

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

АТЛАСКИНОЙ Марии Евгеньевны

на тему: «**Физико-химические основы технологии мембранно - абсорбционного газоразделения (МАГ) для удаления диоксида углерода из метансодержащих газовых смесей**»,

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

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Атласкиной М.Е. посвящена комплексному решению проблемы очистки природного газа от диоксида углерода. В работе проведен синтез новых ионных жидкостей и определены их сорбционные свойства по отношению к CO_2 . Разработан новый мембранно-абсорбционный радиальный модуль, сочетающий в себе как мембранное газоразделение, так и химическую абсорбцию газов. Модуль апробирован на растворах метилдиэтанолamina с синтезированной ионной жидкостью и коммерчески доступными ионными жидкостями, на примере разделения двух бинарных газовых смесей.

Получены новые абсорбционные растворы на основе метилдиэтанолamina с различным соотношением синтезированных ионных жидкостей на основе четвертичных аммониевых катионов с анионами таурата и глицината. Экспериментальным путем определены сорбционные емкости этих растворов по отношению к индивидуальным газам и к компонентам в газовых смесях, а также выбран наиболее перспективный состав абсорбента для задач удаления диоксида углерода из метансодержащих газовых смесей. Предложено использование альтернативного мембранно-абсорбционного модуля на основе полуволоконных мембран. Проведена экспериментальная оценка эффективности применения новых абсорбентов в процессе мембранно-абсорбционного газоразделения.

Актуальность работы

Актуальность работы заключается в разработке метода очистки газовых смесей от кислых примесей, сочетающего абсорбцию газов жидкими системами с мембранным газоразделением. Поскольку в настоящее время природный газ все еще остается основным источником энергии, удаление примесей кислых газов из него и переход к энергоэффективным технологиям является актуальной задачей современной химической технологии. В настоящее время традиционной технологией удаления кислых газов из природного газа является химическая абсорбция растворами алканоламинов. Однако эта технология характеризуется высокими капитальными затратами и высокой

энергоёмкостью. Поэтому поиск новых энергоэффективных решений очистки природного газа является, несомненно, важной задачей.

В ходе работы был получен большой массив экспериментальных данных о сорбционных свойствах синтезированных ионных жидкостей. Приготовлены абсорбенты на основе алконоламина, воды и ионных жидкостей в различных соотношениях. Проведена оценка влияния концентрации ионных жидкостей на сорбционные свойства растворов. Экспериментально определены сорбционные емкости этих растворов по отношению к компонентам газовых смесей. Эти данные важны для общего понимания процесса поглощения кислых газов в подобных растворах, поскольку традиционные методы очистки подразумевают пропускание природного газа, содержащего примеси сероводорода и диоксида углерода, через поглощающий раствор. В связи с этим, необходимо понимать, как изменяются сорбционные свойства раствора при изменении концентрации компонентов абсорбционного раствора. Разработан радиальный мембранно-абсорбционный газоразделительный модуль на плоской мембране. Проведена апробация предложенного метода газоразделения. Экспериментально оценена эффективность применения полученных абсорбентов в процессе мембранно-абсорбционного газоразделения при использовании МАГ модуля на полуволоконных мембранах.

Таким образом, диссертационная работа Атласкиной Марии Евгеньевны, которая посвящена разработке и изучению технологии удаления диоксида углерода из метансодержащих газовых смесей, является актуальной.

Научная новизна

Научная новизна представленной работы заключается в комплексном подходе к решению проблемы удаления диоксида углерода из метансодержащих газовых смесей.

Автор создает новые абсорбенты, на основе алканоламина, с ионными жидкостями, в качестве дополнительного компонента, повышающего химическую абсорбцию диоксида углерода. С другой стороны, автор предлагает оптимизацию газоразделительных процессов, путем использования нового гибридного метода – мембранно-абсорбционное газоразделение, которое позволяет проводить процесс в объеме одного массообменного аппарата без подведения или удаления тепла, что может значительно снизить энергозатраты на процесс газоразделения.

Одной из важных частей работы является экспериментальная оценка эффективности применения новых абсорбентов в процессе мембранно-абсорбционного газоразделения на примере разделения восьмикомпонентной газовой смеси, которая приближена по своему составу к реальному природному газу.

Практическая значимость работы

Практическая значимость обоснована оптимизацией процесса подготовки природного газа, как с точки зрения создания новых абсорбентов, так и с точки зрения разработки нового метода газоразделения. Новый гибридный метод – мембранно-абсорбционное газоразделение, в сочетании с новыми абсорбентами диоксида углерода может быть рассмотрен как альтернатива энергоемким и габаритным традиционным методам газоразделения. Кроме того, предлагаемый метод характеризуется возможностью оптимизации под различные задачи газоразделения путем варьирования состава абсорбента и условий проведения процесса.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность данных и полученных результатов обоснована применением современного аналитического оборудования, проверенных экспериментальных методов, высоким уровнем рецензирования статей в журналах, в которых опубликованы основные результаты исследования. Все эксперименты описаны подробно, полученные выводы научно обоснованы и не противоречат друг другу.

