

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**КРЮЧКОВА Сергея Сергеевича**

на тему: «**Физико-химические основы мембранно-абсорбционного газоразделения техногенных газов**»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.15. Мембраны и мембранная технология (технические науки)

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа Крючкова Сергея Сергеевича посвящена исследованию закономерностей мембранно-абсорбционного газоразделения (МАГ) и разработке аппаратных решений для селективного извлечения аммиака из циркуляционного газа процесса синтеза  $\text{NH}_3$ . Работа выполнена в русле современных тенденций развития гибридных мембранных процессов и направлена на решение прикладной задачи, имеющей значение для совершенствования промышленной технологии синтеза аммиака.

### **Актуальность работы**

Актуальность исследования обусловлена тем, что эффективность контура синтеза аммиака во многом определяется степенью удаления продукта реакции из циркуляционного газа. Остаточное содержание  $\text{NH}_3$  в рецикле приводит к снижению термодинамической эффективности процесса и увеличивает энергетическую нагрузку на холодильные ступени. В условиях повышения требований к энергоэффективности и экологичности химических производств разработка процессов, позволяющих интенсифицировать выделение аммиака без значительного усложнения технологической схемы, является актуальной задачей.

Предложенный в диссертации мембранно-абсорбционный подход, основанный на сочетании селективной растворимости и диффузии аммиака в слое жидкого абсорбента и его последующего мембранного переноса, отвечает современным направлениям развития гибридных технологий газоразделения и представляется обоснованным как с научной, так и с технологической точек зрения.

### **Научная новизна**

Научная новизна диссертационной работы состоит в комплексном исследовании массопереноса аммиака в системе «газ–слой жидкого абсорбента–полимерная мембрана» при реализации мембранно-абсорбционного процесса. В работе экспериментально установлены закономерности влияния толщины жидкой фазы на фактор разделения для системы  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ , выполнена сравнительная оценка эффективности различных типов

абсорбентов, включая глубокие эвтектические системы на основе тиоцианата аммония ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ), а также предложена оригинальная конструкция полволоконного мембранно-абсорбционного модуля типа «волокно в волокне».

Полученные результаты дополняют существующие представления о распределении диффузионных сопротивлений в гибридных процессах и расширяют теоретическую базу для разработки мембранных контакторов, работающих в условиях селективной абсорбции.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о механизме массопереноса в гибридной системе «газ–слой жидкого абсорбента–полимерная мембрана» применительно к мембранно-абсорбционному выделению аммиака. В диссертации показано, что эффективность процесса определяется как индивидуальными свойствами мембраны и абсорбента, так и их совместным функционированием в рамках единой массообменной схемы, где существенную роль играют толщина жидкого слоя, вязкость абсорбента, режим продувки и конфигурация модуля. Полученные автором результаты расширяют теоретические основы МАГ.

Практическая значимость работы заключается в разработке и создании лабораторного образца мембранно-абсорбционного аппарата, продемонстрировавшего возможность снижения концентрации аммиака в рециркуляционном газе с 4,5 до 1,5 об.% при получении пермеата с содержанием до 97,5 об.%  $\text{NH}_3$ . Разработанная конструкция защищена патентом Российской Федерации, что подтверждает ее технологическую новизну и потенциал дальнейшего внедрения.

Результаты работы могут быть использованы при разработке гибридных мембранных процессов для разделения аммиак-содержащих газовых смесей, как в процессе Габера-Боша, так и в новых процессах, связанных с применением аммиака в качестве носителя водорода в низкоуглеродной водородной инфраструктуре.

### **Достоверность результатов и выводов**

Достоверность выводов и результатов обоснована корректным выбором методологии и применением современного аналитического инструментария (газовая хроматография, метод Дайнеса–Баррера, статистическая обработка), воспроизводимостью измерений и логикой сопоставления экспериментальных режимов. Отдельно положительно следует отметить, что автор рассматривает как «идеализированный» режим продувки мембранно-абсорбционных модулей инертным газом, так и более близкие к промышленным условиям схемы (продувка азотоводородной смесью), уделяя внимание не

только предельным концентрационным эффектам, но и динамике выхода на стационарное состояние, что важно для последующего проектирования и управления процессом.

