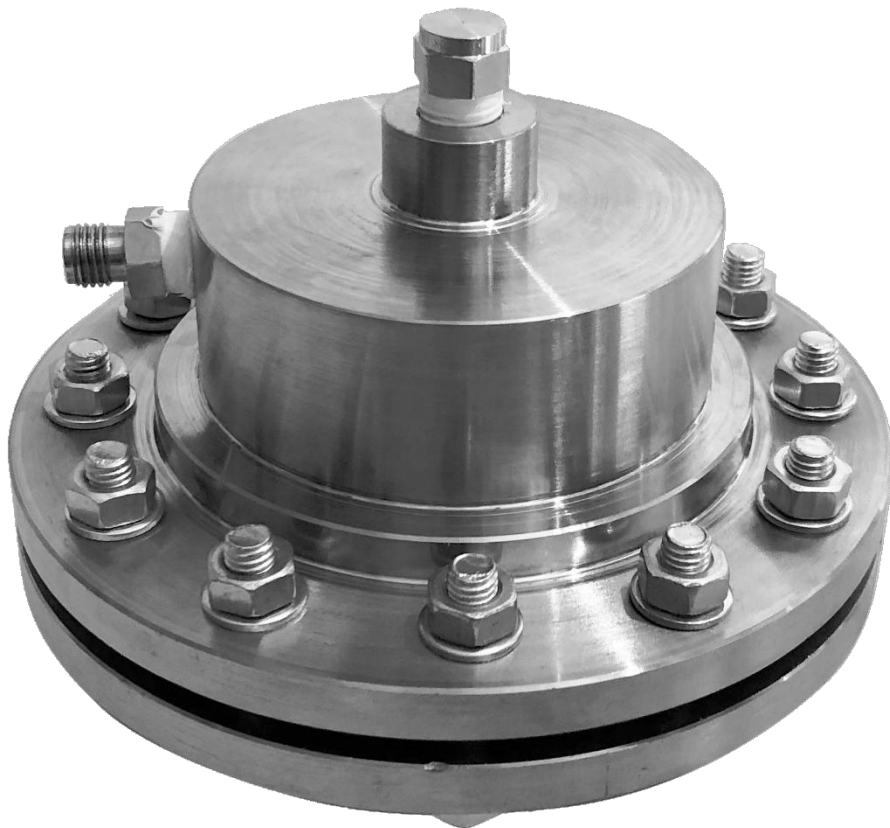


Рисунок 2.3 – Фото мембранно-абсорбционного модуля в сборе



Рисунок 2.4 – Фото мембранно-абсорбционного модуля в разборе

Плоская мембрана, покрытая однородным слоем абсорбирующего раствора, помещается на пористую подложку из спеченной нержавеющей стали и фиксируется между двумя фланцами модуля, разделяя, тем самым, модуль на две полости: высокого и низкого давления. Для предотвращения утечек газа по краям мембраны и для избегания массообмена газовой смеси внутри модуля с внешней атмосферой были использованы концентрические уплотнители, выполненные из ПТФЭ. Питающая газовая смесь под давлением подается в боковую часть модуля и движется радиально по периферии модуля и затем поступает в абсорбирующий раствор, расположенный на мембране. Растворенный в абсорбенте газ движется в направлении мембраны и проникает через нее в полость низкого давления, откуда удаляется с помощью вакуумного насоса. Основное разделение происходит в жидком абсорбенте, в то время как мембрана служит барьером для разделения фаз и обеспечивает дополнительную селективность процессу.

Эффективный диаметр мембраны, доступный для массопереноса, составляет 7 см, что соответствует площади мембраны приблизительно  $38.5 \text{ см}^2$ . Эффективный объем полости высокого давления, доступный для разделения газа, расположен в зазоре величиной 0,65 см между распределительным диском и мембраной и составляет приблизительно  $25 \text{ см}^3$ .

## 2.2. Материалы и оборудование

При выполнении работ использовались коммерчески доступные материалы. Газовые смеси были приготовлены стандартным волюмометрическим методом в газовых баллонах. В

качестве газа-носителя в газовом хроматографе использовался гелий марки А (99.995 об.%) в случае работы на детекторе теплопроводности (ДТП), при работе с гелий-разрядным ионизационным детектором использовался гелий 6.0 (99.9999 об.%). Список используемых газов представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Используемые в работе газы

Газ	Чистота	Производитель
Аммиак	99.9999 об. %	ОП ООО «Фирма «ХОРСТ» (Дзержинск, Россия)
Водород	99.9999 об. %	ОП ООО «Фирма «ХОРСТ» (Дзержинск, Россия)
Азот	99.9999 об. %	ООО «НИИ КМ» (Москва, Россия)
Гелий	99.9999 об. %	ООО «НИИ КМ» (Москва, Россия)
Гелий	99.995 об. %	ООО «НИИ КМ» (Москва, Россия)
Аргон	≥99.9995 об.%	ООО «НИИ КМ» (Москва, Россия)
Метан	≥99.9 об.%	ООО «НИИ КМ» (Москва, Россия)

Для приготовления сорбирующих растворов использовались материалы, представленные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Материалы для приготовления сорбирующих растворов

Материал	Производитель
Полиэтиленгликоль 400 (ПЭГ-400)	ООО «Завод синтанолов» (Дзержинск, Россия)
Мочевина (UREA) (≥99 об.%)	Sigma Aldrich (Германия)
1-бутил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид ([bmim][Tf <sub>2</sub> N]) (≥98 об.%)	
Тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim][BF <sub>4</sub> ]) (≥97 об.%)	
Гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim][PF <sub>6</sub> ]) (≥97 об.%)	
Метансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim][MeSO <sub>3</sub> ]) (≥95 об.%)	
Тиоцианат аммония (NH <sub>4</sub> SCN) (≥99,99 %)	
Глицерин (G) (≥99,5 %)	
Этиленгликоль (EG) (≥99,8 %)	

Для приготовления растворов гравиметрическим методом использовали аналитические весы Shimadzu AUW220D (Япония) с чувствительностью 0.01 мг. Содержание воды в образцах определялось титрованием по Карлу Фишеру на приборе Кулонометр 831 KF Coulometer (Metrohm AG, Швейцария). Газо-хроматографический анализ проводился на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 (ООО «Хромос», г. Дзержинск, Россия), оснащенный гелий разрядным ионизационным детектором Valco (ГРИД) и детектором по теплопроводности (ДТП).

### 2.3. Изучение влияния толщины слоя абсорбента на эффективность выделения аммиака с помощью плоскокамерного мембранно-абсорбционного модуля

Для оценки влияния толщины слоя абсорбента была приготовлена бинарная газовая смесь  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ , с содержанием аммиака 15 об.%. Газоразделение происходит в объеме мембранно-абсорбционного модуля, где в качестве мембраны была выбрана коммерчески доступная эластомерная поли(диметилсилоксан)поли(дифенилсесквиоксан) мембрана (Лестосил), а в качестве абсорбента использовали водный раствор ПЭГ-400.

ПЭГ-400 был обезвожен с использованием молекулярных сит перед приготовлением водного раствора. Водный раствор ПЭГ-400 был приготовлен по массе в количестве 10 г.

Экспериментальная установка для оценки эффективности мембранно-абсорбционного газоразделения представлена на рисунке 2.5. Установка имеет газо-хроматографическую (ГХ) систему на основе газового хроматографа, используемого для анализа газового потока.

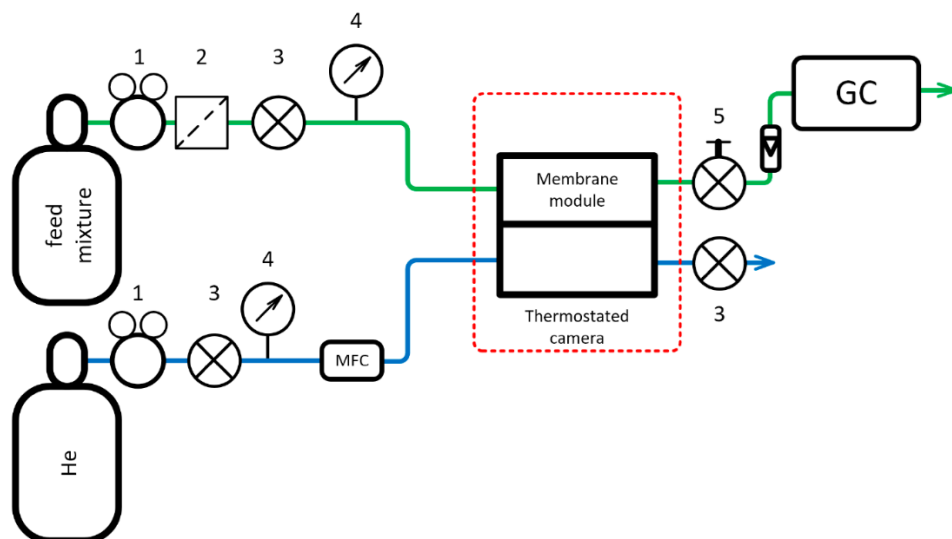


Рисунок 2.5 – Принципиальная схема экспериментальной установки

1 – регулятор давления; 2 – фильтр; 3 – кран; 4 – манометр; 5 – игольчатый клапан

Газовая смесь непрерывно подавалась из баллона на сторону подачи мембранного модуля через регулятор давления (1) и фильтр (2) с постоянным давлением, поддерживаемым на уровне  $(300 \pm 5)$  кПа. Проникшие компоненты удалялись из ячейки продувочным газом (He), также

используемым в качестве газа-носителя в системе газового хроматографа. Давление как на стороне подачи, так и на стороне пермеата контролировалось манометрами (4) с точностью 0,4% от полной шкалы. Поток отвода ретентата регулировался игольчатым клапаном (5) и вводился в проточный пробоотборный клапан газового хроматографа. В ходе анализа компоненты пробы разделялись в хроматографической колонке в изотермических условиях и детектировались импульсным разрядным гелиевым ионизационным детектором. Регулятор расхода газа-носителя служил для подачи требуемых потоков газа-носителя. Подробные условия газохроматографического анализа представлены в таблице 2.3. Газохроматографическое определение азота и аммиака с использованием колонки Porapak Q также подробно представлено в работе [121].

Таблица 2.3 – Условия проведения газохроматографического анализа

Компонент ГХ	Характеристика
Детектор	ГРИД D-2-I, 100 °С
Хроматографическая колонка	Porapak Q, 80/100 mesh, 60 °С 3 м × 2 мм внутренний диаметр трубки из нержавеющей стали
Проба	1.6 мл, 70 °С
Газ-носитель	He 99.9999%, 25 мл/мин

#### 2.4. Оценка эффективности использования ионных жидкостей в качестве абсорбента в методе мембранно-абсорбционного газоразделения

В соответствии с задачей были приготовлены бинарные газовые смеси:  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  с содержанием аммиака 50 об.%. Смеси были приготовлены стандартным волюмометрическим методом в баллонах объемом 10 л под давлением 20 бар. В рамках этого исследования были использованы коммерчески-доступные газоразделительные мембраны: мембрана с селективным слоем (5 мкм), выполненным из полидиметилдифенилсилоксана на фторполимерной подложке (Лестосил); мембрана с селективным слоем (0.25 мкм), выполненным из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) на подложке из нетканого материала. Для приготовления сорбирующих растворов были использованы следующие материалы: полиэтиленгликоль 400, мочевины, ионные жидкости (ИЖ): [bmim][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][MeSO<sub>3</sub>].

Газораспределительная система экспериментальной установки изготовлена из труб с внешним диаметром 1/4», выполненных из нержавеющей стали марки S316 (Hy-Lok, Корея). В качестве запорной арматуры были использованы: мембранный вентиль SS-DSS4 1/4» (Swagelok, США) и вентиль тонкой регулировки MT1-H-4T-1D (Hy-Lok, Корея). В качестве контрольно-измерительных приборов были использованы: редуктор 072S-0050C-1S-5 (Drastar LTD, Корея),

манометр G-32 0 – 10 бар (A-flow, Франция), ротаметр FM-1050 (Matheson, США). Аналитическое обеспечение для определения состава газовой смеси в потоке ретентата представлено по аналогии с предыдущим методом. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.6.

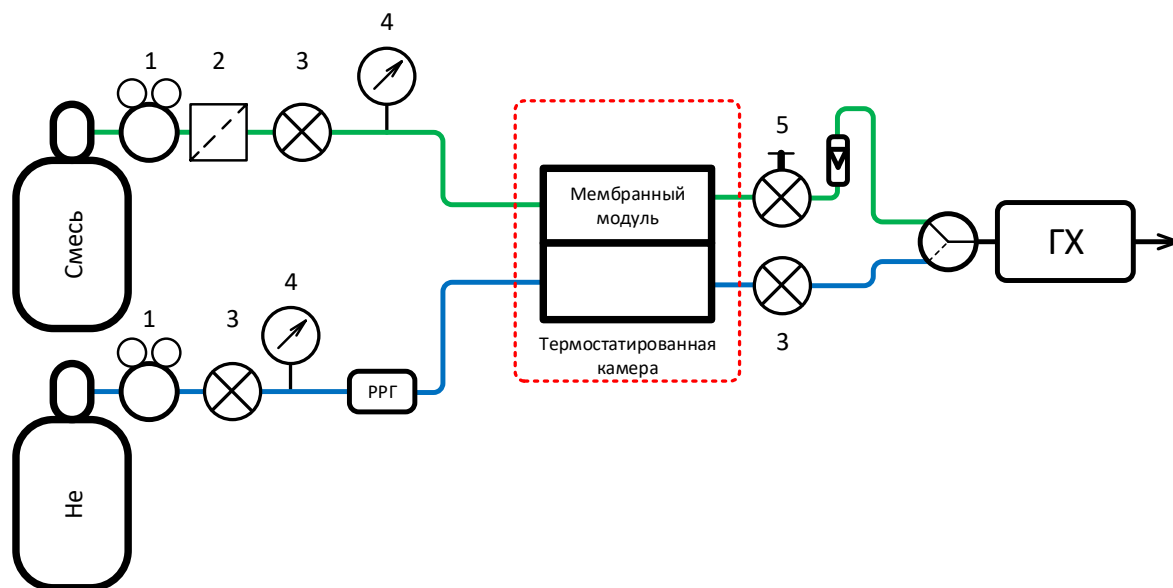


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема установки для оценки эффективности выделения аммиака методом мембранно-абсорбционного газоразделения

1 – редуктор; 2 – фильтр; 3 – мембранный вентиль; 4 – манометр; 5 – вентиль тонкой регулировки

Предварительно приготовленная газовая смесь непрерывно подается из баллона на входной фитинг установки через редуктор давления (1) и фильтр (2) при постоянном давлении, поддерживаемым на уровне 0.4 МПа. Давление в полости высокого давления контролируется манометром (4) с точностью 0.4% от полного диапазона. Проникшие через мембрану компоненты газовой смеси удаляются из полости низкого давления с помощью продувочного газа, так же используемого в качестве газа носителя в газовом хроматографе. Величина потока ретентата регулируется вентилем тонкой регулировки (5). Эффективность разделения предложенным методом оценивается с помощью метода газовой хроматографии, анализируя составы газовой смеси в потоке ретентата и пермеата.

#### 2.4.1. Приготовление сорбирующих растворов

Перед приготовлением водных растворов ПЭГ-400 обезвоживался с использованием молекулярных сит. Все растворы ПЭГ-400 готовили гравиметрическим методом в количествах

40 г. Чтобы охватить весь интересующий диапазон составов, массовые фракции ПЭГ-400 варьировали с шагом 0.1 мас.% от 0.8 до 1 для трех бинарных растворов.

Бинарную эвтектическую систему готовили смешиванием метансульфоната 1-бутил-3-метилимидазолия [bmim][MeSO<sub>3</sub>] и мочевины в соотношении 1:1 при нагревании в течение двадцати минут. Полученная в результате вязкая жидкость была осушена под вакуумом в течение 48 ч для получения конечного продукта. Содержание воды в образце было определено титрованием по Карлу Фишеру и составило 24 ppm. Некоторые из физико-химических свойств ионных жидкостей и эвтектического раствора приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Физико-химические свойства ионных жидкостей и эвтектического раствора

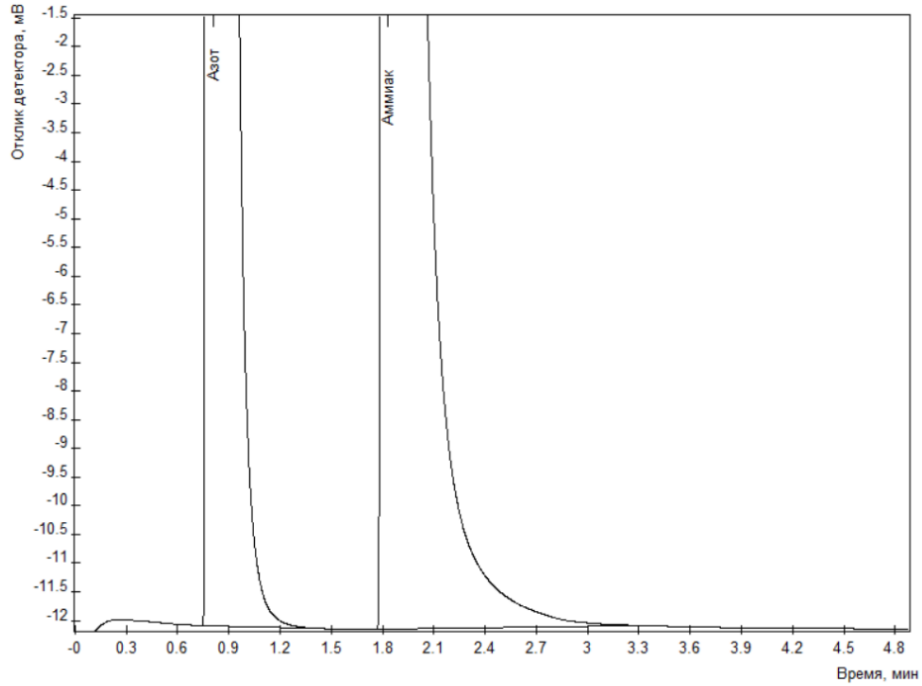
Сорбент	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, мПа·с	Растворимость NH <sub>3</sub> , (г/г)	T, К
[bmim][MeSO <sub>3</sub> ]/Urea 1:1	1.195	686.69	0.015 [97]	303.2
[bmim] [BF <sub>4</sub> ]	1.21	48.25	0.029 [80]	313.15
[bmim] [PF <sub>6</sub> ]	1.38	-	0.021 [93]	298
[Bmim] [TF <sub>2</sub> N]	1.43	60.7	0.011 [79]	313

#### 2.4.2. Метод газовой хроматографии

Определение состава газовых потоков ретентата и пермеата, а также верификация состава газовых смесей выполнялось с помощью метода газовой хроматографии. Проба для газохроматографического анализа отбирается из газового потока, после чего проанализированная газовая смесь нейтрализуется. В ходе анализа компоненты пробы разделяются в хроматографической колонке в изотермических условиях и детектируются детектором по теплопроводности. Регулятор расхода газа носителя служит для поддержания постоянной скорости потоков. Подробные условия ГХ-анализа представлены в таблице 2.5. Примеры хроматограмм, полученных в ходе анализа газовой смеси NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> и состава потока пермеата приведены на рисунках 2.7 и 2.8.

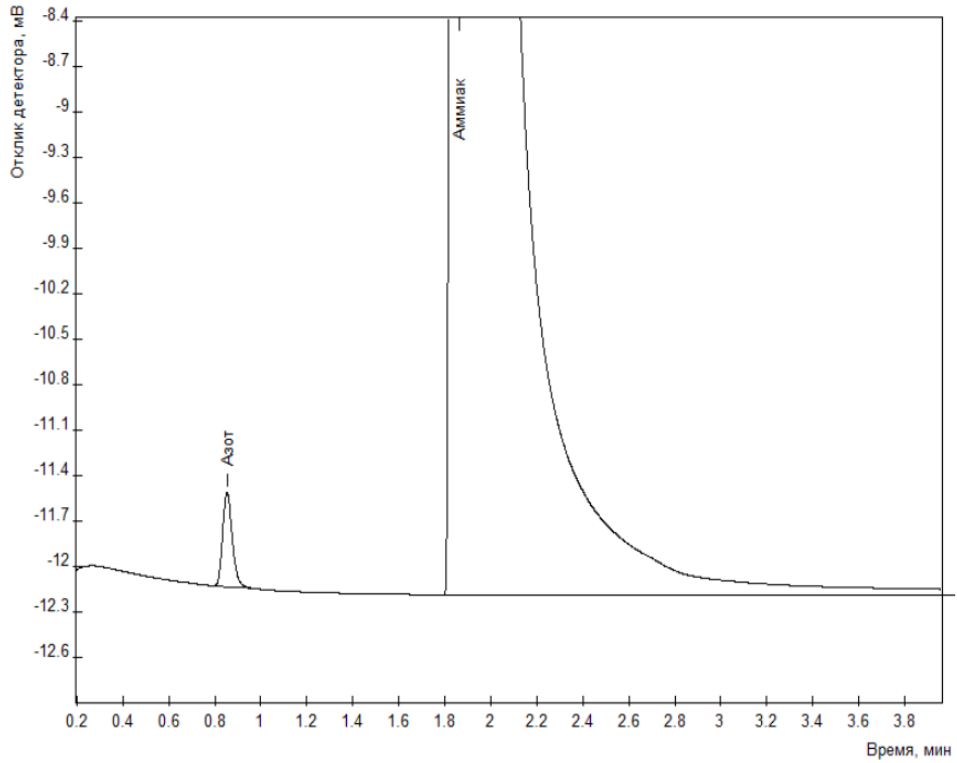
Таблица 2.5 – Условия проведения ГХ анализа

Компонент ГХ	Характеристика
Детектор	ДТП, 100°C
Хроматографическая колонка	Porapak Q, 80/100 mesh, 60°C 3 m × 2 мм
Доза	1.6 мл, 70°C
Газ носитель	He 99.9999%, 25 мл/мин



Компоненты

№	Время выхода (мин)	Концентрация	Компонент
1	0.812	49.857	Азот
2	1.829	51.143	Аммиак

Рисунок 2.7 – Хроматограмма полученная в результате анализа приготовленной смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 

Компоненты

№	Время (мин)	Концентрация	Компонент
1	0.853	0.027	Азот
2	1.861	9.928	Аммиак

Рисунок 2.8 – Хроматограмма, полученная в результате анализа состава газовой смеси пермеата

### 2.4.3. Измерение проницаемости индивидуальных газов методом Дайнеса-Баррера

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.9. Установка оснащена радиальным мембранным модулем, выполненным из нержавеющей стали марки 10X17H13M2 с уплотнительными элементами из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Разряжение в полости низкого давления обеспечивается вакуумной станцией HiCube 80 Eco (Pfeiffer Vacuum, Германия), состоящей из вакуумного мембранного и турбомолекулярного насоса ( $1 \times 10^{-5}$  Па). Эффективная площадь мембраны, доступная для газопроницаемости, составляет  $2.54 \text{ см}^2$ . Давление в полости высокого давления контролировалось редуктором 072S-0050C-1S-5 (Drastar LTD, Корея) и преобразователем давления PT 5000 (A-flow, Франция) 0.4 Мпа с точностью показаний 0.5% от полного диапазона. Давление в полости низкого давления мембранного модуля определялось с помощью преобразователя давления Baratron 750B (MKS Instruments, США) с диапазоном 0 – 100 торр с точностью 1% от измеренной величины. Измерения проводились при перепаде давления через мембрану равному 110 кПа. Рост давления в полости низкого давления регистрировался с периодом равным 100 мс. Измерение каждого образца повторялось не менее 3 раз.