Содержание

Представленная на рассмотрение диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованной литературы. Основная часть работы изложена на 116 страницах машинописного текста, включая 53 рисунка и 21 таблицу. Список литературы состоит из 150 наименований цитируемых источников.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, их научная новизна, теоретическая и практическая значимость; описываются методы и методология исследования. Сформулированы положения, выносимые на защиту, обосновывается достоверность полученных результатов, описывается их апробация. Также описан личный вклад автора в диссертационную работу.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных по методам очистки природного газа от кислых газов. Рассмотрены адсорбенты, абсорбенты и мембранные методы газоразделения, проанализированы сорбционные свойства известных ионных жидкостей, которые используются в качестве альтернативы традиционным сорбентам диоксида углерода.

Во **второй главе** представлено подробное описание экспериментальных установок и методик: методики синтеза ионных жидкостей и спектроскопические методы их исследования, методы определения сорбционных свойств синтезированных ионных жидкостей. Подробно описана применяемая установка для определения сорбционной

емкости растворов к компонентам газовой смеси. Приведены конфигурации мембранно-абсорбционных модулей и установок для оценки их эффективности, подробно описаны методики проведения экспериментов.

В третьей главе представлены результаты синтеза трех ионных жидкостей с анионами [doc] и [Inda], обсуждены результаты экспериментов по определению их сорбционных свойств. Для дальнейших экспериментов была выбрана одна ионная жидкость, обладающая более высокими сорбционными показателями по отношению к диоксиду углерода. Затем, был экспериментально определен наиболее перспективный раствор алканоламина для задач поглощения диоксида углерода.

Далее, в работе детально изучена методика мембранно-абсорбционного газоразделения (МАГ) с использованием радиального модуля, на примере растворов метилдиэтанолamina, содержащих 1 синтезированную и 3 коммерческие ионные жидкости. Проведено сравнение полученных результатов. Эксперимент проводили при разделении двух бинарных газовых смесей, содержащих как диоксид углерода, так и сероводород.

Приведены результаты синтеза трех новых ионных жидкостей на основе четвертичного аммониевого катиона с различными анионами. Определены их сорбционные свойства методом обращенной газовой хроматографии, и выбраны две из них как наиболее перспективные в задачах поглощения CO₂. Затем были приготовлены абсорбционные растворы на основе метилдиэтанолamina и синтезированных ионных жидкостей в различном соотношении. Сорбционные свойства растворов оценивали методом гравиметрии. По результатам эксперимента были выбраны два раствора, содержащие по 20 мас.% ионных жидкостей как наиболее перспективные абсорбенты CO₂. Затем, была проведена экспериментальная оценка их сорбционной емкости по отношению к компонентам газовых смесей.

В работе был предложен новый мембранно-абсорбционный модуль на основе полуволоконных мембран. Была выполнена экспериментальная оценка эффективности применения нового абсорбента в процессе мембранно-абсорбционного газоразделения на примере разделения двух газовых смесей. В качестве абсорбента использовался водный раствор МДЭА с 20 мас.% синтезированной ионной жидкости с анионом глицината ([BHEDMA][Gly]), а водный раствор МДЭА без ионной жидкости использовался для сравнения. По результатам разделения трехкомпонентной газовой смеси, при использовании водного раствора МДЭА, выявлено снижение концентрации диоксида углерода в потоке ретентата 5.35 до 1.08 мол. %. А в случае добавления в абсорбционный раствор [BHEDMA][Gly] концентрация диоксида углерода в потоке ретентата снизилась до 0.04 мол.%, что в 134 раза ниже его начальной концентрации в смеси.

Затем был проведен аналогичный эксперимент на примере разделения

восьмикомпонентной газовой смеси, приближенной по составу к природному газу. Удалось достичь снижения концентрации диоксида углерода в потоке ретентата с 5.40 до 0.24 мол.% при использовании водного раствора метилдиэаноламина. Добавление в абсорбционный раствор [BHEDMA][Gly] позволило снизить концентрацию этого компонента до 0.07 мол.%, что в 77 раз ниже его начальной концентрации в смеси. Автор также акцентирует внимание на том, что эта технология также эффективна в случае удаления сероводорода. Так, при использовании водного раствора МДЭА концентрация сероводорода в потоке ретентата снижается с 1.39 до 0.75 мол.%, а при использовании раствора с ионной жидкостью его концентрация снизилась до 0.23 мол.%.

В заключении диссертационной работы автор подводит итоги проделанной работы.