## Содержание

По структуре диссертация включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложение; общий объем – 113 страниц, представлено 42 рисунка и 17 таблиц, список литературы включает 125 источников. Такая композиция в целом соответствует логике постановки и решения поставленной научно-технической задачи.

**Во введении** сформулированы цель и задачи исследования, определены объект и предмет работы, показаны научная новизна и практическая значимость, приведены сведения о публикациях и апробации результатов.

**В первой главе** выполнен обзор методов выделения аммиака и подходов к разделению аммиак-содержащих газовых смесей, систематизированы ограничения низкотемпературной конденсации и альтернативных методов, рассмотрены вопросы транспорта аммиака, особенностей межмолекулярных взаимодействий и требований к материалам. Обзор является необходимой базой для последующего обоснования выбора гибридной схемы МАГ и постановки экспериментальной программы.

**Во второй главе** представлено описание материалов, методик и экспериментальных подходов. Существенным является то, что автором представлены две аппаратные реализации МАГ: плоскокамерный радиальный модуль, позволяющий исследовать влияние параметров жидкого слоя и материалов, и волоконный модуль, ориентированный на масштабирование и практическую реализуемость. Данная глава формирует методическую основу для интерпретации результатов последующих глав, позволяет оценить корректность подготовки модельных смесей, аналитического обеспечения и сопоставимость режимов.

**В третьей главе** приведена экспериментальная оценка эффективности плоскокамерного мембранно-абсорбционного модуля. Важным достоинством главы является ориентация на выявление взаимосвязи между выбором мембраны/абсорбента и наблюдаемым эффектом разделения, а также демонстрация преимуществ МАГ-подхода по сравнению с традиционным мембранным газоразделением в сопоставимых координатах («доля отбора»). Автором показано, что при переходе от мембраны Лестосил к асимметричной газоразделительной мембране на основе поливинилтриметилсилана (ПВТМС) удастся устранить нежелательные эффекты уноса/потерь абсорбента.

Также в главе 3 рассмотрены и сопоставлены различные аммиак-селективные сорбирующие среды. Автором проведена экспериментальная оценка эффективности МАГ с коммерчески доступными ионными жидкостями [bmim][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>],

эвтектическими композициями, и показана следующая закономерность: увеличение растворимости аммиака в конкретной сорбирующей среде сопровождается ростом эффективности разделения; при этом эффективность возрастает в ряду  $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{bmim}][\text{MeSO}_3] < [\text{bmim}][\text{PF}_6] < [\text{bmim}][\text{BF}_4]$ . Приведенное ранжирование не является формальным перечислением: автор связывает его с физико-химической природой взаимодействий аммиака с указанными жидкостями (включая образование водородных связей с катионом имидазолия) и тем самым делает выводы главы содержательными и интерпретируемыми.

Особого внимания заслуживают результаты, касающиеся применения в качестве абсорбентов глубоких эвтектических растворителей на основе  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . В работе показано, что использование эвтектических систем  $\text{NH}_4\text{SCN}$ –мочевина и  $\text{NH}_4\text{SCN}$ –этиленгликоль позволяет существенно повысить селективность мембранно-абсорбционного процесса по аммиаку в сравнении с водными растворами ПЭГ-400 и рядом исследованных ионных жидкостей.

Важно, что автор не ограничивается сравнением «по конечной эффективности», а связывает наблюдаемые различия с физико-химической природой абсорбента. Показано, что тиоцианат-анион, обладающий высокой поляризуемостью и способностью к специфическим взаимодействиям, обеспечивает повышенную растворимость аммиака в жидкой фазе. В сочетании с катионом аммония это создает систему, в которой  $\text{NH}_3$  вовлекается в устойчивые ассоциированные структуры, что увеличивает его эффективную концентрацию в жидком слое и усиливает движущую силу переноса через мембрану.

**Четвертая глава** посвящена разработке и созданию модуля МАГ с полволоконной конфигурацией ячейки, реализующей принцип «волокно в волокне». С инженерной точки зрения данное решение представляется обоснованным, поскольку позволяет перейти от лабораторных экспериментов с плоскокамерным модулем к конструктивной схеме, потенциально пригодной для масштабирования, которая потенциально может обеспечить более управляемую геометрию жидкого слоя абсорбента и технологичность компоновки. Важным подтверждением прикладной новизны является наличие патентной защиты (патент РФ № 2810484), что согласуется с заявленной практической значимостью диссертации.

**В пятой главе** выполнена оценка эффективности разработанного полволоконного мембранно-абсорбционного модуля на модельной пятикомпонентной смеси, имитирующей состав рецикла процесса Габера–Боша. Автор последовательно сравнивает режимы продувки полости низкого давления: инертным газом (гелий) и смесью  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , что методически корректно, поскольку позволяет разнести «идеализированные» и

«промышленно-приближенные» условия. Показано, что предельная достижимая концентрация  $\text{NH}_3$  в пермеате МАГ-системы составляет 97,5 об.% при продувке  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , тогда как продувка гелием обеспечивает концентрирование до 96,1 об.%. Тем самым режим с технологически релевантной продувкой не только не ухудшает, но и в предельном случае улучшает чистоту продукта, одновременно влияя на примесный профиль пермеата.

Важно, что автор анализирует не только  $\text{NH}_3$ , но и поведение примесей в пермеате. Показано, что при увеличении расхода питающей смеси (в диапазоне 30,5–42,5  $\text{см}^3/\text{мин}$ ) концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  в пермеате изменяются соответственно от 10,5 до 1,63 об.% и от 3,51 до 0,62 об.%, причем эти значения ниже, чем при продувке гелием (разница достигает 0,84–1,83 об.% для  $\text{H}_2$  и 0,25–0,82 об.% для  $\text{N}_2$ ). Отдельно отмечено, что содержание  $\text{Ar}$  и  $\text{CH}_4$  в пермеате при продувке технологически релевантной азотоводородной смесью примерно на 60 % ниже во всем рассмотренном диапазоне расходов по сравнению с продувкой гелием, что важно с точки зрения качества получаемого пермеата и последующей утилизации/переработки выделяемого аммиака.

Существенным прикладным вкладом является рассмотрение динамики выхода на стационарное состояние в условиях продувки азотоводородной смесью. Автором показано, что время установления стационарного режима существенно зависит от расхода питающего потока и составляет от 4 до 5,25 часов; при этом шаг дискретизации по времени обусловлен продолжительностью газохроматографического анализа (15 минут), что корректно отражено в методике. Такая постановка вопроса повышает инженерную ценность результатов, поскольку для реальных контуров рециркуляции важна не только предельная чистота продукта, но и инерционность системы, режимные переходы и требования к автоматизации управления.

**Заключение** диссертации содержит выводы, логично вытекающие из представленного материала, и в целом подтверждает достижение цели и решение поставленных задач. Положения, выносимые на защиту, обеспечены экспериментальными данными по выбору пар «мембрана–абсорбент», по влиянию режимных и конструктивных факторов (включая толщину жидкого слоя и конфигурацию ячейки), а также демонстрацией работоспособности разработанного полволоконного модуля на многокомпонентной смеси, имитирующей поток рецикла процесса Габера–Боша.

При прочтении работы возникает ряд **вопросов и замечаний**:

1. В работе недостаточно подробно проанализировано влияние изменения давления на эффективность мембранно-абсорбционного процесса, хотя данный параметр

существенно влияет на растворимость аммиака, величину движущей силы, а также на контакт абсорбента с материалом мембраны.

2. При описании принципа мембранно-абсорбционного газоразделения возникает закономерное замечание – прямой контакт жидкого абсорбента и мембраны (особенно при приложении давления) может приводить к набуханию и изменению структуры полимерной матрицы мембраны, что в пределе может приводить к прямому гидродинамическому потоку абсорбента через мембрану. Например, в литературе по мембранно-абсорбционному улавливанию  $\text{CO}_2$  показано, что пленки из дизамещенных полиацетиленов (перспективные материалы для создания тонких барьерных слоев для предотвращения протекания абсорбентов) – сильно набухают в ряде абсорбентов на основе ионных жидкостей. Вследствие этого может сложиться такая ситуация, что в формулу 2.1 главы 2 необходимо будет ввести третий компонент в сопротивление массопереносу, а именно сопротивление слоя набухшего полимера мембраны, приведенной в контакт с абсорбентом. Из текста диссертации не ясно, исследовал ли автор длительное взаимодействие использованных материалов (ПВТМС, лестолил, полисульфон) с исследованными абсорбционными жидкостями для определения их набухания, и исследовалось ли возможное изменение пористой структуры мембран в этом случае?

3. Четвертая глава диссертации посвящена разработке и созданию модуля мембранно-абсорбционного газоразделения с половолоконной конфигурацией ячейки. В целом половолоконные мембраны обеспечивают более высокую удельную площадь поверхности массопереноса, вследствие чего более перспективны с точки зрения промышленной реализации. В этом плане в тексте диссертации в разделе «экспериментальная часть» было бы уместным привести таблицу с характеристиками использованных половолоконных мембран (диаметры – внешний и внутренний, пористость и средний размер пор ультрафильтрационной мембраны, толщина селективного слоя газоразделительной мембраны, и др.), а в четвертой главе было бы логичным указать, какая толщина слоя абсорбента между коаксиально расположенными волокнами была реализована экспериментально.

4. Было бы целесообразно представить более развернутый анализ влияния температуры на кинетику процесса и устойчивость характеристик абсорбента.

5. В тексте не приведена количественная оценка возможного снижения удельных энергозатрат по сравнению с традиционным конденсационным методом, что позволило бы более полно оценить технологические преимущества разработанного подхода. Навыки Автора по работе в моделирующей среде AspenPlus (например, рисунок

2.12) могли бы наглядно продемонстрировать эффективность разработанной системы в общей химико-технологической схеме.

6. Представляется полезным дополнительно обсудить перспективы промышленного масштабирования с точки зрения обеспечения равномерности распределения абсорбента в межволоконном пространстве.

7. В подписях к каждому рисунку для большей наглядности следовало бы указывать толщину слоя жидкого абсорбента, который был реализован в каждом эксперименте.

8. В целом по тексту работы можно отметить ряд ошибок, опечаток, и некорректных терминов (дисубституированные полиацетилены).

Отмеченные замечания и вопросы не носят принципиального характера, не снижают научной и практической значимости полученных результатов и в основном относятся к возможному расширению обсуждения прикладных аспектов и режимной интерпретации экспериментальных данных. В целом диссертационная работа отличается хорошим уровнем экспериментальной проработки, корректным выбором объектов исследования и последовательной логикой перехода от плоскокамерных исследований к волоконному аппаратурному решению, подтвержденному испытаниями на многокомпонентной модельной газовой смеси.

Заявленные положения, выносимые на защиту, в целом подтверждены данными диссертации, а сформулированные в заключении выводы отражают достижение цели и решение поставленных задач. Диссертационная работа выполнена на актуальную тему, содержит научную новизну, имеет практическую значимость, результаты отличаются достоверностью и воспроизводимостью.

Диссертационная работа Крючкова Сергея Сергеевича на тему «Физико-химические основы мембранно-абсорбционного газоразделения техногенных газов» полностью соответствует паспорту специальности 2.6.15. Мембраны и мембранная технология (п. 3. Разработка принципов функционирования мембран различного назначения (обратноосмотических, нано-, ультра-, микрофильтрационных, первапорационных, ионообменных, газоразделительных) при мембранном разделении компонентов жидких и газовых смесей, в том числе в мембранных контакторах и мембранном катализе; п. 4. Технологические схемы с применением мембранных процессов, их экономическое и экологическое обоснование; п. 5. Мембранные процессы очистки, извлечения (кондиционирования) жидких и газообразных энергоносителей из смесей их содержащих природного, биогенного и техногенного происхождения. Комбинированные и гибридные

процессы мембранной технологии (сочетание мембранных процессов с другими процессами химической технологии: абсорбцией, адсорбцией, ректификацией, дистилляцией).

Диссертация Крючкова С.С. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи применения мембранно-абсорбционного газоразделения для разделения аммиак-содержащих технологических смесей процесса Габера-Боша.

Выполненная Сергеем Сергеевичем Крючковым диссертационная работа удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, определенным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103ОД, а ее автор, Крючков Сергей Сергеевич, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.15. Мембраны и мембранная технология.

Баженов Степан Дмитриевич,  
кандидат химических наук  
заведующий лабораторией №13  
"Извлечение и утилизация диоксида углерода"  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук (ИНХС РАН)

08.04.2026

Подпись С.Д. Баженова заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН,  
д.х.н., доц. Ю.В. Кос



Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 29.  
Телефон: +7 (495) 955-48-93  
e-mail: sbazhenov@ips.ac.ru