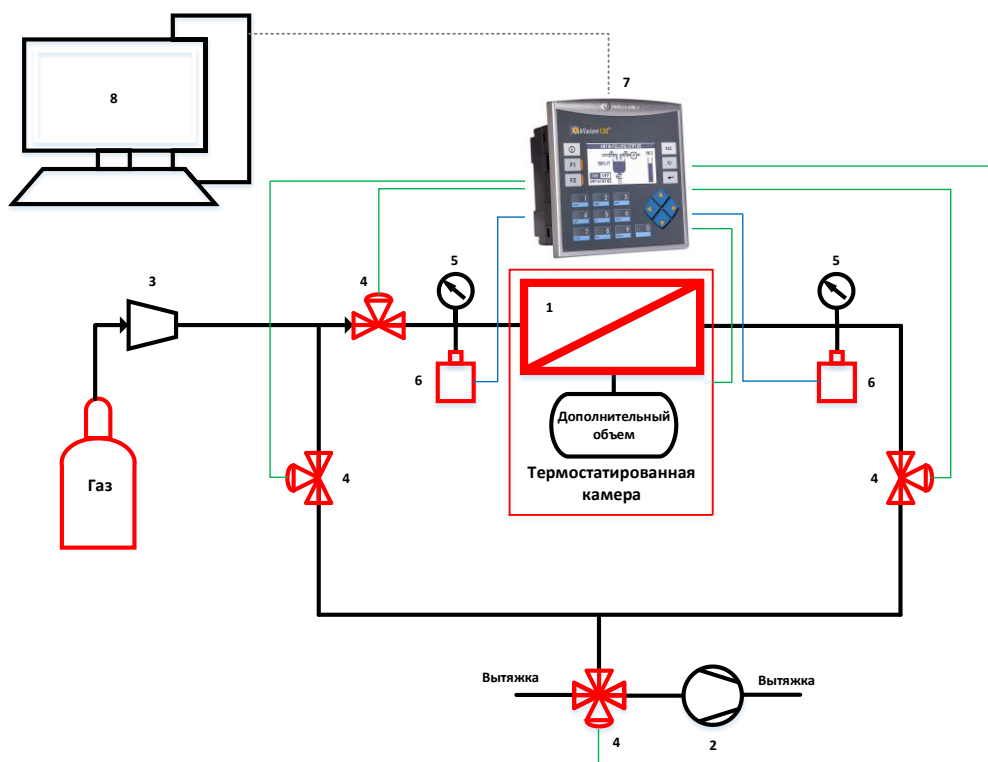


Рисунок 2.9 – Принципиальная схема установки для измерения газотранспортных свойств полимерных образцов методом Дайнеса-Баррера

- 1 – мембранный модуль; 2 – вакуумная станция; 3 – редуктор; 4 – пневматический клапан;  
 5 – манометр; 6 – преобразователь давления; 7 – программируемый логический контроллер;  
 8 – персональный компьютер

Плоский образец диаметром равным внутреннему диаметру мембранного модуля устанавливается между двумя фланцами, тем самым разделяя модуль на полость высокого и низкого давления. Для предотвращения утечек газа из полости высокого давления в подмембранное пространство через края исследуемого образца, а также для предотвращения газообмена с внешней атмосферой использовались уплотнительные кольца, выполненные из ПТФЭ. Таким образом, в полости низкого давления накапливался, только проникший через образец газ из полости высокого давления. Полость низкого давления представляет собой замкнутую ёмкость, в которой осуществляется измерение давления проникшего через образец газа.

Расчет проницаемости индивидуальных газов выполняется согласно формуле

$$Q = \frac{V p_2 T_0}{V_m p_0 T} \frac{1}{S \tau (p_1 - p_2)}, \quad (2.7)$$

где  $V$  – объем полости низкого давления (мл);  $V_m$  – молярный объем (мл / моль);  $p_0$  – атмосферное давление (Па);  $T_0$  – нормальная температура (К);  $T$  – температура (К);  $p_1$  – давление в полости высокого давления (Па);  $S$  – эффективная площадь мембраны ( $m^2$ );  $\tau$  – время эксперимента (с);  $p_2$  – давление в полости низкого давления (Па).

Вычисление коэффициента проницаемости выполняется согласно формуле

$$P = Q \cdot l, \quad (2.8)$$

где  $l$  – толщина исследуемого образца (м).

Коэффициент диффузии определяется как

$$D = l^2 / 6\theta, \quad (2.9)$$

где  $\theta$  – время задержки (time lag) (с).

Коэффициент сорбции вычисляется согласно формуле

$$S = P/D. \quad (2.10)$$

Идеальная селективность образца рассчитывается из

$$\alpha = P_A / P_B, \quad (2.11)$$

где  $P_A$  и  $P_B$  коэффициенты проницаемости газов А и В.

## 2.5. Оценка эффективности применения глубоких эвтектических растворителей в качестве абсорбента в методе мембранно-абсорбционного газоразделения

Для всестороннего рассмотрения метода мембранно-абсорбционного газоразделения в задачах выделения аммиака было проведено разделение тройной газовой смеси аммиака и сопутствующих примесей – водорода и азота. Газовая смесь  $NH_3/H_2/N_2$  в объемном соотношении

15.5/62.8/21.7 об.% была приготовлена стандартным волюмометрическим методом в 20 л баллоне из нержавеющей стали (AISI 316) под давлением 40 бар.

Для приготовления глубоких эвтектических растворов, которые используются в качестве жидкого абсорбента в процессе мембранно-абсорбционного газоразделения, были использованы следующие акцепторы и доноры водородных связей: тиоцианат аммония, глицерин, этиленгликоль, мочевина и 1-бутил-3-метилимидазолий метансульфонат. Для приготовления ГЭР использовался стандартный гравиметрический метод.

ГЭР получали путем смешивания акцептора водородной связи ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]$ ) и донора водородной связи (G, EG, U) в герметичной колбе объемом  $50 \text{ см}^3$  при 353 К и атмосферном давлении до образования однородной и прозрачной жидкой фазы и последующей сушки под вакуумом при той же температуре в течение 48 часов.

Для проведения экспериментальной оценки эффективности выделения аммиака из газовой смеси, обеспечиваемой методом мембранно-абсорбционного газоразделения, определения оптимальных технологических параметров установки и наиболее подходящего жидкого абсорбента была создана специально разработанная лабораторная установка. Принципиальная схема установки изображена на рисунке 2.10.

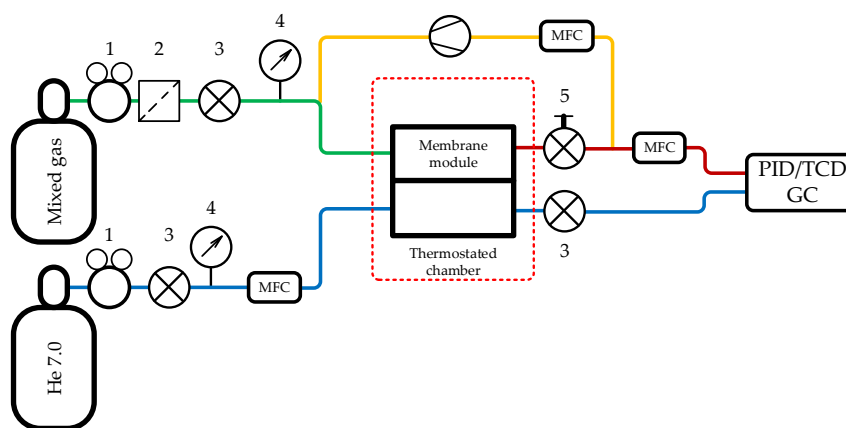


Рисунок 2.10 – Принципиальная схема экспериментальной установки. Поток питающей смеси (зеленый), продувка полости низкого давления и поток пермеата (синий), поток ретентата (красный), рециркулируемый поток (желтый)

Питающая газовая смесь непрерывно подается из баллона на вход (зеленый цвет) мембранно-абсорбционного модуля через регулятор давления 072S (Drastar Co., Ltd, Корея) (1) и фильтр 0.5 мкм SS-4TF (Swagelok, США) (2) под постоянным давлением, поддерживаемым на нужном уровне. Давление в системе контролируется манометрами G30 (A-flow, Франция) (4) с точностью 0.4% от общей шкалы. С обеих сторон, на входе и выходе системы установлены 3 мембранных клапана SS-DSS4 (Swagelok, США) (3) и 1 игольчатый клапан SS-SS4 (Swagelok,

США) (5) для изоляции системы и проведения испытаний на герметичность перед каждым запуском. В специально сконструированной разделительной ячейке, конфигурация которой будет подробно рассмотрена в дальнейшем, подаваемый поток непосредственно доставляется в слой жидкого абсорбента и разделяется на поток пермеата, содержащий в основном аммиак, который был поглощен раствором, и ретентат, который обеднен аммиаком, но все еще содержит значительное его количество. Поток ретентата рециркулируется в точку ввода питающей смеси с помощью вакуумного компрессора N 145 STE (KNF, Германия) и регулятора массового расхода FG-201CV (Bronkhorst, Нидерланды) в рециркуляционной линии (желтый цвет). Такое разделение потока позволяет предотвратить потери продукта и обеспечивает достаточную степени выделения, кроме того, оно обеспечивает обновление питающего потока, подлежащего разделению в соответствии с законом массового баланса. Сторона пермеата разделительной ячейки непрерывно продувается постоянным потоком гелия высокой чистоты (99.99999 об.%) (ООО "НИИКМ", Россия), обеспечиваемым регулятором массового расхода FG-201CV (Bronkhorst, Нидерланды), который переносит прошедшие компоненты в ГХ систему. Основным элементом экспериментальной установки является специально изготовленная разделительная ячейка. Все экспериментальные параметры и условия приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Экспериментальные параметры и условия

Параметр	Значение
Давление потока	0.5 МПа
Давление пермеата	0.1 МПа
Температура	298 К
Величина рециркуляционного потока	25-200 см <sup>3</sup> /мин
Величина потока гелия	70-120 см <sup>3</sup> /мин

### 2.5.1. Аналитическое обеспечение

Для оценки эффективности разделения предложенного метода – мембранно-абсорбционного газоразделения, большое значение имеет мониторинг изменения состава потоков пермеата и ретентата. Поскольку поток пермеата представляет собой сильно разбавленную смесь трех компонентов (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>) в гелии, то для точного определения состава этого потока необходимо определить концентрацию каждого из компонентов и затем нормировать на 100 %. В соответствии с поставленной задачей была использована специальная двухканальная газохроматографическая система (рисунок 2.11) на основе Хромос ГХ-1000. Система ГХ включает в себя 10-портовый клапан с электроприводом (V1) для отбора проб потока пермеата и обратной отдувки аммиака, а также 6-портовый клапан с электроприводом (V2) для отбора проб пермеата и дальнейшего обнаружения NH<sub>3</sub>. Оба клапана термостатированы.

Высокоочищенный гелий, используется в качестве газа-носителя и отдувки аммиака. Были использованы три хроматографические колонки: первая колонка, заполненная 15% ПЭГ-600 / ПТФЭ, используется для удаления фракции  $\text{NH}_3$  из  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ , вторая, 13X колонка, заполненная молекулярными ситами, служит для разделения  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ , а третья колонка Haysep B используется для отделения постоянных газов от  $\text{NH}_3$  для его дальнейшего обнаружения. Первоначально оба клапана находятся в положении А (сплошная линия), и пермеат протекает через V1 и перемещается в V2, заполняя контур отбора проб. На следующем этапе оба клапана переключаются в положение В (пунктирная линия), и поток пермеата заполняет дозирующую петлю клапана V1, в то время как образец клапана V2 перемещается в хроматографическую колонку Haysep B, где отделение  $\text{NH}_3$  от  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  происходит в изотермических условиях и детектируется с помощью ДТП. Затем клапан V1 переключается обратно в положение А, чтобы отделить  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  от  $\text{NH}_3$  с помощью ПЭГ-хроматографической колонки. После того, как фракция постоянных газов была элюирована, но перед элюированием  $\text{NH}_3$  V1 переключается обратно, чтобы обратить поток гелия и отдууть  $\text{NH}_3$ , адсорбированный на колонке 15% ПЭГ-600 / ПТФЭ. Между тем,  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  отделяются с помощью 13X колонки с молекулярными ситами и обнаруживаются в ГРИД.

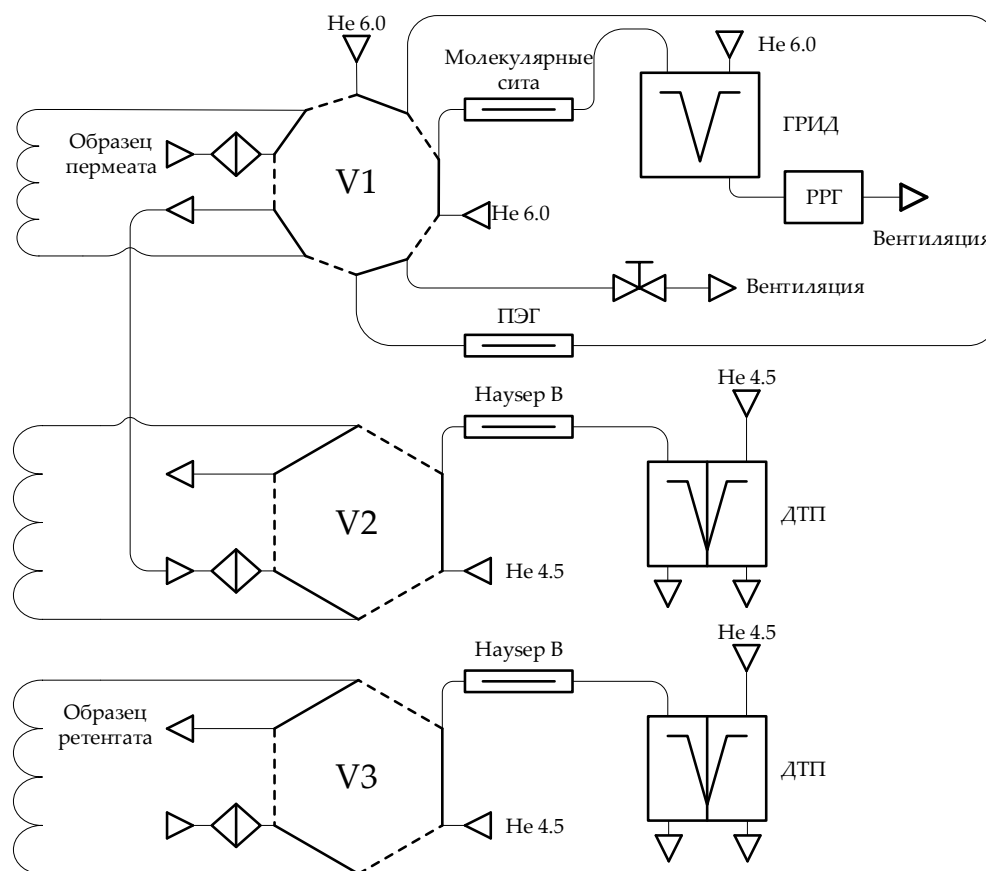


Рисунок 2.11 – Принципиальная схема ГХ-системы

Анализ ретентата выполнялся традиционным методом. Для отбора проб использовался 6-портовый клапан с электрическим приводом. Хроматографическая колонка Hayesep В служит для отделения постоянных газов от  $\text{NH}_3$  в изотермических условиях. Обнаружение компонентов осуществлялось с помощью ДТП. Поскольку разница в теплопроводности между He и  $\text{N}_2$  в 5 раз выше, чем между He и  $\text{H}_2$ , отклик ДТП для  $\text{N}_2$  был намного выше, чем для  $\text{H}_2$ . Таким образом, пик  $\text{N}_2$  перекрывает пик  $\text{H}_2$ . Благодаря этому ГХ-анализ ретентата обеспечивает прямое обнаружение  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Объемную долю  $\text{H}_2$  в анализируемом образце ретентата определяли путем вычитания объемной доли обнаруженных компонентов из 100 %. Подробная информация о компонентах ГХ и их характеристиках приведена в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Условия эксплуатации и характеристики элементов ГХ-системы

Элемент ГХ-системы	Характеристики
Детекторы	ГРИД D-2-1, 393.15 К ДТП, 413.15 К ДТП, 413,15 К
Колонки	15% ПЭГ-600 на ПТФЭ, 313.15 К 60/80 mesh 3m × 2мм в.д. нержавеющая сталь 13X молекулярные сита, 313.15 К 60/80 mesh 1m × 2мм в.д. нержавеющая сталь Hayesep В, 408.15 К 60/80 меш 3m × 2мм в.д. нержавеющей сталь
Доза	1.5 см <sup>3</sup> , 313.15
Газ-носитель	He ≥99.9999 об.% (г-н в случае ГРИД и продувочного газа) He ≥99.995 об.% (г-н в случае ДТП)

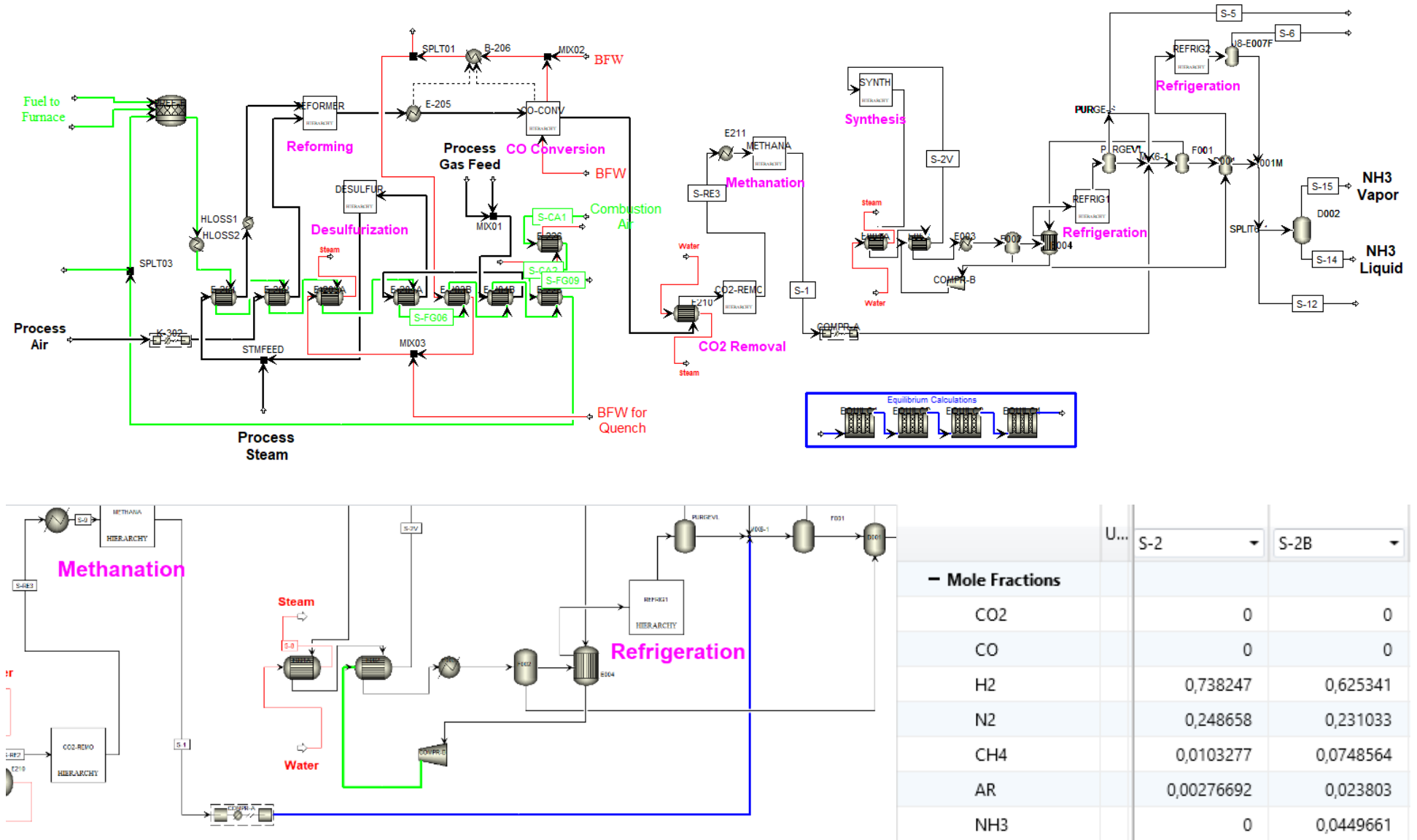
## 2.6. Тестирование сконструированного мембранно-абсорбционного модуля.

С целью проверки работоспособности и эффективности выделения аммиака с помощью сконструированного мембранно-абсорбционного модуля была проведена его экспериментальная оценка на примере решения задачи концентрирования аммиака из рециркулируемого потока газа в реактор синтеза аммиака (рисунок 2.12). На рисунке представлена схема процесса синтеза аммиака, выполненная в технологической среде Aspen Plus, из которой видно, что в реактор синтеза аммиака поступает газовая смесь, содержащая 5 компонентов (водород, азот, метан, аргон и аммиак в соотношении 62.53/23.1/7.49/2.38/4.5 об.%). Из такой газовой системы целесообразно выделять аммиак исходя из двух соображений: для извлечения ценного компонента, который не был выделен на стадии конденсации; для смещения равновесия

химической реакции в сторону образования продукта и, соответственно, повышения производительности процесса.

### **2.6.1. Используемые материалы**

Для проведения тестирования сконструированного мембранно-абсорбционного модуля была использована пятикомпонентная газовая смесь, состоящая из водорода, азота, метана, аргона и аммиака в соотношении 62.5/23.1/7.5/2.4/4.5 об.%. Газовая смесь была приготовлена стандартным волюмометрическим методом в 20 Л баллоне из нержавеющей стали (AISI 316) под давлением 4 МПа. Для приготовления ДЭС использовался стандартный гравиметрический метод. ГЭР получали путем смешивания акцептора водородной связи ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) и донора водородной связи (EG) в герметичной колбе объемом 50 см<sup>3</sup> при 353 К и атмосферном давлении до образования однородной и прозрачной жидкой фазы и последующей сушки под вакуумом при той же температуре в течение 48 часов.



	S-2	S-2B
<b>- Mole Fractions</b>		
CO2	0	0
CO	0	0
H2	0,738247	0,625341
N2	0,248658	0,231033
CH4	0,0103277	0,0748564
AR	0,00276692	0,023803
NH3	0	0,0449661

Рисунок 2.12 – Технологическая схема процесса синтеза аммиака, выполненная в технологической среде Aspen Plus

### 2.6.2. Экспериментальная процедура

Для тестирования сконструированного мембранно-абсорбционного через оценку эффективности выделения аммиака из пятикомпонентной газовой смеси была создана специально разработанная лабораторная установка. Принципиальная схема установки изображена на рисунке 2.13.

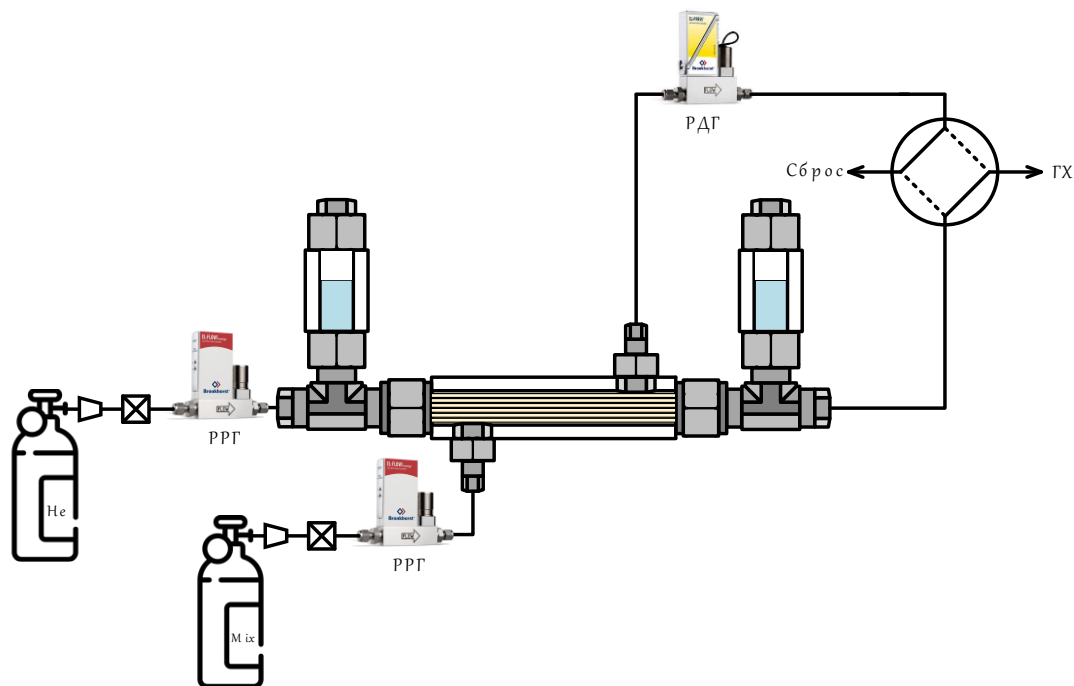


Рисунок 2.13 – Принципиальная схема экспериментальной установки для тестирования сконструированного мембранно-абсорбционного модуля

Питающая газовая смесь непрерывно подается из баллона на вход мембранно-абсорбционного модуля через регулятор давления 072S (Drastar Co., Ltd, Корея) и фильтр 0.5 мкм SS-4TF (Swagelok, США) под постоянным давлением, поддерживаемым на уровне, соответствующем калибровке регулятора расхода газа El-Flow Prestige FG-201AV (Bronkhorst High-Tech B.V., Нидерланды) для поддержания постоянного потока. Давление в системе контролируется с помощью регулятора давления газа, работающего в режиме «до себя», EL-PRESS P-702CM (Bronkhorst High-Tech B.V., Нидерланды). В сконструированном мембранно-абсорбционном модуле, конфигурация которого была подробно рассмотрена ранее, подаваемый поток газа контактирует с жидким абсорбентом через первапорационное полое волокно и разделяется на поток пермеата, содержащий в основном аммиак, который был поглощен раствором, и ретентат, который обеднен аммиаком. Сторона пермеата мембранно-абсорбционного модуля непрерывно продувается постоянным потоком гелия высокой чистоты, обеспечиваемым регулятором массового расхода FG-201CV (Bronkhorst, Нидерланды), на который газ поступает через регулятор давления 072S (Drastar Co., Ltd, Корея) и фильтр 0.5 мкм

SS-4TF (Swagelok, США) под постоянным давлением, поддерживаемым на уровне, соответствующем калибровке. Оба потока (ретентат и пермеат) далее поступают на четырехпортовый двухпозиционный переключающий кран, соединенный с одной стороны с ГХ комплексом, а с другой с системой вытяжной вентиляции. Аналитическое обеспечение процесса подробно описано в разделе 2.4.1.

## **2.7. Оценка эффективности полуволоконного мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля в задачах выделения аммиака**

С целью проведения оценки эффективности нового мембранно-абсорбционного модуля на стадии выделения аммиака из контура рециркуляции технологической схемы процесса Габера-Боша, были приготовлены специальные газовые смеси в баллонах из нержавеющей стали. Первая, которая содержит аммиак, идентична по составу потоку, выходящему из сепаратора и возвращаемому в реактор. Он в основном состоит из водорода и азота с небольшой долей метана, аммиака и аргона:  $H_2/N_2/CH_4/NH_3/Ar = 62.53/23.1/7.49/2.38/4.5$  об.%. Вторая смесь содержит 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 мол. % соответственно). Приготовление газовых смесей осуществляли с использованием чистых газов.

Глубокий эвтектический растворитель (ГЭР) использовался в качестве жидкого абсорбента в процессе улавливания аммиака с помощью мембранно-абсорбционного модуля. При приготовлении ГЭР использовались следующие акцепторы и доноры водородных связей: тиоцианат аммония ( $\geq 99.99$  %) и мочевины ( $\geq 99.5$  %). Никакой дополнительной очистки реагентов не проводилось, а для приготовления раствора использовался стандартный гравиметрический метод.

### **2.7.1. Экспериментальная установка**

Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рисунке 2.14 и содержит мембранно-абсорбционную газоразделительную ячейку, где разделение происходит в режиме противотока. Таким образом, входы питающего потока и потока гелия расположены на одной стороне разделительной ячейки, а выходы потоков ретентата и пермеата – на противоположной стороне. Как питающий поток, так и поток пермеата регулируются высокоточным регулятором расхода газа от Bronkhorst (El-Flow Prestige FG-201CV) и датчиками давления от Wika (S-20). Для поддержания постоянного давления во время процесса разделения линия ретентата оснащена регулятором давления «до себя» (EL-Press P-702CM) фирмы Bronkhorst. Давление в трубопроводе для пермеата является регулируемым значением

технологического процесса и формируется за счет сопротивления в волокнах и потоке проникающего газа, другими словами, оператор не поддерживает его вручную.

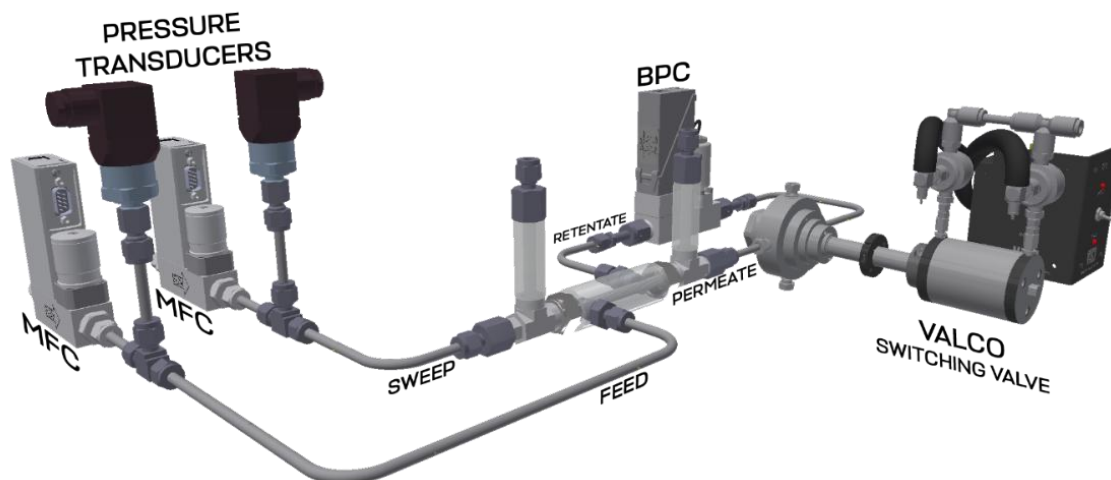


Рисунок 2.14 – 3D схема экспериментальной установки для определения эффективности мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки

Выходные потоки процесса, ретентат и пермеат, подключаются к переключающему клапану VICI Valco с пневматическим приводом (A4VL4MWE2), оснащенный высокоскоростным переключающим устройством (HSSA), которое позволяет выполнять быстрое переключение, требующее всего 8 мс. Он используется для попеременного переключения анализируемых потоков с помощью системы газовой хроматографии, и это устройство не создает пневматического сопротивления в линии, что характерно для обычных клапанов, где время переключения составляет более 180 мс. Анализируемый поток поступает в аналитическую систему, представленную газовым хроматографом Хромос ГХ-1000, где проба разделяется в хроматографической колонке в изотермических условиях и изменение сигнала регистрируется детектором теплопроводности (ДТП). Подробные условия проведения ГХ-анализа представлены в таблице 2.8.

Экспериментальная процедура включает подачу газовой смеси во входной фитинг экспериментальной установки через газовый редуктор DRASTAR, поддерживающий постоянное давление перед регулятором расхода газа, который обеспечивает точный расход разделяемой смеси. Питающий поток поступает в мембранно-абсорбционную газоразделительную ячейку, где аммиак улавливается с помощью комбинированной мембранно-абсорбционной системы и перемещается в поток пермеата. Далее, поток проникшего аммиака захватывается с помощью газа носителя, подаваемого через регулятор расхода, и выходит из ячейки на ГХ-анализ, так же, как и ретентат который обеднен аммиаком. Регулятор давления, установленный на линии

ретентата, поддерживает постоянное значение давления по всей линии от подачи до самого себя и гарантирует постоянный перепад давления в ячейке. Потoki пермеата и ретентата поочередно анализируются с использованием газового хроматографа [67] для определения динамики установления стационарного состояния и эффективности разделения. Условия эксперимента приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.8 – Условия ГХ анализа при экспериментальном определении эффективности мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки

Компонент ГХ	Характеристики
Детекторы	ДТП №1, 393.15К ДТП №2, 463.15 К ДТП №3, 463.15 К
Колонки	15% PEG-600 на PTFE, 333.15 К 60/80 меш 3м × 2мм вн.д. трубка из нержавеющей стали (ДТП №1) 333.15 К СаА 5А, 333.15 К 60/80 меш 2м × 2мм вн.д. трубка из нержавеющей стали (ДТП №1) 333.15 К Науесер В, 333.15 К 60/80 меш 3м × 2мм вн.д. трубка из нержавеющей стали (ДТП №2) 333.15 К Науесер Q, 333.15 К 60/80 меш 2м × 2мм вн.д. трубка из нержавеющей стали (ДТП №3) 333.15 К
Дозирующая петля	0.25 см <sup>3</sup> , 383.15 К (ДТП №1) 1 см <sup>3</sup> , 453.15 К (ДТП №2, 3)
Газ носитель	He ≥99.995 об. % (ДТП №1, 2, 3) 20 см <sup>3</sup> /мин

Таблица 2.9 – Экспериментальные условия проведения процесса мембранно-абсорбционного газоразделения

Параметр	Значение
Давление питающей смеси	0.4 МПа
Давление пермеата	0.132–0.135 МПа
Температура	298.15 К
Величина расхода питающей смеси	30.5 – 42.5 см <sup>3</sup> /мин
Величина расхода потока ретентата	30 см <sup>3</sup> /мин
Величина расхода потока гелия	30 см <sup>3</sup> /мин
Величина расхода потока продувочной смеси Н <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	30 см <sup>3</sup> /мин

### 2.7.2. Определение массообменных характеристик мембраны

Газотранспортные характеристики полых волокон были определены с использованием экспериментальной установки методом Дайнса-Баррера, описанной в разделе 2.3.3. на экспериментальной установке (рисунок 2.15.) Система изготовлена из труб с внешним

диаметром 1/4", выполненных из нержавеющей стали марки S316 (Hy-Lok, Корея). В качестве контрольно-измерительных приборов были использованы: три редуктора (установлены на линии подачи чистых газов) 072S-0050C-1S-5 (Drastar LTD, Корея), один преобразователь давления PT 5000 (в полости низкого давления мембранного модуля) (A-flow, Франция), три регулятора расхода газа (на линиях подачи чистых газов) El-Flow Prestige FG-201CV и регулятор давления газа (на линии ретентата) El-Press P-702CM (Bronkhorst, Нидерланды).

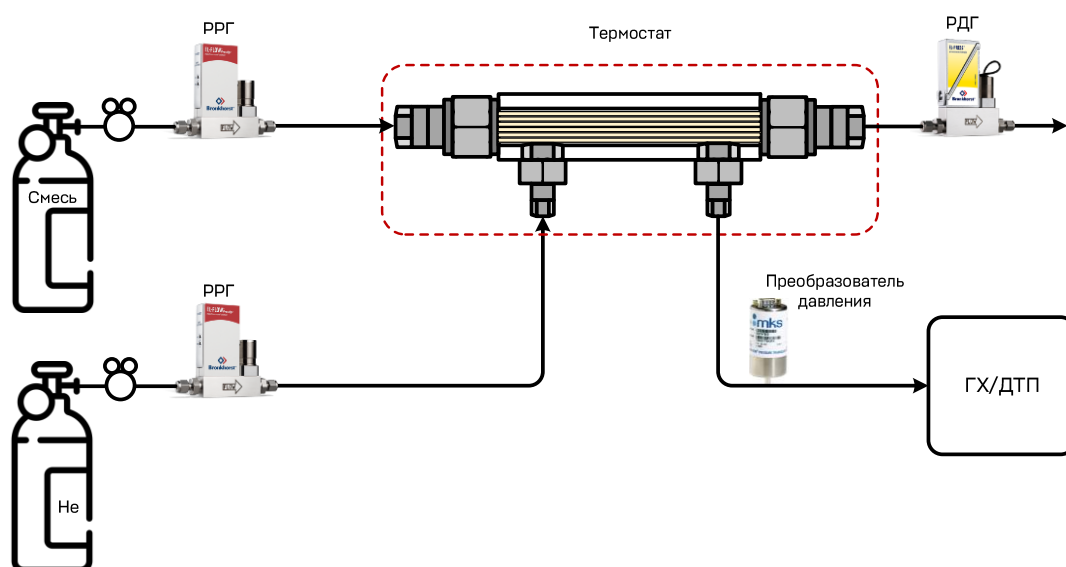


Рисунок 2.15 – Принципиальная схема экспериментальной установки для определения газотранспортных характеристик мембраны для компонентов газовой смеси

Процедура проведения эксперимента включает в себя следующие этапы. Смесь непрерывно подается из камеры смешения в систему с постоянным потоком под давлением, поддерживаемым регулятором давления газа. Измерение давления в полости низкого давления осуществляется с помощью преобразователя давления, с точностью 0.05% от полного диапазона. Проникшие через мембрану компоненты газовой смеси удаляются из полости низкого давления потоком гелия, контролируемым регулятором расхода газа. При этом в качестве газа носителя хроматографа используется гелий из того же баллона. Величина потока ретентата регулируется комбинацией приборов: регуляторы расхода газа на входе в модуль и регулятор давления газа на линии ретентата. Перепад давления в течение всего эксперимента поддерживался равным 101 кПа. Система была термостатирована.

Для анализа состава потока пермеата он вводится в кран-дозатор газового хроматографа, а затем попадает в вытяжку. Разделение компонентов пробы происходит на хроматографической колонке в изотермических условиях. Анализ пробы осуществлялся при помощи детектора по

теплопроводности. Условия проведения хроматографического анализа показаны аналогичны указанным в таблице 2.9.

Для расчета проницаемости была использована следующая формула (2.11):

$$Q_A^{mix} = \frac{x_A^p \cdot J}{x_{He}^p \cdot S \cdot \Delta p}, \quad (2.12)$$

где  $Q_A$  – коэффициент проницаемости компонента  $A$ ,  $\text{см}^3 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ см рт. ст}^{-1}$ ,  $x_A^p$  – доля компонента  $A$  в потоке пермеата,  $J$  – поток гелия,  $\text{см}^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $x_{He}^p$  – доля гелия в потоке пермеата,  $\Delta p$  – разница парциальных давлений компонента  $A$  через мембрану,  $\text{см рт. ст.}$ ,  $S$  – площадь мембраны,  $\text{см}^2$ .

Селективность для пар газов  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  была рассчитана по формуле:

$$\alpha^{mix} = \frac{Q_A^{mix}}{Q_B^{mix}}, \quad (2.13)$$

### Глава 3. Экспериментальная оценка эффективности плоскокамерного мембранно-абсорбционного модуля для задач выделения аммиака

#### 3.1. Оценка эффективности мембранно-абсорбционного газоразделения

В ходе экспериментального сравнения двух подходов к удалению аммиака из газовых смесей, содержащих водород и азот в качестве примесей, были измерены проницаемости индивидуальных газов через мембрану Лестосил и объединенную систему мембрана-жидкий абсорбент ПЭГ-400 и его водные растворы. Экспериментальное сравнение эффективности методов, описанных выше, было выполнено с использованием лабораторной установки, которая описана в экспериментальном разделе. Кроме того, в рамках этого исследования оценивалась стабильность материала мембраны и определялась степень деградации под действием аммиака. Такой подход обеспечивает возможность всесторонней оценки предлагаемого метода – мембранно-абсорбционного газоразделения для выделения аммиака в процессе Габера-Боша.

##### 3.1.1. Измерение проницаемости индивидуальных газов

Для сравнения значений свойств массопереноса была измерена проницаемость индивидуальных газов ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) через мембрану Лестосил и комбинированную систему мембрана-водный раствор ПЭГ-400 для сравнения значений свойств массопереноса. Результаты приведены в таблице 3.1. Выбор этих газов обоснован составом газовой смеси, поступающей в криогенный очиститель в технологической схеме Габера-Боша. В этом случае аммиак является целевым компонентом, подлежащим извлечению, и азот и водород являются сопутствующими примесями, подлежащими удалению.

Таблица 3.1 – Проницаемость индивидуальных газов

Газ	Мембранное газоразделение, Баррер	Мембранно-абсорбционное газоразделение, Баррер		
		Содержание ПЭГ-400, масс %.		
		100	90	80
$\text{NH}_3$	17 900	11 950	22 710	25 400
$\text{N}_2$	960	60	150	33
$\text{H}_2$	2210	78	120	63

Измерение проницаемости мембраны проводилось в стационарном режиме. Результаты эксперимента подтвердили вывод, сделанный в предыдущем разделе, что материал мембраны способен поддерживать свои свойства массопереноса в течение длительного времени. Кроме

того, было показано, что проницаемость аммиака превышает проницаемость водорода и азота более чем на порядок. В случае комбинированной системы проницаемость аммиака увеличивалась с увеличением содержания воды в растворе. При этом проницаемости азота и водорода снижаются, что, в свою очередь, увеличивает совокупную селективность системы (таблица 3.2). Однако важно отметить, что для определения характера этой зависимости требуются дополнительные экспериментальные исследования в более широком диапазоне растворов, например, с шагом 5 мас.% воды в растворах.

Таблица 3.2. Идеальная селективность для рассмотренных бинарных смесей

Газ	Мембранное газоразделение, Баррер	Мембранно-абсорбционное газоразделение, Баррер		
		Содержание ПЭГ-400, мас.%		
		100	90	80
NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	18.65	199.0	151.4	769.7
NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	8.00	153.0	189.3	403.2

### 3.1.2. Результаты и обсуждение

Эффективность мембранно-абсорбционного газоразделения (МАГ) оценивалась в сравнении с традиционным мембранным газоразделением. Эффективность разделения обоих методов определялась как натуральный логарифм отношения концентрации аммиака в потоке пермеата  $C_{perm}$  к концентрации в потоке ретентата  $C_{ret}$  (ретентат) (3.1) в зависимости от производительности процесса, представленной в виде величины доли отбора (3.2)

$$F = \frac{C_{perm}}{C_{ret}}, \quad (3.1)$$

$$\theta = \frac{l_{perm}}{l_{feed}}, \quad (3.2)$$

где  $l_{perm}$  и  $l_{feed}$  - величины потока пермеата и питающего потока.

Результаты показаны на рисунках 3.1 и 3.2 для разделения газовых смесей NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> соответственно. Графики демонстрируют зависимость эффективности разделения установки от величины доли отбора. Экспериментально показано, что с ростом величины доли отбора увеличивается степень очистки продукта. Кроме того, была определена зависимость эффективности разделения газовой смеси от состава абсорбента и проведено сравнение с традиционным мембранным газоразделением.

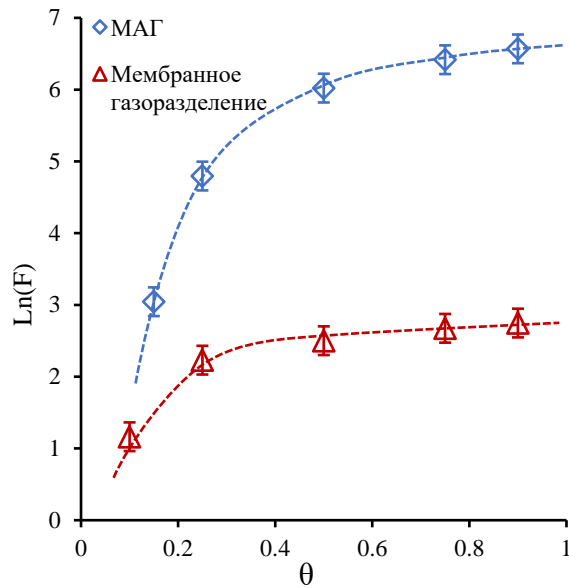


Рисунок 3.1 – Эффективность разделения газовой смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  методами мембранно-абсорбционного газоразделения и традиционного мембранного газоразделения

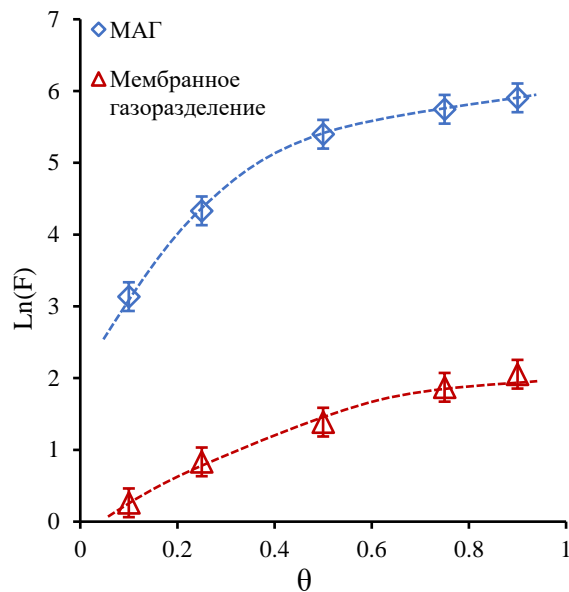


Рисунок 3.2 – Эффективность разделения газовой смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  методами мембранно-абсорбционного газоразделения и традиционного мембранного газоразделения

Важно отметить, что тенденции, проиллюстрированные графиками, одинаковы для всех исследованных систем, а увеличение доли отбора повышает эффективность разделения. Такое поведение системы легко объясняется двумя факторами: ограниченной способностью растворов поглощать аммиак и проницаемостью мембраны. Поскольку пермеат постоянно обновляется продувочным газом, градиент концентрации через мембрану является максимальным и постоянным. А мембранно-жидкостная абсорбирующая система обеспечивает максимально

возможную величину потока пермеата, для условий проведения процесса (давление, температура, эффективная площадь мембраны). Следовательно, для достижения компромисса между чистотой продукта и производительностью необходима тщательная оптимизация системы. Было показано, что предложенный метод – мембранно-абсорбционное газоразделение всегда превосходит традиционное мембранное газоразделение во всем рассмотренном диапазоне величины доли отбора. Это объясняется увеличенной селективностью комбинированной системы мембрана-абсорбент. Однако, важно учесть то, что объемный поток пермеата в случае использования мембранно-абсорбционного газоразделения ниже, чем при традиционном мембранном газоразделении.

Выполнена оценка эффективности разделения газовой смеси с использованием водных растворов ПЭГ-400 различного состава. Результаты показаны на рисунках 3.3 и 3.4. Из графиков видно, что увеличение количества воды в составе сорбента приводит к увеличению эффективности разделения. Это связано, в основном, с высокой растворимостью целевого компонента – аммиака, по сравнению с остальными газами. Важно отметить, что полученные результаты хорошо коррелируют с результатами, полученными при измерении проницаемости индивидуальных компонентов.

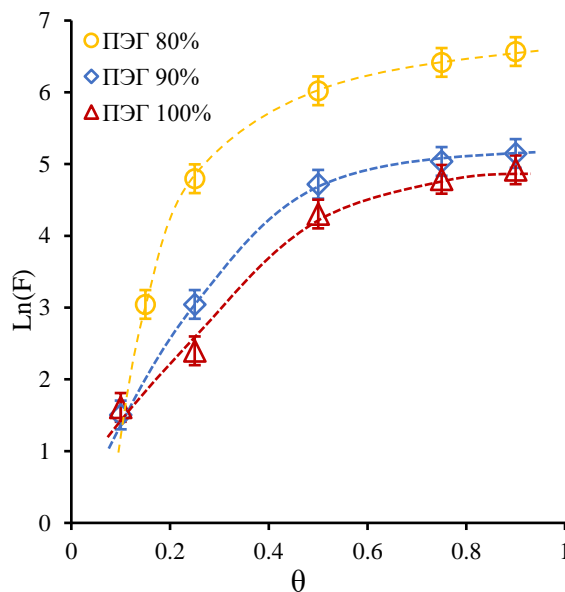


Рисунок 3.3 – Оценка эффективности разделения газовой смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием водных растворов ПЭГ-400 различного состава

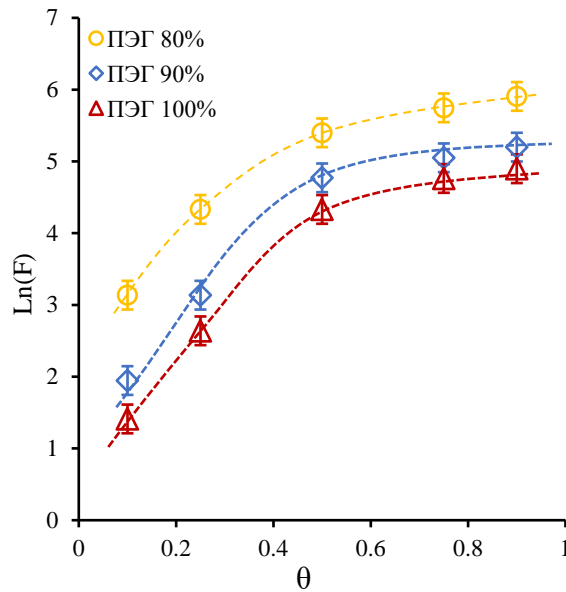


Рисунок 3.4 – Оценка эффективности разделения газовой смеси  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием водных растворов ПЭГ-400 различного состава

Селективность мембранно-абсорбционного газоразделения в основном определяется способностью сорбента растворять один компонент и не взаимодействовать с другими, кроме того, селективность мембраны также способствует процессу разделения. Таким образом, газы с низкой растворимостью в воде хорошо отделяются от аммиака, что обеспечивает высокую селективность систем аммиак/азот и аммиак/водород. Следует отметить, что этот процесс не будет демонстрировать высокую эффективность разделения для пар газов с одинаковой растворимостью в воде, поскольку в этом случае селективность процесса будет определяться только селективностью мембраны.

Важно отметить, что несмотря на то, что система Лестосил-водные растворы ПЭГ-400 продемонстрировали свою эффективность в задачах выделения аммиака при длительных экспериментах, была обнаружена потеря абсорбирующего раствора в следствии «протекания» через мембрану. Кроме того, хроматографический анализ потока пермеата показал наличие паров воды (до 0.03 об.%) в составе газового потока. С целью предотвращения этих негативных эффектов были проведены эксперименты с использованием мембраны на основе ПВТМС с использованием тех же абсорбирующих растворов. Было обнаружено, что в случае использования системы ПВТМС-водные растворы ПЭГ-400 не происходит потери сорбента, а содержание паров воды в составе газового потока пермеата не превышает 25 ppm (0.0025 об.%).

Для определения целесообразности замены мембраны Лестосил на ПВТМС в процессе выделения аммиака было проведено экспериментальное сравнение эффективности разделения

бинарных газовых смесей с использованием водного раствора ПЭГ-400 (80 мас.%). Результаты показаны на рисунках 3.5 и 3.6 для газовых смесей  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  соответственно.

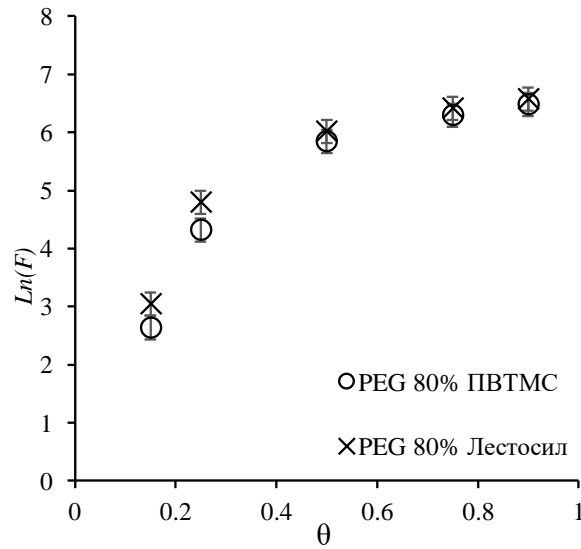


Рисунок 3.5 – Сравнение эффективности разделения смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием мембран Лестосил и ПВТМС и сорбирующего водного раствора ПЭГ-400 (80 мас.%)

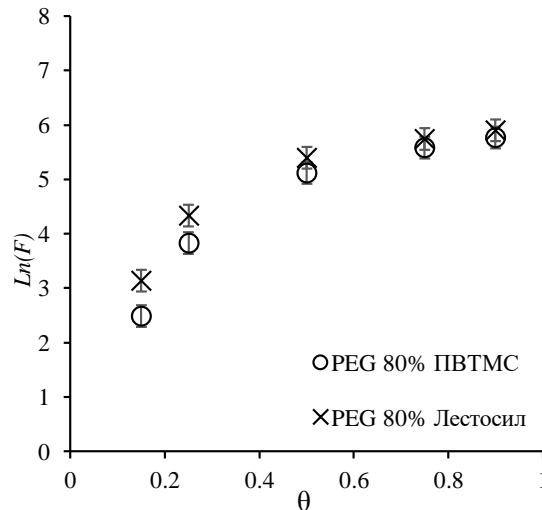


Рисунок 3.6 – Сравнение эффективности разделения смеси  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием мембран Лестосил и ПВТМС и сорбирующего водного раствора ПЭГ-400 (80 мас.%)

Было показано, что эффективность разделения газовых смесей на основе аммиака методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием ПВТМС мембраны незначительно ниже чем в случае применения мембраны Лестосил, однако, как уже отмечалось выше, не

наблюдается потеря абсорбента и значительно уменьшено содержание паров воды в потоке пермеата. Поэтому на основании этих результатов можно сделать вывод о перспективности применения этой мембраны в процессе разделения аммиак-содержащих газовых смесей методом мембранно-абсорбционного газоразделения.

Также, в рамках работы была выполнена экспериментальная оценка эффективности предложенного метода и использованием коммерчески-доступных ионных жидкостей: [bmim][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>], а также эвтектического раствора [bmim][MeSO<sub>3</sub>]/Urea 1:1. Результаты этого эксперимента представлены на рисунках 3.7 и 3.8.

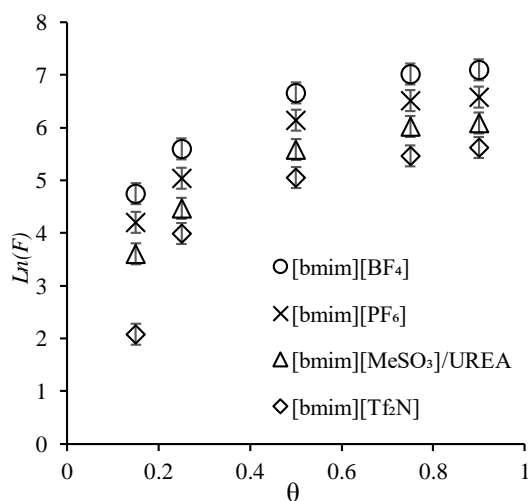


Рисунок 3.7. Оценка эффективности разделения газовой смеси NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием различных ионных жидкостей и эвтектического раствора в качестве сорбента

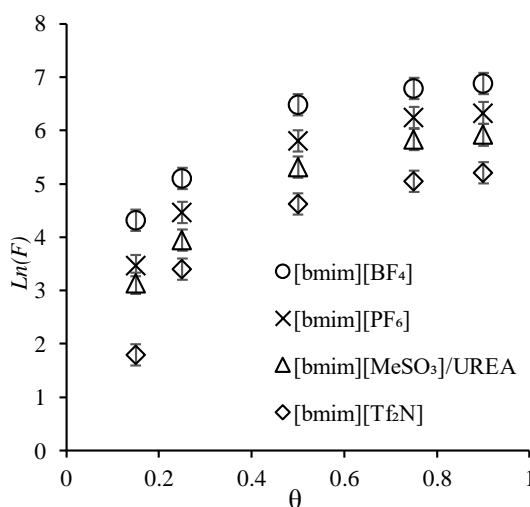


Рисунок 3.8. Оценка эффективности разделения газовой смеси NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием различных ионных жидкостей и эвтектического раствора в качестве сорбента

Как видно из графиков, наиболее высокая эффективность разделения обеих газовых смесей достигается при использовании ионной жидкости [bmim][BF<sub>4</sub>]. В целом, эффективность предложенного метода прямо пропорциональна растворимости целевого компонента – аммиака в конкретном сорбенте. Таким образом наблюдается следующая закономерность: рост растворимости аммиака в конкретном сорбирующем веществе сопровождается повышением эффективности разделения аммиак-содержащих газовых смесей предложенным методом и располагается в следующем порядке [bmim][Tf<sub>2</sub>N]<[bmim][MeSO<sub>3</sub>]<[bmim][PF<sub>6</sub>]<[bmim][BF<sub>4</sub>]. Анализ литературных данных, а также математическое моделирование показывают формирование водородных связей между катионом имидазолия и аммиаком. Поэтому для повышения растворимости аммиака в ИЖ выгодно вводить дополнительные донорные группы водородных связей.

На рисунках 3.9 и 3.10 приведено сравнение двух наиболее эффективных систем для абсорбции аммиака в процессе его выделения методом мембранно-абсорбционного газоразделения, а также приведена экспериментальная кривая для традиционного мембранного газоразделения. Из графиков видно, что наилучшее разделение газовой смеси достигается при использовании ИЖ [bmim][BF<sub>4</sub>] в качестве сорбента, при этом водный раствор ПЭГ-400 (80 мас.%) также демонстрирует высокую эффективность разделения. Важно отметить, что метод мембранно-абсорбционного газоразделения превосходит традиционное мембранное газоразделение во всем рассмотренном диапазоне величины доли отбора, что позволяет сделать вывод о перспективности дальнейшего изучения этого метода.

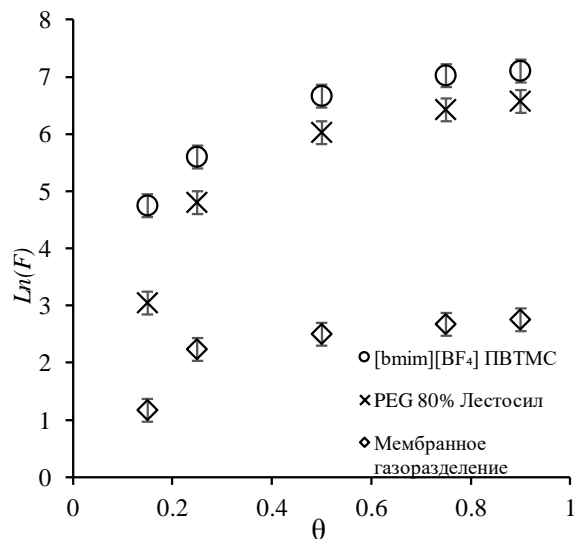


Рисунок 3.9 – Сравнение эффективности разделения газовой смеси NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием ионной жидкости [bmim][BF<sub>4</sub>] и водного раствора ПЭГ-400 (80 мас.%) с традиционным мембранным газоразделением

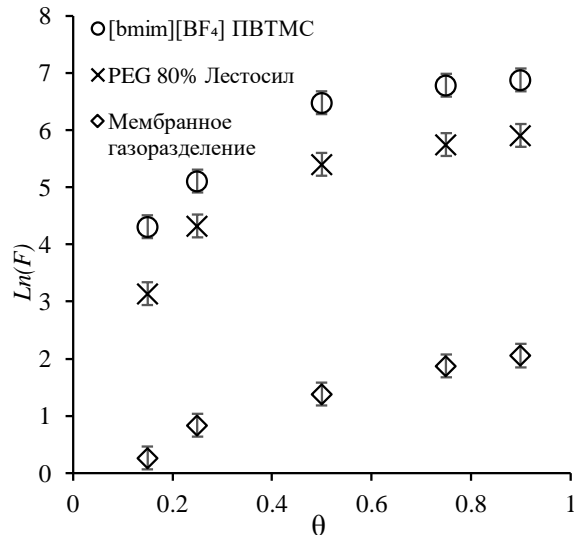


Рисунок 3.10 – Сравнение эффективности разделения газовой смеси  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием ионной жидкости  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  и водного раствора ПЭГ-400 (80 мас.%) с традиционным мембранным газоразделением

В настоящем исследовании была выполнена экспериментальная оценка эффективности нового метода – мембранно-абсорбционного газоразделения в процессе выделения аммиака. Исследование проводилось на примере разделения аммиак-содержащих бинарных газовых смесей:  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ .

Исследовано влияние ряда различных сорбентов на эффективность процесса. Экспериментально показано, что ионные жидкости на основе имидазолия существенно увеличивают эффективность разделения процесса. Так же было выполнено сравнение с традиционным методом мембранного газоразделения. Было продемонстрировано, что предлагаемая технология превосходит традиционный подход мембранного газоразделения во всем рассмотренном диапазоне величин доли отбора.

Была определена зависимость между эффективностью выделения аммиака и производительностью процесса, был выявлен диапазон с наиболее выгодным соотношением эффективность/производительность.

Была достигнута чистота конечного продукта 99.93 об.% и 99.86 об.% при разделении газовых смесей  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  с использованием комбинированной системы Лестосил-водный раствор ПЭГ-400 (80 мас.%). В случае использования системы ПВТМС- $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  были достигнуты следующие показатели: 99.997 об.% и 99.98 об.% для систем  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  соответственно.

### 3.1.3. Исследование влияния толщины слоя абсорбента в мембранно-абсорбционном модуле на эффективность газоразделения

Экспериментальная оценка мембранно-абсорбционного модуля в задачах выделения аммиака при разных толщинах слоя абсорбента на поверхности селективного слоя мембраны проводилась методом сравнения результатов газохроматографического анализа.

Значения фактора разделения рассчитывались по формуле:

$$S_F = \frac{C_{NH_3}^{perm} / C_{N_2}^{perm}}{C_{NH_3}^{feed} / C_{N_2}^{feed}} \quad (3.3)$$

где  $C_{NH_3}^{perm}$  и  $C_{N_2}^{perm}$  – концентрации  $NH_3$  и  $N_2$  в потоке пермеата,  $C_{NH_3}^{feed}$  and  $C_{N_2}^{feed}$  концентрации  $NH_3$  и  $N_2$ , соответственно, в питающем газовом потоке.

Концентрации компонентов в питающем потоке постоянны и равны 15 об.% для аммиака и 85 об.% для азота. Концентрации компонентов в потоке пермеата, концентрация аммиака в потоке ретентата и фактор разделения представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Концентрации компонентов в потоке пермеата, фактор разделения и концентрация продукта в потоке ретентата при разных толщинах слоя абсорбента

Толщина слоя (мм)	Анализ пермеата			Анализ ретентата
	C[NH <sub>3</sub> ] (об. %)	C[N <sub>2</sub> ] (об. %)	S <sub>F</sub>	C[NH <sub>3</sub> ] (об. %)
0	20.7	79.3	1.5	15.6
2.6	96.2	3.8	144.7	11.3
3.9	98.8	1.2	478.3	9.2
5.9	99.5	0.5	1155.5	6.5
6.5	99.8	0.2	2731.9	4.6
6.7	99.86	0.14	3984.94	2.9
7.8	99.87	0.13	4387.1	2.2

С ростом толщины слоя абсорбента наблюдается увеличение фактора разделения. Несмотря на то, что концентрация аммиака в потоке пермеата находится на одном уровне и изменяется на доли процента, концентрация его в потоке ретентата заметно снижается с увеличением слоя сорбента. На рисунке 3.11 представлены графики зависимостей эффективности разделения и концентрации аммиака в потоке ретентата от толщины слоя сорбента.

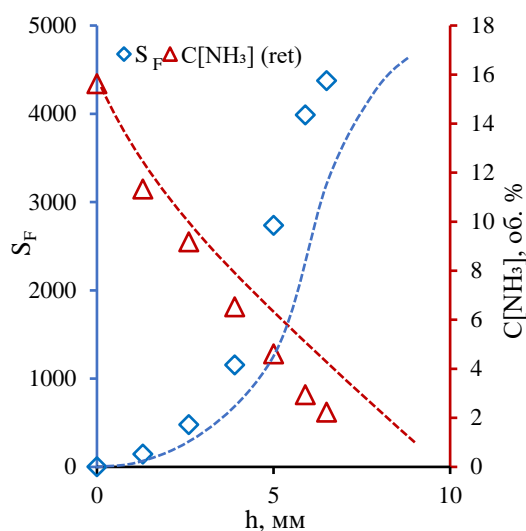


Рисунок 3.11 – Зависимость фактора разделения и концентрации аммиака в потоке ретентата от толщины слоя жидкого абсорбента

### 3.2. Глубокие эвтектические растворители в качестве абсорбента в мембранно-абсорбционном газоразделении

Исследование проводилось с использованием четырех различных глубоких эвтектических растворителей в качестве жидких сорбентов с диапазоном потоков рециркуляции ретентата 25-200  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Давление со стороны подачи поддерживалось постоянным. Результаты по эффективности выделения аммиака, представленные в виде зависимости между объемным содержанием аммиака в пермеате и величиной потока рециркуляции с учетом используемого в процессе абсорбента, приведены на рисунке 3.12.

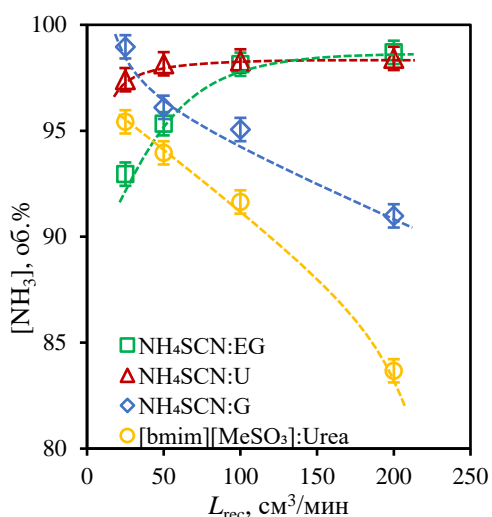


Рисунок 3.12 – Зависимость содержания аммиака (об.%) в потоке пермеата от величины потока ( $\text{см}^3/\text{мин}$ ) рециркуляции ретентата в точку ввода питания мембранно-абсорбционного модуля для четырех различных ГЭР

<sup>1</sup> Материалы работы, представленные в разделе 3.2. были опубликованы в работе: 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 [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 421. – P. 127726

Как видно из графиков, предельное содержание выделяемого аммиака (среди рассмотренных условий и абсорбентов) равно 98.96 об.% и было получено с использованием  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{G}$  при величине потока рециркуляции  $25 \text{ см}^3/\text{мин}$ , причем увеличение расхода рециркуляции приводит к резкому снижению эффективности извлечения аммиака, что соответствует его содержанию 90.98 об.% в пермеате при значении потока рецикла  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ . 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  $25 \text{ см}^3/\text{мин}$  и снижается до 83.67 об.% в случае  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Зависимости, полученные с использованием  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{EG}$  и  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{U}$ , характеризуются противоположным поведением, выражающимся в увеличении эффективности выделения аммиака с ростом потока рециркуляции. В случае  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{EG}$  самое большое содержание аммиака в потоке пермеата достигается при максимальном потоке рециркуляции  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$  и составляет 98.7 об.%, в то время как самое низкое значение потока рециркуляции ( $25 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) обеспечивает наименее эффективное выделение  $\text{NH}_3$  (92.96 об.%). Среди рассмотренных абсорбентов наиболее стабильные результаты были получены при использовании  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{U}$ , где максимальное достигнутое содержание аммиака в потоке пермеата было равно 98.42 об.% , между тем, минимальное значение составило 97.41 об.% с соответствующими потоками рециркуляции 200 и  $25 \text{ см}^3/\text{мин}$  соответственно.

Полученные зависимости, представленные рассмотренными абсорбентами, можно сгруппировать в пары с учетом их изменения с увеличением скорости рециркуляционного потока. В случае  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{EG}$  и  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{U}$  увеличение рециркуляционного потока ретентата приводит к повышению эффективности разделения и, как следствие, повышению эффективности выделения аммиака. Тем временем, использование абсорбентов  $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]:\text{U}$  и  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{G}$  демонстрирует противоположные зависимости между величиной рециркуляционного потока и эффективностью выделения аммиака. В этом случае увеличение потока рециркуляции обеспечивает снижение эффективности разделения. Это особенно ярко выражено в случае ГЭР на основе ИЖ –  $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]:\text{U}$ .

Не смотря на то, что  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{G}$  демонстрирует наибольшую сорбционную емкость для аммиака (176.4 г/кг) потенциал его использования в качестве абсорбента в процессе мембранно-абсорбционно газоразделения невелик, так как его максимальная эффективность (превосходящая другие рассмотренные сорбенты) достигается при наименьшем потоке рециркуляции, что подразумевает наименьшее значение питающего потока. В случае использования ГЭР на основе ИЖ –  $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]:\text{U}$  (сорбционная емкость равна 9.35 г/кг) ожидаемо была достигнута наименьшая эффективность разделения (за исключение потока рециркуляции  $25 \text{ см}^3/\text{мин}$ ).

Снижение эффективности выделения аммиака при увеличении потока рециркуляции связано, во-первых, с ограниченной растворимостью сорбентов, во-вторых, со скоростью удаления абсорбированного газа через мембрану. Так как процесс разделения реализуется при комнатной температуре и перепаде давления через комбинированную систему мембрана-сорбент, то десорбция газа из слоя сорбента и последующий перенос через мембрану определяется главным образом диффузией молекул газа через слой жидкости. Известно, что диффузия газов в жидкости характеризуется обратной зависимостью от вязкости этой жидкости [122]. Вязкости двух этих сорбентов равны 71.18 и 295.72 мПа с (для  $\text{NH}_4\text{SCN:G}$  и  $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]:\text{U}$  при 313.15 К), что существенно выше значения этого же параметра для  $\text{NH}_4\text{SCN:EG}$  и  $\text{NH}_4\text{SCN:U}$  (11.46 и 41.04 мПа с соответственно). С повышением потока рециркуляции происходит увеличение питающего потока, что означает рост количества аммиака, контактирующего с сорбентом. При низком значении потока сорбенты с высокой вязкостью эффективно поглощают входящий в модуль аммиака и так же эффективно десорбируют его с другой стороны, за счет чего достигается высокая эффективность разделения даже при использовании сорбента с емкостью, уступающей другим материалам ( $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]:\text{U}$ ). А сорбент с максимальной емкостью по аммиаку ( $\text{NH}_4\text{SCN:G}$ ) демонстрирует предельно достижимое содержание аммиака в потоке ретентата. По мере увеличения количества аммиака входящего в мембранно-абсорбционный модуль, сорбенты с высокой вязкостью теряют свою эффективность из-за ограничивающего фактора в виде медленной диффузии молекул газа через слой абсорбента. В следствии чего не происходит достаточной регенерации сорбента в процессе разделения. Из-за низкой диффузии аммиака в абсорбенте и его растворимости происходит удерживание, в то время как  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  практически не растворимы и их перенос через слой абсорбента реализуется только за счет диффузии под действием градиента давления. С увеличением величины потока рециркуляции происходит так же рост количества азота и водорода контактирующего с сорбентов в единицу времени. Так как кинетические диаметры аммиака, азота и водорода равны 2.6, 2.89 и 3.64 Å соответственно [123] [129], то в следствии увеличения потока рецикла происходит существенное увеличение содержания водорода в пермеате (с 0.63 до 7.75 об.% для  $\text{NH}_4\text{SCN:G}$  и с 3.94 до 14.62 об.% для  $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]:\text{U}$ ). При этом содержание азота изменяется в пределах 1.1 об.% (с 0.4 до 1.27 об.% для  $\text{NH}_4\text{SCN:G}$  и с 0.64 до 1.71 об.% для  $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]:\text{U}$ ). То есть среди газов, не растворяющихся в этих сорбентах, в потоке пермеата существенно растет содержание газа с наименьшим кинетическим диаметром. Зависимости содержания водорода и азота в потоке пермеата от величины потока рециркуляции представлены на рисунках 3.13 и 3.14 соответственно.

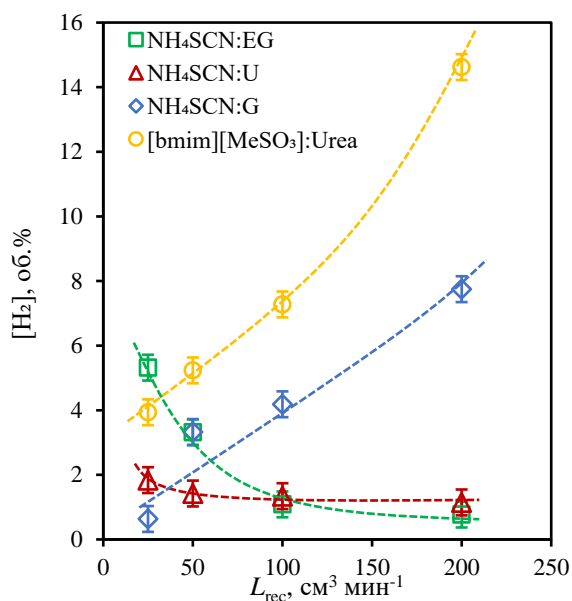


Рисунок 3.13 – Зависимость содержания водорода (об.%) в потоке пермеата от величины потока (см<sup>3</sup>/мин) рециркуляции ретентата в точку ввода питания мембранно-абсорбционного модуля для четырех различных ГЭР

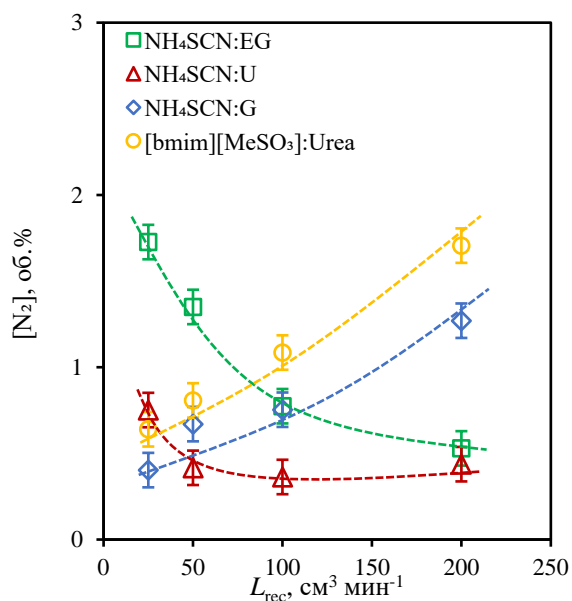


Рисунок 3.14 – Зависимость содержания азота (об.%) в потоке пермеата от величины потока (см<sup>3</sup>/мин) рециркуляции ретентата в точку ввода питания мембранно-абсорбционного модуля для четырех различных ГЭР

В случае использования сорбентов с низкой вязкостью NH<sub>4</sub>SCN:EG и NH<sub>4</sub>SCN:U (11.46 и 41.04 мПа с соответственно) наблюдается противоположное поведение системы. С ростом потока рециркуляции происходит увеличение эффективности выделения аммиака. Такое поведение связано с тем, что сравнительно невысокая вязкость этих сорбентов позволяет осуществлять эффективный транспорт аммиака через слой сорбента даже при большом

количестве аммиака, контактирующим с сорбентов в единицу времени. Таким образом, при максимальном (среди рассмотренных) потоке рецикла наибольшее содержание аммиака в потоке ретентата достигается при использовании сорбента с наибольшей сорбционной емкостью и наименьшей плотностью –  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{EG}$ . Тем не менее, как уже было отмечено ранее, сорбент  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{U}$  демонстрирует наиболее стабильную эффективность разделения во всем рассмотренном диапазоне потока рециркуляции. Зависимости содержания водорода и азота от величины потока рециркуляции в случае использования этих сорбентов демонстрируют закономерное монотонное снижение, и, соответственно, достигают своего минимума при наибольшем значении рециркуляционного потока.

Также, в рамках настоящего исследования 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  $\text{H}_2$  в потоке пермеата. Выбор параметра отслеживания (концентрация водорода в потоке пермеата) в качестве показателя установления стационарного состояния обусловлен двумя ключевыми факторами: содержание аммиака в потоке пермеата достаточно быстро достигает своего наибольшего значения (возможного при конкретных условиях) в то время, как содержание водорода и азота продолжает изменяться; содержание азота в потоке пермеата меняется несущественно и по его содержанию трудно отслеживать кинетику процесса. На рисунках 3.15-3.18 представлены зависимости содержания водорода от времени процесса для 4 различных сорбентов ( $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]:\text{U}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{G}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{EG}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{U}$  соответственно) в ходе установления стационарного состояния процесса.

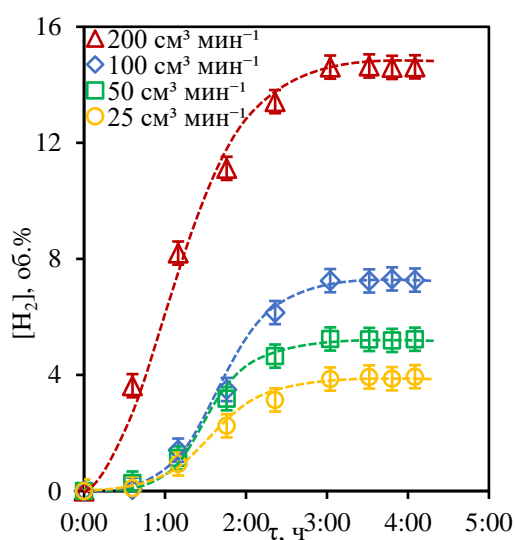


Рисунок 3.15 – Зависимость содержания водорода от времени процесса в случае использования  $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]:\text{U}$  в качестве сорбента в ходе установления стационарного состояния процесса при 4 различных потоках рецикла

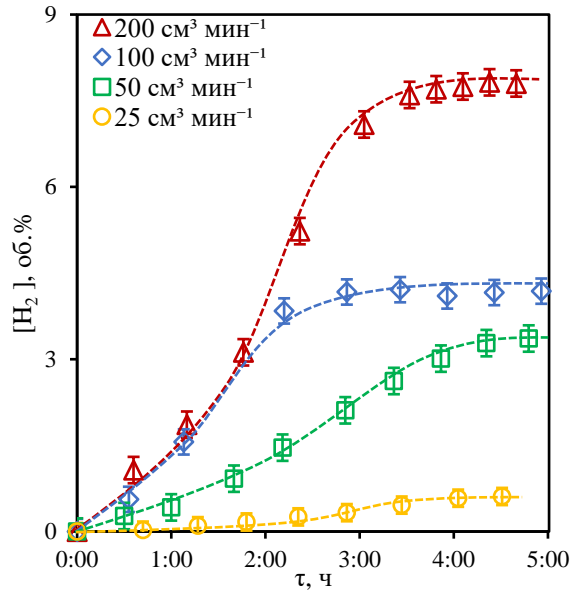


Рисунок 3.16 – Зависимость содержания водорода от времени процесса в случае использования  $\text{NH}_4\text{SCN:G}$  в качестве сорбента в ходе установления стационарного состояния процесса при 4 различных потоках рецикла

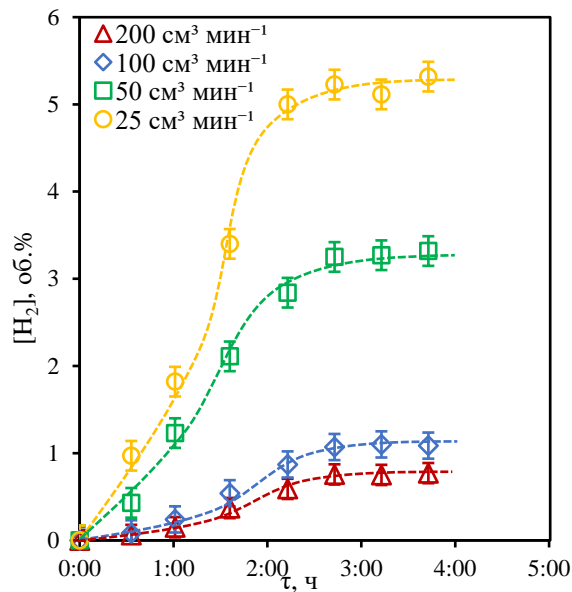


Рисунок 3.17 – Зависимость содержания водорода от времени процесса в случае использования  $\text{NH}_4\text{SCN:EG}$  в качестве сорбента в ходе установления стационарного состояния процесса при 4 различных потоках рецикла

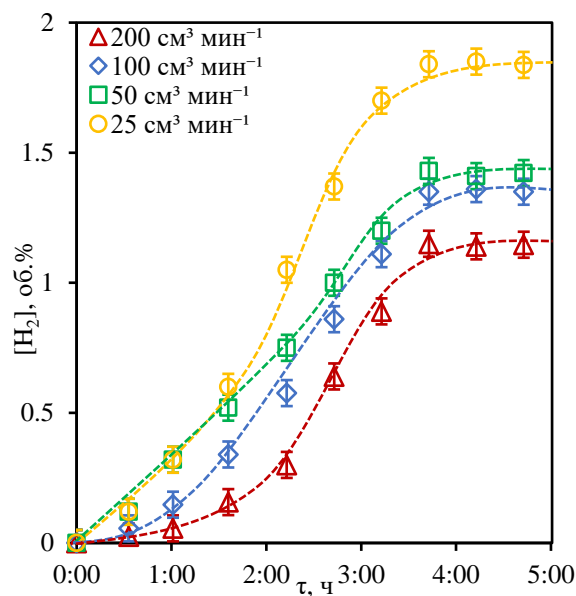


Рисунок 3.18 – Зависимость содержания водорода от времени процесса в случае использования  $NH_4SCN:U$  в качестве сорбента в ходе установления стационарного состояния процесса при 4 различных потоках рецикла

В результате сравнения представленных графиков видно, что использование сорбента  $NH_4SCN:EG$ , ранее продемонстрировавшего наивысшую эффективность разделения, позволяет сократить время достижения стационарного состояния процесса (2 ч 45 мин) для всех рассмотренных величин потока рециркулирующего потока. Такое время достижения стационарного состояния было обнаружено в случае использования сорбента  $NH_4SCN:G$  в случае величины потока рецикла 100 см³/мин. Наибольшее количество времени для достижения стационарного состояния процесса было обнаружено при использовании сорбента  $NH_4SCN:G$  (более 5 ч) при значении потока рецикла 50 см³/мин.

Из графиков на рисунках 3.15, 3.16 и 3.17 видно, что рассмотренные сорбенты демонстрируют одинаковое поведение при всех рассмотренных величинах потока рециркуляции и время, требуемое для достижения стационарного состояния, не меняется в зависимости от величины потока и определяется растворимостью и диффузией компонентов смеси. Однако в случае использования сорбента  $NH_4SCN:G$  наблюдается неоднородность полученных зависимостей, а именно, при минимальном потоке рецикла (когда система демонстрирует предельную разделительную способность) время достижения стационарного состояния составляет 4 ч 5 мин, что превышает время достижения стационарного состояния при использовании других сорбентов. Это может быть объяснено тем, что этот сорбент характеризуется наиболее высокой сорбционной емкостью по аммиаку, в следствии чего требуется большее количества вещества (больше время от начала ввода питающей смеси при

постоянстве потоков) до наступления «насыщения» сорбента. С ростом потока рецикла до 50 см<sup>3</sup>/мин наблюдается увеличение количества времени необходимого для достижения стационарного состояния, так же при этом потоке наблюдается резкое снижение эффективности процесса. Вероятно, при таком потоке рециркуляции заполнение сорбента аммиаком происходит быстрее, но в следствии того, что количество контактирующего с сорбентов вещества в единицу времени растет по всем компонентам, происходит увеличение количества водорода, способного диффундировать через слой сорбента. Таким образом, на достижение компромисса между двумя вещественными потоками внутри сорбента требуется большее количество времени. С ростом потока рецикла до 100 см<sup>3</sup>/мин наблюдается сокращение времени достижения стационарного состояния (2 ч 45 мин) при более плавном (чем при переходе от 25 к 50 см<sup>3</sup>/мин) снижении эффективности выделения аммиака. При таком потоке сорбент ещё быстрее достигает своей предельной растворимости, а количество водорода в контакте с сорбентом достаточное для формирования стабильного потока через него. При увлечении потока рецикла до 200 см<sup>3</sup>/мин время достижения стационарного состояния возрастает и составляет в этом случае 4 ч 5 мин. Эффективность процесса разделения при этом скачкообразно уменьшается (содержание аммиака в потоке пермеата снижается более чем на 4 об.%). Как и в предыдущих случаях, достижение стационарного состояния здесь определяется ограниченной растворимостью аммиака и формированием потока водорода. Вероятно, что в этом случае, количество водорода, контактирующего с сорбентом столь велико, что возникает конкуренция двух основных вещественных потоков через слой абсорбента. А так как поток водорода определяется в большей степени его диффузией в этом сорбенте, то на достижения постоянного значения этого потока требуется больше времени. Несмотря на то, что при высоких значениях потока рецикла сорбент NH<sub>4</sub>SCN:G не продемонстрировал высокой эффективности разделения, анализ кинетики установления стационарного состояния позволяет предположить, что его использование при реализации периодического процесса разделения может повысить эффективность рассмотренного метода. Это предположение основано на продемонстрированной им предельной эффективности выделения аммиака в совокупности с длительным достижением стационарного состояния процесса (формирования постоянного потока водорода через сорбент). Таким образом чередование ввода питающей смеси с регенерацией сорбента может повысить эффективность процесса.

По результатам приведенного в первой главе обзора наиболее эффективных абсорбентов для задач выделения аммиака (характеризующихся наибольшей сорбционной емкостью по аммиаку). Среди 36 рассмотренных абсорбентов были выбраны три наиболее перспективных глубоких эвтектических растворителя (ГЭР) на основе тиоцианата аммония: NH<sub>4</sub>SCN:G, NH<sub>4</sub>SCN:EG, NH<sub>4</sub>SCN:U с сорбционными емкостями по аммиаку 176.4, 168.4, 146.3 г/кг,

соответственно. Кроме этих материалов был также выбран ГЭР, ранее рассмотренный нашей группой, на основе ионной жидкости [bmim][MeSO<sub>3</sub>]:U с сорбционной емкостью по аммиаку 9.35 г/кг.

Кроме того, был выполнен скрининг полимерных газоразделительных мембран с целью выбора мембраны, способной сохранять свои газотранспортные свойства в присутствии аммиака в течении долго времени. Среди коммерчески-доступных материалов наиболее перспективной газоразделительной мембранной оказалась мембрана из поливинилтриметилсилана (ПВТМС).

Для оценки эффективности предложенного метода для выделения аммиака – мембранно-абсорбционное газоразделение была спроектирована и создана экспериментальная установка и мембранно-абсорбционный модуль. Для оценки эффективности разделения газовой смеси установка была сопряжена с аналитической системой на базе газового хроматографа с гелий-разрядным импульсным детектором и двумя детекторами по теплопроводности. Для задачи анализа аммиак-содержащей системы была использована специально-разработанная схема с обратной продувкой гелием для удаления аммиака во время первичного анализа.

В ходе экспериментальной оценки предложенного метода (в зависимости от величины потока рецикла) было установлено, что предельный разделительный эффект достигается при использовании сорбента с наибольшей сорбционной емкостью по аммиаку - NH<sub>4</sub>SCN:G (содержание аммиака в потоке пермеата составляет 98.96 об.%) при этом с ростом рециркулируемого потока происходит резкое снижение эффективности разделения. С учетом такого поведения системы, наиболее перспективными сорбентами являются NH<sub>4</sub>SCN:U и NH<sub>4</sub>SCN:EG. Первый продемонстрировал наиболее стабильную эффективность разделения. При его использовании разброс значений содержания аммиака в потоке пермеата не превышает 1.1 об.%, а при наибольшем значении потока рецикла (200 см<sup>3</sup>/мин) содержание аммиака в пермеата составило 98.42 об.%. Второй продемонстрировал наиболее эффективное выделение аммиака при максимальном значении потока рецикла – 98.7 об.%. Исходя из результатов экспериментальной оценки эффективности мембранного-абсорбционного газоразделения можно сделать вывод о перспективности этого метода для задач выделения аммиака. Важно отметить, что разделение смеси в этом случае происходит в одну стадию в объеме одного разделительного аппарата.

**Глава 4. Разработка и создание модуля мембранно-абсорбционного газоразделения с поволоконной конфигурацией ячейки**

В рамках работ по разработке мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля с поволоконной конфигурацией было рассмотрено более 10 возможных конструкций модулей с уникальным взаимным расположением системы мембраны-абсорбент в модуле и изготовлено два наиболее перспективных варианта (фотографии на рисунке 4.1)

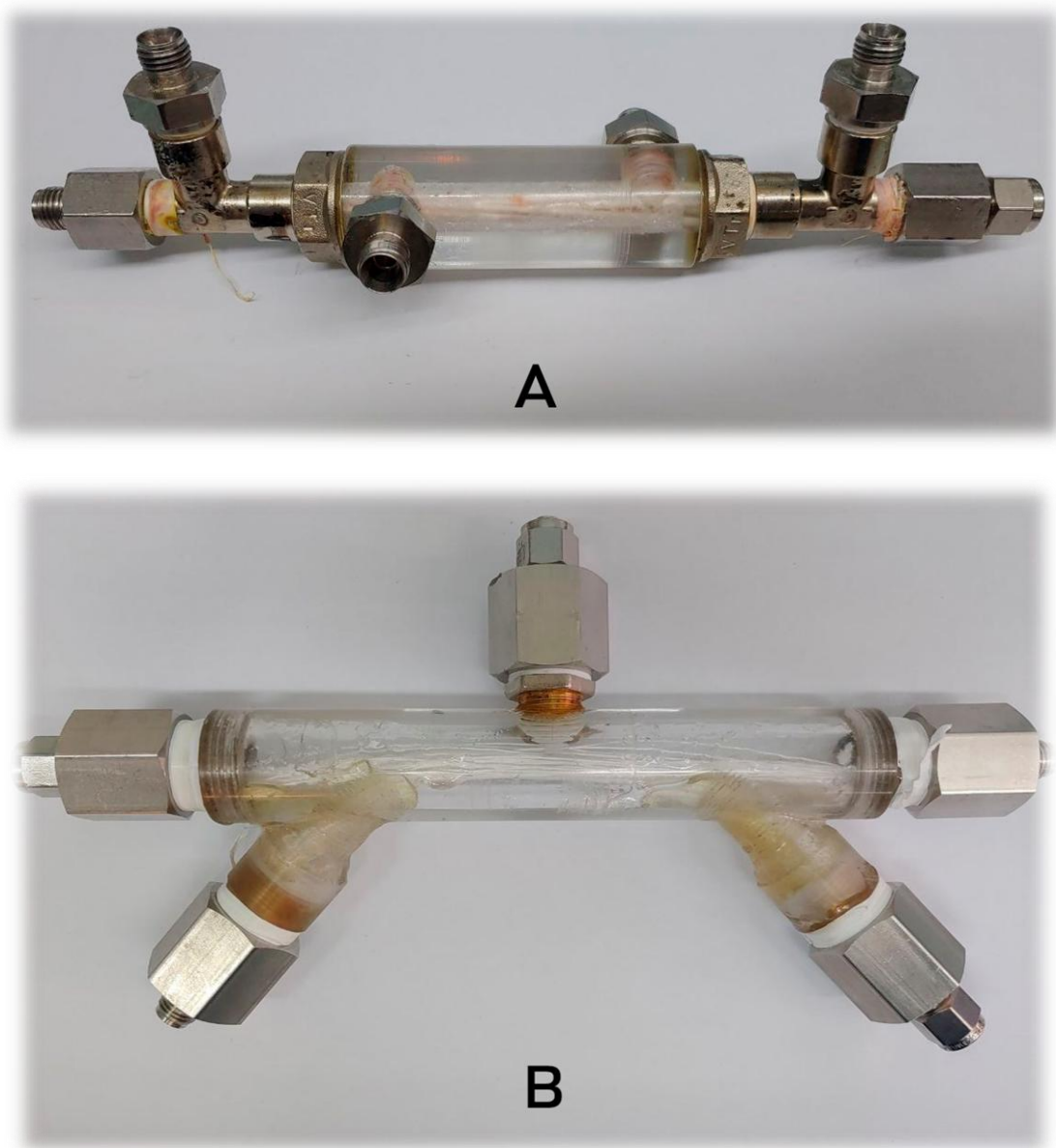


Рисунок 4.1 – Фотографии двух типов мембранно-абсорбционных газоразделительных ячеек  
А – конфигурация А, В – конфигурация Б

Как видно из фотографий, представленных на рисунке 4.1, в рамках работ были исследованы 2 принципиально разные конфигурации мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки.

Ключевой особенностью мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки конфигурации «А» является использование двух различных типов полимерных волокон, при котором газоразделительное волокно помещается внутрь ультрафильтрационного волокна. В торцевых частях кожуха ячейки специальным компаундом фиксируется ультрафильтрационное полимерное волокно, служащее для обеспечения контакта двух фаз (разделяемой газовой смеси и абсорбента). Газоразделительная полволоконная мембрана размещена внутри ультрафильтрационного волокна и используется для удаления непрерывно десорбируемой газовой фазы из жидкости. Фиксация и герметизация газоразделительных полых волокон производится не в торцевых частях оболочки модуля, как в случае ультрафильтрационного волокна, а по краям фитингов-тройников, закрепленных на концах кожуха модуля. Такая конфигурация позволяет образовывать зазор между двумя типами волокон и исключает возможность попадания жидкости в газоразделительные полые волокна. Жидкий абсорбент загружается в специальные цилиндрические контейнеры, размещенные на тройнике, соединяющем корпус разделительной ячейки с системой распределения газа. Контейнеры с абсорбентом установлены между концами полых волокон таким образом, чтобы жидкость находилась в зазоре, образованном двумя волокнами. Таким образом, жидкий абсорбент расположен в замкнутом объеме между двумя полыми полимерными волокнами, через одно из которых подаваемая газовая смесь контактирует с жидким абсорбентом, а через другое удаляется абсорбированный компонент. На внешней поверхности цилиндрической оболочки разделительной ячейки закреплены два фитинга: один – для ввода питающей смеси, а другой – для отведения ретентата.

В случае мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки конфигурации «Б», также используется комбинированная система из ультрафильтрационного и газоразделительного полового волокна, однако в этом случае ультрафильтрационные волокна фиксируются в фитингах ячейки, расположенных на внешней поверхности кожуха, и, таким образом, пучок ультрафильтрационных волокон образует дугу, соединяющую один фитинг с другим. При этом газоразделительное волокно зафиксировано в фитингах, расположенных по краям кожуха. Формирование пучка волокон осуществлялось таким образом, чтобы ультрафильтрационное волокно всегда находилось между газоразделительными волокнами. Жидкий абсорбент в такой конфигурации загружается в ячейку через центральный фитинг, расположенный на поверхности кожуха, при этом абсорбент заполняет весь объем газоразделительной ячейки. В такой конфигурации ультрафильтрационное волокно служит для контакта двух фаз – разделяемой

газовой смеси и жидкого абсорбента. Газоразделительное волокно используется для отведения десорбированного из жидкости газа (за счет перепада давления через систему). Таким образом, разделяемая газовая смесь подается в ультрафильтрационное волокно, в то время как поток гелия или другой смеси вводится с одной стороны ячейки в газоразделительные волокна, а с противоположной стороны выходит поток газа, обогащенный наиболее растворимым компонентом газовой смеси.

Поскольку в обоих рассматриваемых конфигурациях ультрафильтрационное волокно служит исключительно для контакта двух фаз, то определение оптимальной конфигурации разделительной ячейки было выполнено при варьировании количества газоразделительных волокон в этих ячейках. Таким образом, в рамках настоящего исследования было выполнено сравнение двух конфигураций мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки, в каждой из которой отношение числа газоразделительных волокон к ультрафильтрационным составило 1:1 и 2:1.

Ключевым критерием оптимальной конфигурации ячейки являлась ее производительность (т. е. генерируемый поток пермеата) при сохранении селективности процесса, которая потенциально может обеспечить улавливание аммиака в одну стадию. Поэтому сперва было проведено прямое сравнение величины расхода потока пермеата при введении в ячейку чистого аммиака. Процесс был реализован при следующих давлениях: в полости высокого давления на уровне 0.4 МПа и 0.11 МПа в полости низкого давления, в качестве газа для продувки полости низкого давления использовался гелий. Аммиак вводился в мембранно-абсорбционную ячейку с расходом  $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ , поток гелия в полость низкого давления подавался с величиной потока равной  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ . На выходе, при помощи измерителя расхода газа FG 111BP (Bronkhorst), определялся объемный расход смеси гелия и, проникшего через комбинированную систему, аммиака.

По результатам такого исследования было определено, что конфигурация типа «А» обеспечивает больший поток пермеата, что объясняется меньшим отношением объема абсорбента к площади газоразделительной мембраны (т. к. жидкость находится в зазоре, образованном двумя типами волокон, а не во всем объеме кожуха ячейки). А именно, при соотношении волокон 1:1, значение объемного расхода потока пермеата в ячейке конфигурации «А» превосходило то же значение при использовании конфигурации ячейки типа «Б» на  $5.1\text{--}6.7 \text{ см}^3/\text{мин}$ . При этом, при соотношении волокон 2:1, разница составила  $20.1\text{--}22.3 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Далее, для определения оптимального соотношения волокон в мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейке типа «А» было выполнено оценочное сравнение производительности и селективности этих конфигураций. Поскольку соотношение волокон 2:1 показало крайне высокий прирост производительности, было проведено тестовое определение эффективности

разделения процесса при его реализации с использованием такой конфигурации мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки.

Для такого исследования была использована газовая смесь, состоящая из водорода и азота с небольшой долей метана, аммиака и аргона:  $H_2/N_2/CH_4/NH_3/Ar = 62.53/23.1/7.49/2.38/4.5$  об.%. Для продувки полости низкого давления, как и ранее, использовался гелий. Условия проведения процесса аналогичны ранее описанным. Оценка эффективности разделения проводилась с помощью газового хроматографа (метод анализа и параметры описаны ниже).

По результатам такого предварительного исследования было установлено, что несмотря на то, что конфигурация ячейки с соотношением волокон 2:1 обеспечивает довольно высокий поток пермеата, селективность процесса оказывается крайне низкой и сопоставима с классическим процессом мембранного газоразделения, иными словами, селективность процесса обеспечивается преимущественно мембранной, с незначительным вкладом абсорбента. По-видимому, 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 «А» 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.

Принципиальная схема окончательного варианта исполнения половолоконного мембранно-абсорбционного модуля, его трехмерное изображение представлены на рисунке 4.2.

В предложенной конфигурации мембранно-абсорбционного модуля используется два различных типа половолоконных мембран: ультрафильтрационная половолоконная мембрана ПС-50, предоставленная лабораторией мембранных процессов института физико-органической химии НАН Беларуси ГНУ; газоразделительная асимметричная половолоконная мембрана из полисульфона. В качестве кожуха мембранного модуля был использован материал из полиметилметакрилата для возможности визуального контроля процесса.

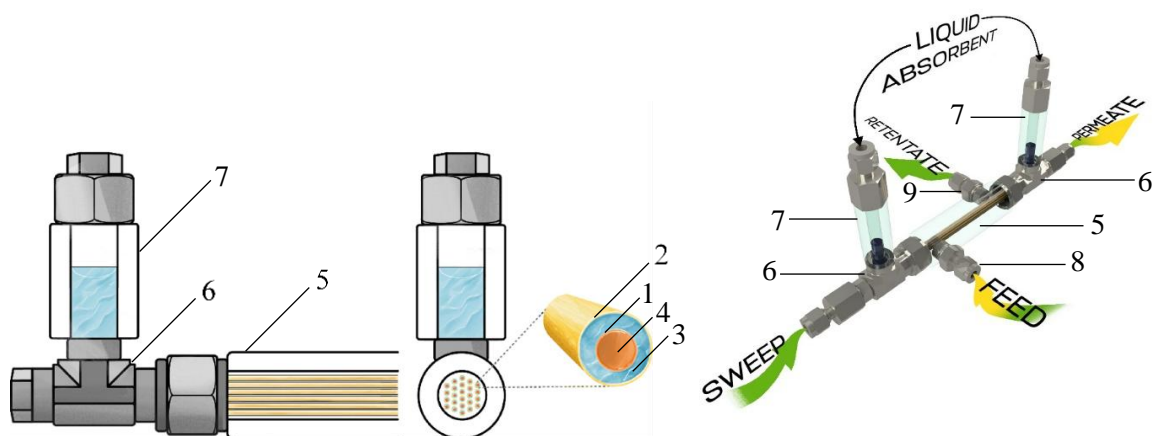


Рисунок 4.2 – Принципиальная схема полуволоконного мембранно-абсорбционного модуля

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

Основной задачей при разработке конструкции являлось реализация принципов мембранно-абсорбционного газоразделения, где разделение осуществляется в объеме абсорбента, помещенного на поверхность селективной мембраны. Результат был достигнут благодаря разработанной системе, при которой 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 градиентов давлений и 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 полуволоконных полимерных мембран: ультрафильтрационная полуволоконная мембрана (1) ПС-50, предоставленная Лабораторией мембранных процессов Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, и газоразделительная асимметричная полуволоконная 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 фитинга: один – для ввода питающей смеси (8), а другой - для отведения ретентата (9).

Представленная система «мембрана в мембране» 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.

Процесс разделения осуществляется следующим образом. В один из фитингов, закрепленных на внешней поверхности кожуха мембранного модуля подается поток питающей смеси, которая заполняет внутренний объем кожуха модуля и через поры ультрафильтрационной мембраны вступает в контакт с абсорбентом, находящимся в зазоре между двух волокон. Далее, растворенный в абсорбенте компонент удаляется из его объема под действием перепада давления и проникает в полость низкого давления газоразделительного полого волокна и формирует поток пермеата, обогащенный легкорастворимым компонентом. Компоненты, которые характеризуются низкой растворимостью в используемом абсорбенте формируют поток ретентата и удаляются из мембранно-абсорбционного модуля через фитинг, установленный на противоположной стороне поверхности кожуха. Полость низкого давления сконструированного модуля представляет собой проточный объем, что позволяет осуществлять массообмен между двумя контурами рециркуляции газовых смесей в процессе синтеза аммиака.

## Глава 5. Оценка эффективности полуволоконного мембранно-абсорбционного модуля

### 5.1. Тестирование разработанного полуволоконного мембранно-абсорбционного модуля

По результатам тестирования сконструированного модуля были получены зависимости изменения концентрации компонентов в потоке пермеата от длительности проведения эксперимента до установления стационарного состояния процесса (рисунки 5.1, 5.2) в режиме работы без отбора потока ретентата. Зависимости концентрации азота, аргона и метана в потоке пермеата от длительности проведения эксперимента представлены на рисунке 5.1, при этом изменение концентрации водорода установить не удалось в связи с тем, что его содержание в анализируемом потоке было ниже предела обнаружения используемого детектора на всем протяжении эксперимента. Из графиков зависимостей, представленных на этом рисунке видно, что установление стационарного состояния процесса разделения требует около 60 минут, о чем свидетельствует постоянство значений концентрации азота и метана спустя этот временной промежуток. При этом величина концентрации аргона практически не изменяется на протяжении всего эксперимента. Также важно отметить, что суммарная концентрация этих компонентов не превышает 0.3 мол. %.

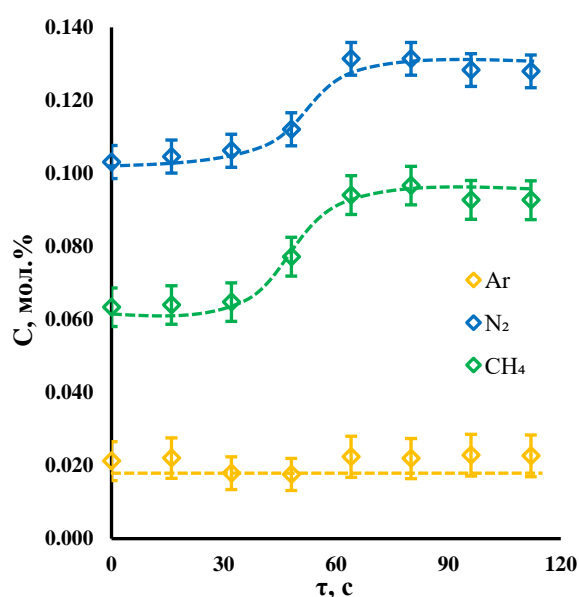


Рисунок 5.1 – Зависимости концентрации азота, аргона и метана в потоке пермеата от длительности проведения процесса разделения в режиме без отбора ретентата

На рисунке 5.2 представлена зависимость целевого компонента процесса разделения – аммиака от длительности проведения процесса разделения в режиме без отбора ретентата. Из представленного на рисунке графика видно, что постоянство концентрации аммиака в потоке

<sup>2</sup> Материалы работы, представленные в главе 5 были опубликованы в работе: 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 [et al.] // Polymers 2022, Vol. 14, Page 2214. – 2022. – Vol. 14. – № 11. – P. 2214

пермеата достигается приблизительно через 60 минут после начала эксперимента и достигает 99.74 мол.% при его начальном содержании в потоке питающей смеси 4.5 мол.%. При этом, на протяжении всего эксперимента концентрация аммиака не снижалась ниже достигнутого постоянного значения.

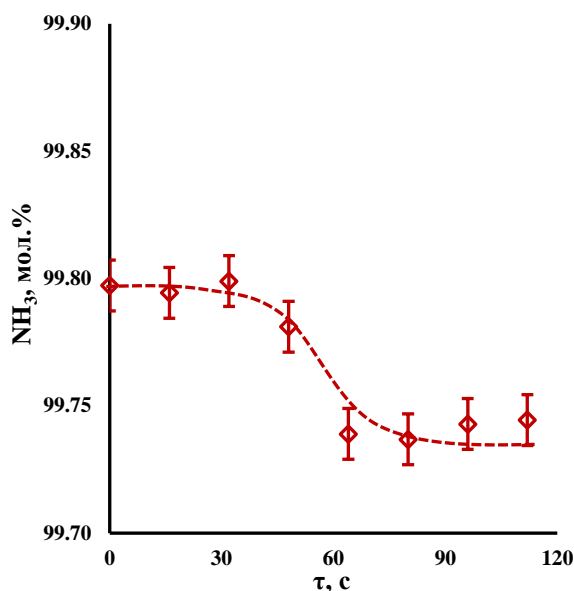


Рисунок 5.2 – Зависимость концентрации аммиака в потоке пермеата от длительности проведения процесса разделения в режиме без отбора ретентата

Таким образом, по итогам тестирования сконструированного модуля можно заключить, что рассмотренная конфигурация обладает потенциалом к применению в задачах выделения аммиака, так как в предельном случае (без отбора потока ретентата) позволяет достигнуть высокого значения концентрации аммиака в потоке пермеата, что свидетельствует о эффективности его концентрирования.

## 5.2. Оценка эффективности полволоконного мембранно-абсорбционного модуля для задач выделения аммиака в процессе Габера-Боша. Режим продувки гелием полости низкого давления

Сперва эффективность улавливания аммиака была протестирована при продувке полости низкого давления мембранно-абсорбционной ячейки постоянным потоком гелия, чтобы оценить эффективность в идеальных условиях. Результаты, полученные в ходе испытания эффективности в идеальных условиях, приведены на рисунках 5.3 и 5.4, где значения концентрации NH<sub>3</sub> в потоках пермеата и ретентата показаны в зависимости от величины питающего потока ( $L_{feed}$ , см<sup>3</sup>/мин) и других компонентов смеси (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar и CH<sub>4</sub>) в зависимости от того же значения. Как

видно из графиков, приведенных на рисунке 5.3, содержание  $\text{NH}_3$  в потоке пермеата возрастает во всем диапазоне рассматриваемых величин питающего потока, при этом достаточно умеренное изменение концентрации наблюдается в диапазоне 30.5–36.5  $\text{см}^3/\text{мин}$ , а резкое увеличение содержания  $\text{NH}_3$  наблюдается в диапазоне величин потоков равных 38.5–42.5  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Наименьшее содержание аммиака (81.3 об. %) в пермеате получено при расходе питающего потока 30.5  $\text{см}^3/\text{мин}$ , а наибольшая концентрация аммиака достигается при расходе питающего потока 42.5  $\text{см}^3/\text{мин}$ , а именно 96.1 об. %.

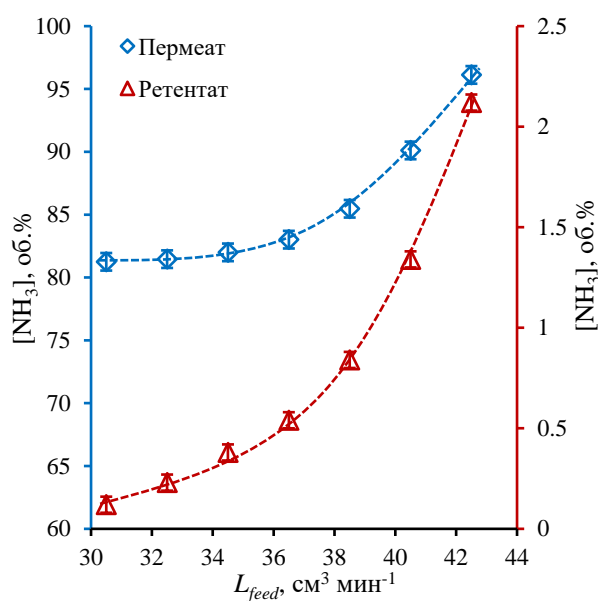


Рисунок 5.3 – Концентрация  $\text{NH}_3$  (об. %) в потоках пермеата и ретентата в случае продувки ячейки гелием в зависимости от величины питающего потока ( $\text{см}^3/\text{мин}$ ) в процессе улавливания аммиака (стационарное состояние)

Рассматривая изменение концентрации аммиака в потоке ретентата, видно, что характер графика имеет тенденцию к линейной зависимости от величины расхода питающей смеси во всем диапазоне. Видно, что рост величины потока питающей смеси сопровождается увеличением концентрации аммиака в потоке ретентата, и она достигает максимума при 42.5  $\text{см}^3/\text{мин}$  и составляет 2.12 об.%, в то время как наименьшее значение 0.12 об.% достигается при наименьшем расходе подачи 30.5  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Таким образом, видно, что самое высокое содержание  $\text{NH}_3$  в пермеате соответствует самому высокому содержанию  $\text{NH}_3$  в ретентате и наоборот. Другими словами, существует компромисс между чистотой улавливаемого аммиака и степенью его извлечения, что характерно для процессов разделения.

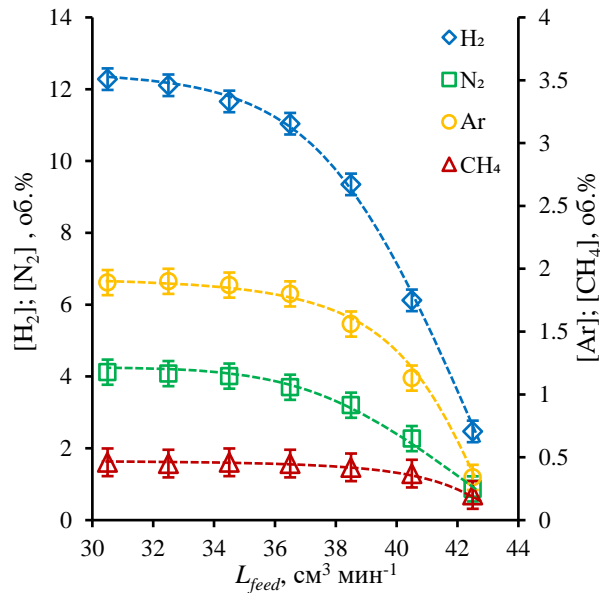


Рисунок 5.4 – Концентрация  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{CH}_4$  (об. %) в потоках пермеата и ретентата в случае продувки ячейки гелием в зависимости от величины питающего потока ( $\text{см}^3/\text{мин}$ ) в процессе улавливания аммиака (стационарное состояние)

Полученные зависимости хорошо объясняются особенностями процесса мембранно-абсорбционного газоразделения. Слой жидкого абсорбента между двумя волокнами является практически непроницаемым барьером для газов, которые характеризуются низкой растворимостью в этом ГЭР на основе  $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{Urea}$ , массоперенос может быть обеспечен только за счет диффузии молекул газа через три барьера, а именно две мембраны и жидкий слой. Молекула водорода имеет наименьший кинетический диаметр (за исключением аммиака) среди других компонентов смеси [124, 125], поэтому гибридная мембранно-абсорбционная система позволяет водороду проникать лишь в очень малых количествах, учитывая, что парциальное давление водорода является самым высоким. При низком значении расхода питающего потока количество аммиака недостаточно для насыщения всего доступного объема абсорбента, поэтому проникают и другие газы (рисунок 5.4). При увеличении величины расхода питающего потока количество аммиака, которое находится в контакте с гибридной мембранно-абсорбирующей системой в единицу времени, увеличивается, поэтому непрерывный процесс абсорбции-десорбции на противоположных сторонах комбинированной системы приводит к увеличению содержания аммиака, доступного для переноса через эту систему. При больших величинах расхода питающей смеси комбинированная система обеспечивает преимущественно массоперенос  $\text{NH}_3$ , поэтому остальные компоненты смеси остаются в верхней части системы и удаляются с ретентатом. Такое обогащение пермеата  $\text{NH}_3$  сопровождается и его большими потерями, так как чем больше аммиака поступает в систему с ростом расхода питающего потока,

тем больше его не поглощается при контакте, поэтому поток питающей смеси обедняется аммиаком неэффективно, а ретентат в свою очередь содержит довольно много аммиака.

### 5.3. Экспериментальное определение эффективности улавливания аммиака в мембранно-абсорбционной ячейке. Режим продувки смесью $H_2/N_2$ полости низкого давления.

После определения эффективности разделения в идеальных условиях мембранно-абсорбционная газоразделительная ячейка была протестирована при продувке со стороны пермеата постоянным потоком газовой смеси  $H_2/N_2$  при расходе  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Результаты, полученные для этой серии экспериментов представлены в виде графиков, приведенных на рисунках 5.5 и 5.6, первый показывает содержание аммиака в пермеате и ретентате в зависимости от расхода питающей смеси, а второй показывает изменение концентраций  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$  и  $CH_4$  в наблюдаемом диапазоне скоростей подачи питающей смеси. Для того, чтобы иметь возможность сравнить эффективность разделения ячейки в этих двух экспериментальных режимах, в этом случае содержание потока пермеата определяли с учетом состава потока, другими словами, определяли состав суммарного потока, а затем, зная величину расхода потока и его состав, определяли точный состав потока пермеата.

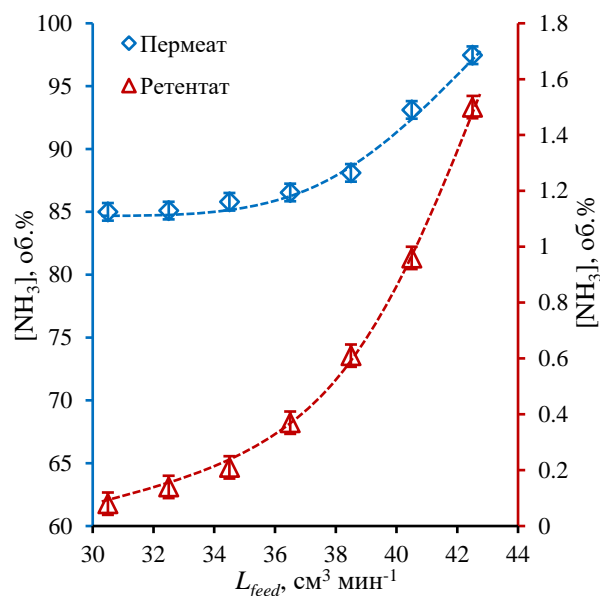


Рисунок 5.5 – Концентрация  $NH_3$  (об. %) в потоках пермеата и ретентата в случае продувки ячейки смесью  $N_2/H_2$  в зависимости от величины питающего потока ( $\text{см}^3/\text{мин}$ ) в процессе улавливания аммиака (стационарное состояние)

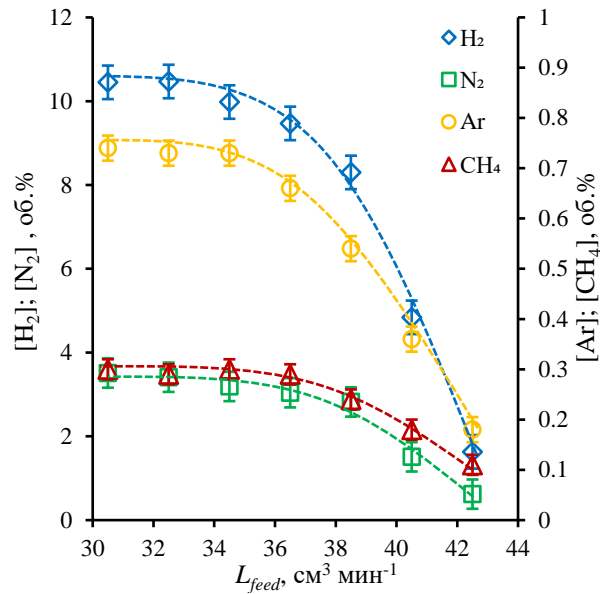


Рисунок 5.6 – Концентрация  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{CH}_4$  (об.%) в потоках пермеата и ретентата в случае продувки ячейки смесью  $\text{H}_2/\text{N}_2$  в зависимости от величины питающего потока ( $\text{см}^3/\text{мин}$ ) в процессе улавливания аммиака (стационарное состояние)

Как видно из графиков, приведенных на рисунке 3.8, характер полученных зависимостей аналогичен предыдущему, и концентрация  $\text{NH}_3$  увеличивается с ростом расхода питающей смеси во всем рассматриваемом диапазоне величин потоков ( $30.5\text{--}42.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Тем не менее, концентрация  $\text{NH}_3$  в пермеате немного выше, особенно в диапазоне расхода питающей смеси от  $30.5$  до  $36.5 \text{ см}^3/\text{мин}$  (прирост примерно на  $3.5\text{--}3.7$  об. %). С увеличением расхода питающей смеси рост концентрации  $\text{NH}_3$  замедляется, и разница становится менее  $3$  об. %, а при величине расхода  $42.5 \text{ см}^3/\text{мин}$  она равна  $1.3$  об.%. В этот момент концентрация аммиака составляет  $97.5$  об.%, а при расходе питающей смеси  $30.5 \text{ см}^3/\text{мин}$  равна  $85$  об.%. При этом содержание  $\text{NH}_3$  в ретентате становится ниже по сравнению с режимом продувки гелием, и при самом низком рассматриваемом расходе смеси, концентрация  $\text{NH}_3$  ниже на  $1$  об.%, а максимальная наблюдаемая концентрация  $\text{NH}_3$  в ретентате составляет  $1.5$  об.%, что ниже на  $0.6$  об.%. Поскольку характер и причина этих зависимостей обсуждались ранее, очень важно объяснить повышение эффективности разделения в режиме продувки смесью  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . Здесь поток содержит  $75$  об.% водорода и  $25$  об.% азота, в то время как питающая смесь содержит  $62.5$  об.% водорода и  $23.1$  об.% азота и подается под давлением  $0.4$  МПа, поэтому градиент парциального давления составляет около  $0.15$  МПа в случае  $\text{H}_2$  и  $0.06$  МПа в случае  $\text{N}_2$ , что, очевидно, ниже, чем в случае режима продувки гелием, при этом разность парциальных давлений аммиака в комбинированной системе остается неизменной. Из-за этого пермеат преимущественно обогащен  $\text{NH}_3$  и наименее обогащен  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  по сравнению с режимом продувки гелием.

Сравнивая результаты, полученные по содержанию  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$  и  $CH_4$  в пермеате (рисунок 5.6), с теми же значениями в режиме продувки гелием, видно, что не только содержание  $H_2$  и  $N_2$  уменьшилось (под влиянием перепада парциальных давлений), но и значения концентрации  $Ar$  и  $CH_4$  стали ниже. Тем не менее, среди этих компонентов основное место занимают  $H_2$  и  $N_2$ , и их концентрации 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 см<sup>3</sup>/мин до 42.5 см<sup>3</sup>/мин. И эти значения ниже на 0.84 – 1.83 и 0.25 – 0.82 об.% в случае  $H_2$  и  $N_2$  соответственно. Рассматривая содержание  $Ar$  и  $CH_4$  в потоке пермеата при продувке смесью  $H_2/N_2$  видно, что эти значения ниже 0.8 об.% во всем рассмотренном диапазоне величин расхода питающей смеси, в то время как в режиме продувки гелием они составляли до 1.9 об.%.

#### 5.4. Динамика установления стационарного режима

Данные, полученные в ходе установления стационарного режима в процессе улавливания аммиака с использованием мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки на основе полых волокон, приведены на рисунке 5.7 и представляют собой зависимость содержания  $NH_3$  в потоке пермеата от длительности проведения процесса в режиме продувки смесью  $H_2/N_2$  для четырех различных величин расхода питающего потока (30.5, 34.5, 38.5 и 42.5 см<sup>3</sup>/мин). Причина выбора режима продувки смесью газов заключается в том, что этот режим близок к промышленному варианту реализации процесса. При этом стационарное состояние считалось достигнутым после того, как значение концентрации аммиака остается постоянным или график, отражающий изменение его концентрации во времени, образует плато. Время, необходимое для установления стационарного состояния, определяется как первая точка графика, после которой не происходит изменения содержания  $NH_3$  в пермеате. Разница во времени между каждой точкой является продолжительностью анализа ГХ и составляет пятнадцать минут.

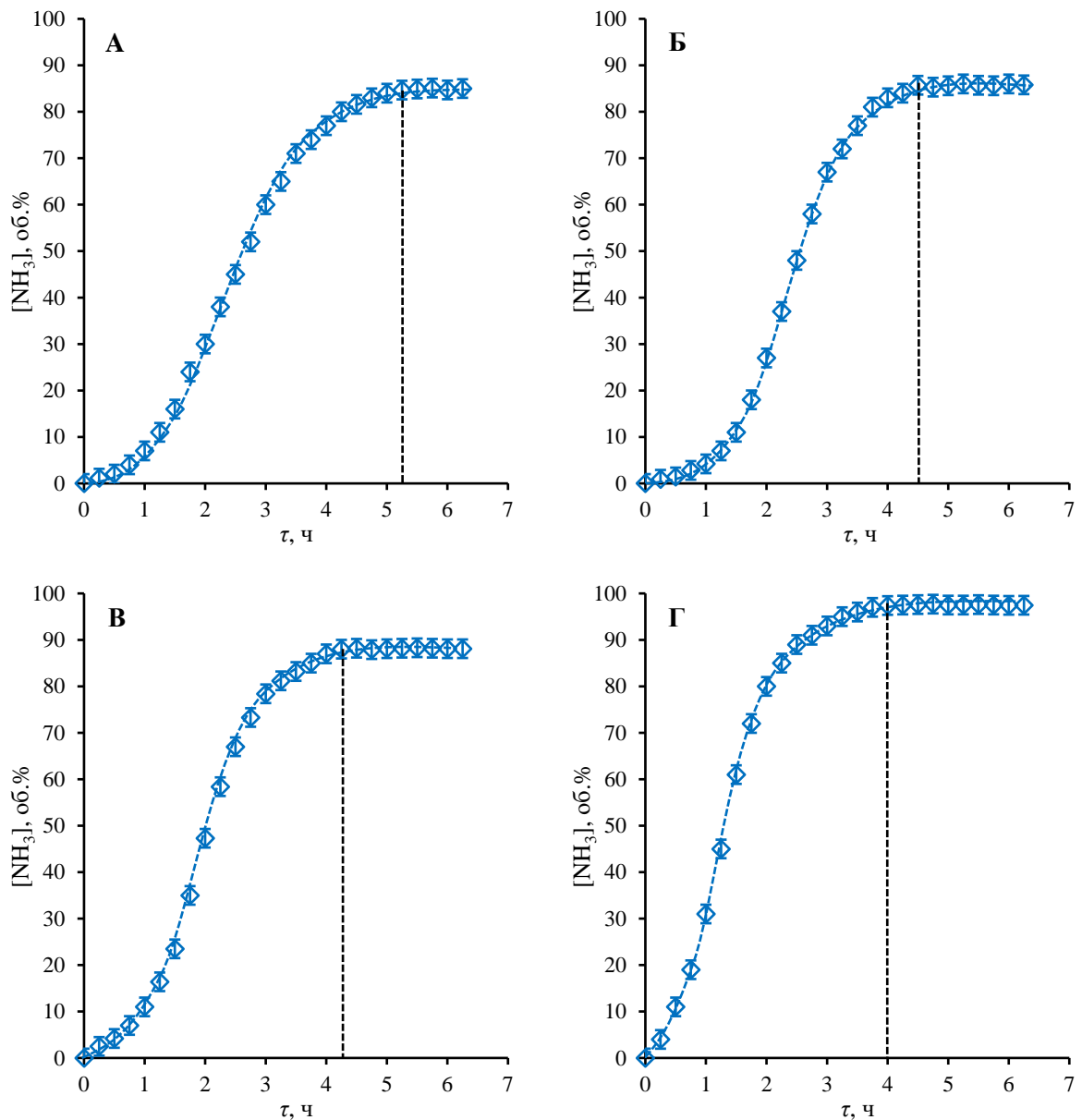


Рисунок 5.7 – Концентрация  $\text{NH}_3$  (об. %) в потоке пермеата в зависимости от длительности проведения процесса (ч) в ходе установлении стационарного режима при 4 различных величинах расхода питающего потока ( $\text{cm}^3/\text{мин}$ )

А –  $30.5 \text{ cm}^3/\text{мин}$ ; Б –  $34.5 \text{ cm}^3/\text{мин}$ ; В –  $38.5 \text{ cm}^3/\text{мин}$ ; Г –  $42.5 \text{ cm}^3/\text{мин}$

Как видно из графиков, приведенных на рисунке 5.7, 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, а именно, в случае величины расхода равной  $30.5 \text{ cm}^3/\text{мин}$  стационарный режим устанавливается через 5 часов и 15 минут после запуска процесса, увеличивая поток до  $34.5 \text{ cm}^3/\text{мин}$  время выхода на стационарный режим сокращается на 45 минут, а последующее увеличение питающего потока до 38.5 и 42.5

см<sup>3</sup>/мин сокращает время выхода на стационарный режим на 15 минут по сравнению с предыдущим случаем.

Кроме того, увеличение питающего потока также увеличивает количество аммиака, находящегося в контакте со слоем абсорбирующей жидкости в единицу времени. Поскольку стационарный режим устанавливается, когда абсорбент полностью насыщен аммиаком, то, чем выше расход питающей смеси, тем быстрее достигается стационарный режим процесса. ГЭР, использованный в настоящем исследовании, характеризовался достаточно высокой абсорбционной емкостью по аммиаку 146.3 г (NH<sub>3</sub>) / кг (ГЭР) [109], поэтому для установления стационарного режима требовалось несколько часов. 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<sub>3</sub>). Кроме того, в этом исследовании смесь содержит 4 других компонента, диффузия которых через абсорбент, по-видимому, влияет на насыщение ГЭР.

В результате экспериментального исследования новой конфигурации мембранно-абсорбционной газоразделительной ячейки для улавливания аммиака было показано, что предельная достижимая концентрация NH<sub>3</sub> в пермеате составляет 97.5 об. % (в случае режима продувки смесью H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), 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<sub>3</sub> в пермеате связано с его потерями в ретентате (до 1.5 и 2.12 об. % остаточного NH<sub>3</sub> в режиме продувки смесью H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и гелием, соответственно).

## Заключение

По результатам проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

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

2. Экспериментально определены газотранспортные характеристики четырёх типов мембран (ПСФ, ПЭИ+ПИ, ПВТМС, Лестосил). Показано, что полисульфоновая мембрана является оптимальной по сочетанию проницаемости (1691 GPU по  $\text{NH}_3$ ) 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 полволоконный модуль МАГ позволяет снизить содержание аммиака в модельном рецикле с 4.5 до 1.5 об.% и получить пермеат с концентрацией  $\text{NH}_3$  до 97.5 об.% при использовании в качестве продувочного газа азотоводородной смеси.

6. Впервые получены кинетические характеристики МАГ в полволоконной 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 литературы**

1. CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data / editor D.R. Lide, CRC Press; Taylor and Francis, 2009. – 2828 p. – ISBN 1420090844.
2. Appl, M. Ammonia, 1. Introduction / M. Appl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2011. – P. 107-133.
3. Perry, R.H. Perry's chemical engineers' handbook / R.H. Perry, D. W. Green, M. Z. Southard. McGraw-Hill Education, 2008. – 2400 p.
4. Appl, M. Ammonia: Principles and Industrial Practice / M. Appl. Wiley-VCH – 1999. – P. 312.
5. Haar, L. Thermodynamic properties of ammonia / L. Haar, J. S. Gallagher // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1978. – Vol. 7. – № 3. – P. 635-792.
6. Kohl, A. L. Gas purification / A. L. Kohl, R. Nielsen. Elsevier – 1997. – P. 900.
7. Jones, D. A. Principles and Presentation of Corrosion / D. A. Jones. Prentice Hall, – 1996. – P. 572. – ISBN 0 -13-359 993-0.
8. Ammonia: Catalysis and Manufacture / A. Nielsen, K. Aika, L.J. Christiansen, [et al.]. Springer Science & Business Media, 2012. – 346 p.
9. Peng, D. A new two-constant equation of state / D. Peng, D. B. Robinson // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1976. – Vol. 15. – № 1. – P. 59-64.
10. Ertl, G. Reactions at surfaces: from atoms to complexity (Nobel lecture) / G. Ertl // Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – Vol. 47. – № 19. – P. 3524-3535.
11. Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state / G. Soave // Chemical Engineering Science. – 1972. – Vol. 27. – № 6. – P. 1197-1203.
12. Dinçer, I. Refrigeration systems and applications / I. Dinçer, M. Kanoğlu. John Wiley & Sons, Ltd. – 2010. – 464 p. – ISBN:9780470747407
13. Ammonia Technology Roadmap Towards more sustainable nitrogen fertiliser production / S. Budinis, A. Gouy, P. Levi, [et al.]. International Energy Agency. – 2021. – 168 p.
14. Smith, J. M. Solution thermodynamics: theory / J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott // Introduction to chemical engineering thermodynamics. – 2005. – P. 378-429.
15. Ruthven, D. Principles of adsorption and adsorption processes / D. Ruthven. John Wiley & Sons, – 1984. – 464 p. – ISBN: 978-0-471-86606-0.
16. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications / J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin. Academic Press. – 2013. – 626 p. – ISBN: 9780080970356.

17. Comparison of sorbents and isotherm models for NH<sub>3</sub>-gas separation by adsorption / J. Helminen, J. Helenius, E. Paatero, I. Turunen // *AIChE Journal*. – 2000. – Vol. 46. – № 8. – P. 1541-1555.
18. Bandosz, T.J. On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds / T.J. Bandosz, C. Petit // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – Vol. 338. – № 2. – P. 329-345.
19. Tsyganenko, A. A. Infrared study of surface species arising from ammonia adsorption on oxide surfaces / A. A. Tsyganenko, D. V. Pozdnyakov, V. N. Filimonov // *Journal of Molecular Structure*. – 1975. – Vol. 29. – № 2. – P. 299-318.
20. A calorimetric and statistical mechanics study of ammonia adsorption in zeolite NaY / B. Boddenberg, G. U. Rakhmatkariev, A. Wozniak, S. Hufnagel. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2004. – Vol. 6. – № 9. – P. 2494-2501.
21. Karge, H. A comparative study of the acidity of various zeolites using the differential heats of ammonia adsorption as measured by high-vacuum microcalorimetry / H. Karge, L.C. Jozefowicz // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Elsevier, 1994. – Vol. 84. – P. 685-692.
22. Ammonia storage in metal–organic framework materials: recent developments in design and characterization / W. Lu, D. De Alwis Jayasinghe, M. Schröder, S. Yang // *ACS Accounts of Materials Research*. – 2024. – Vol. 5. – № 10. – P. 1279-1290.
23. Rieth, A. J. High and reversible ammonia uptake in mesoporous azolate metal–organic frameworks with open Mn, Co, and Ni sites / A. J. Rieth, Y. Tulchinsky, M. Dincă // *ACS Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 30. – P. 9401-9404.
24. Enhanced aging properties of HKUST-1 in hydrophobic mixed-matrix membranes for ammonia adsorption / J. B. DeCoste, M. S. Denny, G. W. Peterson [et al.] // *Chemical Science*. – 2016. – Vol. 7. – № 4. – P. 2711-2716.
25. Yang, R. Gas separation by adsorption processes / R. Yang. – 1987. – Vol. 1. – 364 p. – ISBN: 978-1-86094-047-7
26. Doong, S. Bulk separation of multicomponent gas mixtures by pressure swing adsorption: pore/surface diffusion and equilibrium models / S. Doong, R. T. Yang // *AIChE journal*. – 1986. – Vol. 32. – № 3. – P. 397-410.
27. Clegg, S. Solubility of ammonia in pure aqueous and multicomponent solutions / S. Clegg // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – Vol. 93. – № 20. – P. 7237-7248.
28. Sander, R. Compilation of Henry's law constants (version 5.0. 0) for water as solvent / R. Sander // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2023. – T. 23. – № 19. – P. 10901-12440.

29. Ukwuani, A. Developing a vacuum thermal stripping–acid absorption process for ammonia recovery from anaerobic digester effluent / A. Ukwuani, W. Tao // *Water research*. – 2016. – Vol. 106. – P. 108-115.
30. Ionic liquids and deep eutectic solvents for NH<sub>3</sub> absorption and separation: a review / K. Li, K. Zong, X. Wang [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 47. – №. 46. – P. 21426-21445.
31. Tian, J. Ammonia capture with ionic liquid systems: a review / J. Tian, B. Liu // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2022. – Vol. 52. – № 5. – P. 767-809.
32. Дроздов, П.Н. Глубокая очистка газов методом мембранного газоразделения : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Дроздов Павел Николаевич ; Нижегородский технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2005. – 320 с.
33. Девярых, Г.Г. Введение в теорию глубокой очистки веществ / Г.Г. Девярых, Ю.Е. Еллиев. АН СССР, Секция хим.-технол. и биол. наук. — Москва : Наука, 1981. — 320 с
34. Воротынцев, И.В. Проницаемость аммиака через полимерные газоразделительные мембраны : специальность 02.00.04 «Физическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Воротынцев Илья Владимирович ; Нижегородский технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2006. – 121 с.
35. Воротынцев, И. В. Физико-химические основы комплексных процессов разделения и глубокой очистки газов : специальность 02.00.04 «Физическая химия» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Воротынцев Илья Владимирович ; Нижегородский технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2011. – 378 с.
36. Родченков, В. И. Получение аммиака особой чистоты : специальность 02.00.01 «Неорганическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Родченков Владимир Ильич ; г. Горький, 1977. – 141 с.
37. Baker, R.W. *Membrane Technology and Applications, Third Edition* / R.W. Baker. John Wiley & Sons, Ltd. – 2012. – P. 303-324.
38. Carta, M. *Gas Separation by Membrane Operations* / M. Carta, P. Bernardo // *Encyclopedia of Membranes*. – 2016. – P. 855-857.
39. Lan, R. Ammonia permeation and plasticization of glassy polymeric membranes / R. Lan, J. T. S. Irvine, S. Tao // *Journal of Membrane Science*. – 2024. – Vol. 705. – № 2. – P. 122923.
40. Wijmans, J. G. The solution-diffusion model: a review / J. G. Wijmans, R. W. Baker // *Journal of Membrane Science*. – 1995. – Vol. 107. – № 1-2. – P. 1-21.
41. Makhloufi, C. Reverse selective NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> permeation in fluorinated polymers using membrane gas separation / C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 441. – P. 63-72.

42. Yampolskii, Y. Materials science of membranes for gas and vapor separation / Y. Yampolskii, I. Pinnau, B. D. Freeman // *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. – 2006. – P. 1-445.
43. Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides / T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk, K. C. O'Brien // *Journal of Membrane Science*. – 1988. – Vol. 37. – № 1. – P. 45-62.
44. Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity / P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – Vol. 251. – № 1-2. – P. 263-269.
45. Effect of physical aging on the gas transport and sorption in PIM-1 membranes / P. Bernardo, F. Bazzarelli, F. Tasselli [et al.] // *Polymer*. – 2017. – Vol. 113. – P. 283-294.
46. Ismail, A. F. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation / A. F. Ismail, L. I. B. David // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 193. – № 1. – P. 1-18.
47. Koros, W. J. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? / W. J. Koros, R. Mahajan // *Journal of Membrane Science*. – 2000. – Vol. 175. – № 2. – P. 181-196.
48. Vorotyntsev, I. V. Ammonia permeability of a cellulose acetate membrane / I. V. Vorotyntsev, P. N. Drozdov, N. V. Karyakin // *Inorganic Materials*. – 2006. – Vol. 42. – № 3. – P. 231-235.
49. Разделение промышленных аммиаксодержащих газовых смесей с помощью полимерных мембран / В. Е. Рыжих, Р. В. Евгеньевна, Н. А. Белов [и др.] // *Нефтехимия*. – 2024. – Т. 64. – № 6. – С. 557-581.
50. Separation of ammonia-containing gas mixtures in a one-compressor multistage membrane apparatus / I. V. Vorotyntsev, D. N. Shablykin, P. N. Drozdov [et al.] // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57. – № 2. – P. 172-181.
51. A Review of Strategies for Developing Zeolite Membranes: From a Microstructure to a Membrane Module / M. Sakai, Y. Koshiishi, A. Okada [et al.] // *Crystal Growth and Design*. – 2025. – Vol. 25. – № 14. – P. 5584-5620.
52. Tokushige, M. Adsorption and Desorption Behaviors of Ammonia on Zeolites at 473 K by the Pressure-Swing Method / M. Tokushige, J. Ryu // *ACS Omega*. – 2023. – Vol. 8. – № 36. – P. 32536-32543.
53. Yun, S. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review / S. Yun, S. Ted Oyama // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 375. – № 1-2. – P. 28-45.

54. Kamble, A. R. A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes / A. R. Kamble, C. M. Patel, Z. V. P. Murthy // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 145. – P. 111062.
55. Humphreys, J. Development and recent progress on ammonia synthesis catalysts for Haber–Bosch process / J. Humphreys, R. Lan, S. Tao. // *Advanced Energy and Sustainability Research*. – 2021. – Vol. 2. – №. 1. – P. 2000043.
56. Baker, R. W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology / R. W. Baker // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 41. – № 6. – P. 1393-1411.
57. Патент № US5484582A United States. Process for ammonia recovery in ammonia production: № US08/144,186 : заявл. 27.10.1993 : опубли. 16.01.1996 / Lee J.M.
58. Ricci, E. Modelling Sorption and Transport of Gases in Polymeric Membranes across Different Scales: A Review / E. Ricci, M. Minelli, M. G. De Angelis // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – №. 9. – P. 857.
59. Robb, W. L. Thin silicone membranes-their permeation properties and some applications / W. L. Robb // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1968. – Vol. 146. – № 1. – P. 119-137.
60. A membrane contactor for efficient CO<sub>2</sub> removal in biohydrogen production / M. Modigell, M. Schumacher, V. V. Teplyakov, V. B. Zenkevich // *Desalination*. – 2008. – Vol. 224. – № 1-3. – P. 186-190.
61. Stern, S.A. Permeability of silicone polymers to ammonia and hydrogen sulfide / S.A. Stern, B. D. Bhide // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1989. – Vol. 38. – № 11. – P. 2131-2147.
62. Determination of permeability of polymeric membranes / V. V. Teplyakov, A. L. Evseenko, E. G. Novitskii, S. G. Durgaryan // *Plast. Massy*. – 1978. – № 5. – P. 49-51.
63. Diffusion and solution of gases in substituted polyacetylene membranes / T. Masuda, Y. Iguchi, B.-Z. Tang, T. Higashimura // *Polymer*. – 1988. – Vol. 29. – № 11. – P. 2041-2049.
64. Mersea, P. V. Permeatia gazelor prin membrane asimetrice de acetat de celuloza / P. V. Mersea // *Rev. Chim*. – 1992. – Vol. 43. – № 3/4. – P. 121-128.
65. Interest of Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] Membranes for Ammonia Recovery–Potential Application in Haber Process / C. Makhloufi, B. Belaisaoui, D. Roizard, E. Favre // *Procedia Engineering*. – 2012. – Vol. 44. – P. 143-146.
66. Seeking an ammonia selective membrane based on nanostructured sulfonated block copolymers / W. A. Phillip, E. Martono, L. Chen [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 337. – № 1-2. – P. 39-46.

67. 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 [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 421. – P. 127726.
68. Gas and vapor permeation and sorption in poly (trimethylsilylpropyne) / N. A. Platé, A. K. Bokarev, N. E. Kaliuzhnyi [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 1991. – Vol. 60. – № 1. – P. 13-24.
69. Gas permeability of polyacetylenes carrying substituents / K. Takada, H. Matsuya, T. Masuda, T. Higashimura // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1985. – № 30. – P. 1605-1616.
70. NH<sub>3</sub> separation membranes with self-assembled gas highways induced by protic ionic liquids / B. Yang, L. Bai, S. Zeng [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 421. – P. 127876.
71. Super selective ammonia separation through multiple-site interaction with ionic liquid-based hybrid membranes / B. Yang, L. Bai, T. Li [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 628. – P. 119264.
72. Synthesis and Characterization of Novel Nanoporous GI-POSS-Branched Polymeric Gas Separation Membranes / I. I. Zaripov, I. M. Davletbaeva, Z. Z. Faizulina [et al.] // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – № 5. – P. 110.
73. Raza, A., Farrukh S., Hussain A. Synthesis, characterization and NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> gas permeation study of nanocomposite membranes / A. Raza, S. Farrukh, A. Hussain // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2017. – Vol. 25. – №. 1. – P. 46-55.
74. Ammonia separation from N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over LTA zeolitic imidazolate framework membranes / Q. Wei, J. M. Lucero, J. M. Crawford [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 623. – P. 119078.
75. Solvent-Templated Block Ionomers for Base- and Acid-Gas Separations: Effect of Humidity on Ammonia and Carbon Dioxide Permeation / L. Ansaloni, Z. Dai, J. J. Ryan [et al.] // *Advanced Materials Interfaces*. – 2017. – Vol. 4. – №. 22. – P. 1700854.
76. Синтез мономерных ионных жидкостей на основе 4-винилбензилхлорида – прекурсоров для материала селективного слоя газоразделительных мембран / М. Е. Атласкина, О. В. Казарина, А. Е. Мочалова, И. В. Воротынцев // *Мембраны И Мембранные Технологии*. – 2021. – Т. 11. – № 1. – С. 40-47.
77. Laciak, D. V. Molten salt facilitated transport membranes. Part 2. Separation of ammonia from nitrogen and hydrogen at high temperatures / D.V. Laciak, G.P. Pez, P.M. Burbán // *Journal of Membrane Science*. – 1992. – Vol. 65. – №. 1-2. – P. 31-38
78. Hsieh, P. Y. Diffusibility and solubility of gases in ethylcellulose and nitrocellulose / P. Y. Hsieh // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1963. – Vol. 7. – № 5. – P. 1743-1756.

79. Protic ionic liquid [Bim][NTf<sub>2</sub>] with strong hydrogen bond donating ability for highly efficient ammonia absorption / D. Shang, X. Zhang, S. Zeng [et al.] // *Green Chemistry*. – 2017. – Vol. 19. – № 4. – P. 937-945.
80. Screening ionic liquids as suitable ammonia absorbents on the basis of thermodynamic and kinetic analysis / J. Bedia, J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2012. – Vol. 95. – № 95. – P. 188-195.
81. Stankiewicz, A. Process intensification: transforming chemical engineering. / A. Stankiewicz, J. Moulijn // *Chemical Engineering Progress*. – 2000. – Vol. 96. – № 1. – P. 22-34.
82. Bazhenov, S. D. Gas-Liquid Hollow Fiber Membrane Contactors for Different Applications / S. D. Bazhenov, A. V. Bilydukevich, A. V. Volkov. // *Fibers*. – 2018. – Vol. 6. – № 4. – P. 76.
83. Gas/liquid membrane contactors based on disubstituted polyacetylene for CO<sub>2</sub> absorption liquid regeneration at high pressure and temperature / A. Trusov, S. Legkov, L. J. P. Van Den Broeke [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 383. – № 1-2. – P. 241-249.
84. CO<sub>2</sub> capture using membrane contactors: a systematic literature review / S. Hafeez, T. Safdar, E. Pallari [et al.] // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 15. – № 4. – P. 720-754.
85. Amine-based solvents regeneration in gas-liquid membrane contactor based on asymmetric PVTMS / A. V. Volkov, S. E. Tsarkov, E. L. V. Goetheer, V. V. Volkov // *Petroleum Chemistry*. – 2015. – Vol. 55. – № 9. – P. 716-723.
86. CO<sub>2</sub> transfer in an aqueous potassium carbonate liquid membrane module with dense polymeric supporting layers: Influence of concentration, circulation flow rate and temperature / M. G. Shalygin, D. Roizard, E. Favre, V. V. Teplyakov // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol. 318. – № 1-2. – P. 317-326.
87. Membrane contactors for biogas conditioning / M. G. Shalygin, A. V. Yakovlev, V. S. Khotimskii [et al.] // *Petroleum Chemistry*. – 2012. – Vol. 51. – № 8. – P. 601-609.
88. Towards the potential of absorbing pervaporation based on ionic liquids for gas mixture separation / I. V. Vorotyntsev, A. A. Atlaskin, M. M. Trubyanov [et al.] // *Desalination and Water Treatment*. – 2017. – Vol. 75. – P. 305-313.
89. Ammonia separation and purification by absorbing pervaporation / I. V. Vorotyntsev, P. N. Drozdov, D. N. Shablikin, T. V. Gamajunova // *Desalination (Amsterdam)*. – 2006. – Vol. 200. – № 1-3. – P. 379-380.
90. Absorption of dilute sulfur dioxide in aqueous poly-ethylene glycol 400 solutions at T = 308.15 K and p = 122.60 kPa / J. Zhang, L. Liu, T. Huo [et al.] // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2011. – Vol. 43. – № 10. – P. 1463-1467.

91. Solubility and Henry's law constant of sulfur dioxide in aqueous polyethylene glycol 300 solution at different temperatures and pressures / N. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang [et al.] // *Fluid Phase Equilibria*. – 2013. – Vol. 348. – P. 9-16.
92. Yokozeki, A. Vapor-liquid equilibria of ammonia + ionic liquid mixtures / A. Yokozeki, M. B. Shiflett // *Applied Energy*. – 2007. – Vol. 84. – № 12. – P. 1258-1273.
93. Yokozeki, A. Ammonia solubilities in room-temperature ionic liquids / A. Yokozeki, M. B. Shiflett // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2007. – Vol. 46. – № 5. – P. 1605-1610.
94. Tuning ionic liquids for high gas solubility and reversible gas sorption / J. Huang, A. Riisager, R. W. Berg, R. Fehrmann // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Vol. 279. – № 2. – P. 170-176.
95. Enhanced NH<sub>3</sub> capture by imidazolium-based protic ionic liquids with different anions and cation substituents / D. Shang, L. Bai, S. Zeng [et al.] // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2018. – Vol. 93. – № 5. – P. 1228-1236.
96. Efficient and reversible absorption of ammonia by cobalt ionic liquids through Lewis acid-base and cooperative hydrogen bond interactions / S. Zeng, L. Liu, D. Shang [et al.] // *Green Chemistry*. – 2018. – Vol. 20. – № 9. – P. 2075-2083.
97. Evaluation of Methanesulfonate-Based Deep Eutectic Solvent for Ammonia Sorption / A. I. Akhmetshina, A. N. Petukhov, A. Mechergui [et al.] // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2018. – Vol. 63. – № 6. – P. 1896-1904.
98. Hybrid Deep Eutectic Solvents with Flexible Hydrogen-Bonded Supramolecular Networks for Highly Efficient Uptake of NH<sub>3</sub> / Y. Li, M. C. Ali, Q. Yang [et al.] // *ChemSusChem*. – 2017. – Vol. 10. – № 17. – P. 3368-3377.
99. Solubilities of ammonia in basic imidazolium ionic liquids / G. Li, Q. Zhou, X. Zhang [et al.] // *Fluid Phase Equilibria*. – 2010. – Vol. 297. – № 1. – P. 34-39.
100. Phenol-Based Ternary Deep Eutectic Solvents for Highly Efficient and Reversible Absorption of NH<sub>3</sub> / F. Y. Zhong, H. L. Peng, D. J. Tao [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2019. – Vol. 7. – № 3. – P. 3258-3266.
101. Zhong, F. Y. Solubilities of ammonia in choline chloride plus urea at (298.2–353.2) K and (0–300) kPa / F. Y. Zhong, K. Huang, H. L. Peng // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2019. – Vol. 129. – P. 5-11.
102. Solubility and thermodynamic properties of NH<sub>3</sub> in choline chloride-based deep eutectic solvents / X. Duan, B. Gao, C. Zhang, D. Deng // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2019. – Vol. 133. – P. 79-84.

103. Ammonia Solubility, Density, and Viscosity of Choline Chloride-Dihydric Alcohol Deep Eutectic Solvents / X. Deng, X. Duan, L. Gong, D. Deng // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2020. – Vol. 65. – № 10. – P. 4845-4854.
104. Rational Design of Azole-Based Deep Eutectic Solvents for Highly Efficient and Reversible Capture of Ammonia / F. Y. Zhong, L. Zhou, J. Shen [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2019. – Vol. 7. – № 16. – P. 14170-14179.
105. Zhang, J. Y.  $\text{NH}_3$  Solubilities and Physical Properties of Ethylamine Hydrochloride plus Urea Deep Eutectic Solvents / J. Y. Zhang, L. Y. Kong, K. Huang // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2019. – Vol. 64. – № 9. – P. 3821-3830.
106. Effective and Reversible Capture of  $\text{NH}_3$  by Ethylamine Hydrochloride Plus Glycerol Deep Eutectic Solvents / W. J. Jiang, F. Y. Zhong, Y. Liu, K. Huang // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2019. – Vol. 7. – № 12. – P. 10552-10560.
107. Protic ethanolamine hydrochloride-based deep eutectic solvents for highly efficient and reversible absorption of  $\text{NH}_3$  / Q. Luo, J. Hao, L. Wei [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – Vol. 260. – P. 118240.
108. Chemical dual-site capture of  $\text{NH}_3$  by unprecedentedly low-viscosity deep eutectic solvents / W. J. Jiang, F. Y. Zhong, L. S. Zhou [et al.] // *Chemical Communications*. – 2020. – Vol. 56. – № 16. – P. 2399-2402.
109. Investigation of protic  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -based deep eutectic solvents as highly efficient and reversible  $\text{NH}_3$  absorbents / D. Deng, B. Gao, C. Zhang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 358. – P. 936-943.
110. Efficient uptake of  $\text{NH}_3$  by dual active sites  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -imidazole deep eutectic solvents with low viscosity / K. Li, H. Fang, X. Duan, D. Deng // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 339. – P. 116724.
111. Protic ionic liquid-based deep eutectic solvents with multiple hydrogen bonding sites for efficient absorption of  $\text{NH}_3$  / Y. Cao, X. Zhang, S. Zeng [et al.] // *AIChE Journal*. – 2020. – Vol. 66. – № 8. – P. e16253
112. Dual-active-sites deep eutectic solvents based on imidazole and resorcinol for efficient capture of  $\text{NH}_3$  / Q. Luo, Q. Wang, X. Sun [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 416. – P. 129114.
113. Deep Eutectic Solvents Composed of Urea and New Salts of a Choline Family for Efficient Ammonia Absorption / O. V. Kazarina, V. N. Agieienko, A. N. Petukhov [et al.] // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2022. – Vol. 67. – № 1. – P. 138-150.
114. Efficient absorption of ammonia with hydroxyl-functionalized ionic liquids / Z. Li, X. Zhang, H. Dong [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – № 99. – P. 81362-81370.

115. 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 [et al.] // *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 2214. – 2022. – Vol. 14. – № 11. – P. 2214.
116. Deep Eutectic Solvents Formed by N-Methylacetamide and Heterocyclic Weak Acids for Highly Efficient and Reversible Chemical Absorption of Ammonia / Z. L. Li, F. Y. Zhong, L. S. Zhou [et al.] // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59. – № 5. – P. 2060-2067.
117. Efficient and reversible absorption of NH<sub>3</sub> by functional azole–glycerol deep eutectic solvents / D. Deng, X. Duan, B. Gao [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 43. – № 29. – P. 11636-11642.
118. Viscosities and volumetric properties of binary and ternary mixtures of tris(2-hydroxyethyl) methylammonium methylsulfate + water + ethanol at 298.15 K / A. Arce, A. Soto, J. Ortega, G. Sabater // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2008. – Vol. 53. – № 3. – P. 770-775.
119. A rational synthetic approach for producing quaternary ammonium halides and physical properties of the room temperature ionic liquids obtained by this way / O. V. Kazarina, V. N. Agieienko, R. N. Nagrimanov [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 344. – P. 117925.
120. Surface Pore Engineering of Covalent Organic Frameworks for Ammonia Capture through Synergistic Multivariate and Open Metal Site Approaches / Y. Yang, M. Faheem, L. Wang [et al.] // *ACS Central Science*. – 2018. – Vol. 4. – № 6. – P. 748-754.
121. An improved back-flush-to-vent gas chromatographic method for determination of trace permanent gases and carbon dioxide in ultra-high purity ammonia / M. M. Trubyanov, G. M. Mochalov, I. V. Vorotyntsev [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – Vol. 1447. – P. 129-134.
122. Akgerman, A. Diffusion of Gases in Liquids / A. Akgerman, J. L. Gainer // *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1972. – Vol. 11. – № 3. – P. 373-379.
123. Origins and evolution of inorganic-based and MOF-based mixed-matrix membranes for gas separations / E. V. Perez, C. Karunaweera, I. H. Musselman [et al.] // *Processes*. – 2016. – Vol. 4. – № 3.
124. Ismail, A.F. Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic / A.F. Ismail, K.C. Khulbe, T. Matsuura. Springer Cham, – 2015. – P. 331. – ISBN: 978-3-319-34327-3.
125. Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. Zeolite Molecular Sieves / D. W. Breck. Wiley, 1973. – 771 p. – ISBN: 9780471099857.

## Приложение 1. Патент на изобретение

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2810484**

### СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ АММИАКА ИЗ ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ГАЗА СИНТЕЗА АММИАКА И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)*

Авторы: *Петухов Антон Николаевич (RU), Крючков Сергей Сергеевич (RU), Атласкин Артём Анатольевич (RU), Воротынец Андрей Владимирович (RU), Воротынец Илья Владимирович (RU), Зарубин Дмитрий Михайлович (RU), Степакова Анна Николаевна (RU), Смородин Кирилл Александрович (RU), Атласкина Мария Евгеньевна (RU)*

Заявка № **2023111450**

Приоритет изобретения **03 мая 2023 г.**

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации **27 декабря 2023 г.**

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает **03 мая 2043 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ  
Сертификат 429f6ba0fe3853164baf96f83b73b4aa7  
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

*Ю.С. Зубов*