Работа прошла необходимую апробацию. Результаты работы были представлены на 6 всероссийских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в высокорейтинговых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus (Environments – MDPI, Separation and Purification Technology, Membranes). Ряд исследований проведен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (FSSM-2021-0014 и FSSM-2022-0005), грантов Российского научного фонда (№ 22-79-10222 и № 23-79-10288) и гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-38-90207). Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

В целом, работа написана логично, материал изложен последовательно и доступно. Однако, при прочтении диссертации возникает ряд вопросов и замечаний:

1. В работе имеется незначительное число опечаток, грамматических и стилистических ошибок («по сравнению с другими аминами обладает характеризуется меньшей теплотой реакции с» стр. 5, «по составу к природному газу восьмикомпонентной газовых смесей.» стр. 7, «экспериментальной работе по оценке их эффективности. , а также...» стр. 8, «энергии. в отличие» стр. 10 , «создание ассиметриченных мембран», «В работе [48] представлен метод комбинации газоразделительных мембран с движущимися жидкими носителями который (мембранный контактор)» стр. 22 , «в качестве абсорбента использовался раствора МЭА с K_2CO_3 » стр. 23, «Подбора абсорбента – особенно важная задача» стр. 23, «Определены их асборбционные свойства по отношению к CO_2 .» стр. 103 и др.).
2. Почему пункты 1 и 3 «Задачи работы» связаны только с CO_2 (не упомянут H_2S)?
3. Не совсем верно утверждение «Прорывом в промышленном применении мембран является создание ассиметриченных мембран. Они состоят из плотного

поверхностного слоя толщиной от 0.1 до 5 мкм, нанесенного на пористую подложку толщиной от 50 до 150 мкм.» Как правило, асимметричная мембрана состоит из одного материала и готовится не путем нанесения на подложку, а путем формирования асимметричной структуры, например, методом инверсии фаз.

4. Почему сорбционные свойства ионных жидкостей определены разными методами? Так [HPyr][Doc], [EMPyrr][Doc] и [P₆₆₆₁₄][Inda] исследовались манометрическим методом, а [BHEDMA][Tau], [BHEDMA][Ac] и [BHEDMA][Gly] - методом обращенной газовой хроматографии?

5. В разделе 2.9 «Оценка эффективности мембранно-абсорбционного метода газоразделения на примере полволоконного модуля» не приведены размеры полволоконного модуля. Каковы его геометрические размеры и есть ли возможность масштабирования, для внедрения на реальные производства?

6. В том же разделе автор пишет, что «в качестве кожуха мембранного модуля было использовано оргстекло из полиметилметакрилата, чтобы иметь возможность визуально контролировать процесс». Не совсем понятно, что имеет в виду автор. Какие параметры процесса могут контролироваться визуально?

7. В том же разделе не указано как реализуется поддержание температуры процесса мембранно-абсорбционного газоразделения.

8. Чем обоснован выбор диапазона доли отбора в мембранно-абсорбционном газоразделении от 0.001 до 0.07?

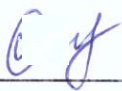
9. Применение МАГ модуля в конфигурации волокно в волокне представляется перспективным направлением в оптимизации газоразделительных процессов. Каким образом планируется производство таких модулей для реального газоперерабатывающего сектора и каковы критические проблемы масштабирования могут возникнуть при производстве?

Высказанные замечания носят частный характер, не снижают значимости полученных результатов и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку работы. Представленная Атласкиной М.Е. диссертационная работа является актуальной, законченной по характеру исследований в рамках поставленных задач и выполненной на высоком уровне. Достоверность полученных результатов обоснована применением современного аналитического оборудования, проверенных и сертифицированных методик экспериментов. Все эксперименты описаны подробно, полученные выводы научно обоснованы и не противоречат друг другу.

Диссертационная работа Атласкиной Марии Евгеньевны на тему «Физико-химические основы технологии мембранно - абсорбционного газоразделения (МАГ) для удаления диоксида углерода из метансодержащих газовых смесей» по объему,

актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости 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 заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.15 Мембраны и мембранная технология.

Работа полностью соответствует паспорту специальности 2.6.15 Мембраны и мембранные технологии (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); п.7 - Методы расчета и оптимизация режимов работы мембранных аппаратов и систем с целью улучшения конструкции аппаратов и повышения эффективности их работы. Изучение особенностей мембранных систем, таких как концентрационная поляризация, и методов борьбы с этим явлением.).



 «22» ноября 2023 г.

Анастасия Владимировна Пенькова,

доктор химических наук,
профессор кафедры аналитической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

198504, г. Санкт Петербург, Петергоф, Университетский пр., д.26

a.penkova@spbu.ru

Личную подпись

заверяю
И.О. начальника отдела кадров №3
И.И. Константинова 



82.11.2023

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.htm>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей