

*На правах рукописи*



**Руденко Александр Валентинович**

**Физико-химические аспекты конверсии метанола на силикагелевых адсорбентах в  
установках очистки природного газа**

1.5.15 – Экология (химические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Краснодар  
2022

Работа выполнена в **ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»**

**Научный руководитель:**

**Темердашев Зауаль Ахлоевич**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Ясьян Юрий Павлович,**  
доктор технических наук, профессор,  
**ФГБОУ ВО «Кубанский государственный  
технологический университет»**, институт нефти  
и газа, энергетики, зав. кафедрой технологии нефти  
и газа

**Максимов Николай Михайлович,**  
кандидат химических наук, доцент,  
**ФГБОУ ВО «Самарский государственный  
технический университет»**, кафедра химической  
технологии переработки нефти и газа, доцент

**Ведущая организация:**

**ФГБОУ ВО «Уфимский государственный  
нефтяной технический университет»**, г. Уфа

Защита диссертации состоится 24 ноября 2022 г. в 16–00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Минобрнауки РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Киселева  
Наталия Владимировна

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** К качеству природного горючего газа (ГПГ), транспортируемому по морским участкам магистральных газотранспортных трубопроводов, таких, как «Голубой поток», «Северный поток» и «Турецкий поток», предъявляются высокие требования, исключающие конденсацию жидких и твердых веществ. Максимальное удаление паров воды и жидких углеводородов (ЖУВ) из транспортируемого газа достигается на установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) адсорбционного типа с использованием силикагелевых адсорбентов. На УПГТ адсорбционного типа регенерация адсорбентов осуществляется десорбцией при температурах 280–290 °С, в условиях которых протекают химические реакции между адсорбированными компонентами с образованием веществ, отсутствующих в поступающем на УПГТ природном горючем газе – диметиловый эфир (ДМЭ), диметилсульфид (ДМС), тетра-, пента- и гексаметилбензолы. Протекающие на этапе регенерации адсорбентов УПГТ процессы приводят к снижению концентрации метанола в жидких отходах (технологической воде) и нивелируют содержание сероводорода во вредных выбросах, отходах и продукции – газовом конденсате стабильном.

Сопровождающие работу УПГТ химические реакции, ведущие к сокращению вредных отходов и вредных выбросов в атмосферу, не в полной мере изучены и описаны в научной литературе. С другой стороны, они представляют теоретический и практический интерес как процессы, обеспечивающие минимизацию антропогенного воздействия на живую природу. Оптимизация их протекания может быть использована для повышения экологической безопасности технологических процессов, повышения качества продукции и сокращения промышленных отходов при эксплуатации УПГТ адсорбционного типа. В связи с этим изучение механизмов взаимодействия веществ в УПГТ и условий, определяющих направление и скорость химических реакций, является актуальной задачей и позволит оптимизировать технологические режимы работы УПГТ для реализации максимальной эффективности химических процессов.

Диссертационное исследование выполнялось с использованием приборного парка ЦКП «Эколого-аналитический центр» ФГБОУ ВО «КубГУ».

**Цель диссертационного исследования** – изучение физико-химических процессов, протекающих между компонентами природного газа при регенерации адсорбентов, влияющих на скорость и выход продуктов конверсии метанола на силикагелевых адсорбентах в установках очистки природного газа, а также снижающих содержание метанола в жидких отходах производства.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

– установление компонентного состава газового конденсата и технологической (подтоварной) воды на входе и выходе из УПГТ;

- анализ протекающих в адсорберах процессов, влияющих на скорость и выход продуктов реакций;
- оценка влияния состава адсорбентов и физических факторов (температуры, скорости потока) на скорость и полноту химических реакций на УПГТ;
- изучение зависимости концентрации метанола в жидких отходах от условий регенерации адсорбентов;
- минимизация выхода метанола в жидких отходах на установке подготовки газа к транспорту.

**Научная новизна.** В диссертационном исследовании изучены физико-химические процессы, влияющие на содержание метанола в жидких отходах производства, протекающие в условиях регенерации адсорбентов УПГТ.

Установлены основные параметры, влияющие на эффективность конверсии метанола в ДМЭ и каталитические свойства силикагелевых адсорбентов в реакциях дегидратации метанола, метилирования сероводорода и ароматических углеводородов по результатам экспериментальных исследований и моделирования условий регенерации УПГТ.

**Практическая значимость.** Разработаны рекомендации по регенерации адсорбентов на УПГТ, позволяющие минимизировать содержание метанола в жидких отходах производства. Полученные автором результаты исследований по оптимизации работы промышленной установки подготовки газа к транспорту по морским участкам газопроводов привели к снижению концентрации метанола в жидких отходах на 47.6 % в режиме эксплуатации, допустимом технологическим регламентом установки.

**Положения, выносимые на защиту:**

- сравнительный анализ компонентов поступающего на УПГТ исходного газа и продуктов, образующихся в процессе работы установки;
- результаты исследований по распределению компонентов природного газа в адсорберах УПГТ, теоретическое обоснование и экспериментальные данные;
- обоснование причин и условий протекания химических реакций в адсорберах УПГТ в режиме регенерации адсорбентов;
- результаты исследований конверсии метанола в ДМЭ и установление факторов, влияющих на эффективность регенерации применяемых на УПГТ адсорбционного типа силикагелевых адсорбентов;
- результаты исследований по оптимизации регенерации адсорбентов, регулированию содержания метанола в жидких отходах УПГТ.

**Достоверность результатов,** научных положений и выводов, содержащихся работе, подтверждается интерпретацией литературных и экспериментальных данных по теме исследования, репрезентативностью выборки анализируемого материала, использованием

современных методов исследования – хроматографии, термического анализа, рентгенографии и др., согласованностью теоретически ожидаемых и экспериментально полученных результатов, их воспроизводимостью и непротиворечивостью известным данным из литературных источников.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы обсуждены на: 2-й Всероссийской конференции «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения» (г. Саратов, 2020), VIII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2020), V Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону; г. Таганрог, 2020), IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (г. Краснодар, 2020), VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 2021).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 статей, 6 тезисов докладов на научных конференциях, 1 изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц и 36 рисунков, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждений полученных результатов, общих выводов и списка цитируемой литературы из 186 наименований.

**Личный вклад автора** в выполнении научной работы состоял в планировании и проведении экспериментальных и теоретических исследований, обработке и интерпретации результатов, подготовке публикаций и докладов, практической апробации результатов, формулировке защищаемых положений и выводов. Формулировка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных и теоретических данных, систематизация результатов исследования и оформление публикаций выполнены совместно с научным руководителем.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Объекты исследования.** Объектами исследования были газ природный, подаваемый на УПГТ для подготовки к транспортировке по морским участкам газопроводов; газ природный, подготовленный для транспортировки по морским участкам газопроводов; конденсат газовый стабильный (КГС); водо-метанольная смесь (подтоварная вода, технологическая вода), образующаяся в результате адсорбционной экстракции паров воды и метанола из природного газа в процессе подготовки к транспортировке на УПГТ;

промышленные образцы адсорбентов различных марок: адсорбент силикагелевый микропористый АСМ из различных партий (ООО «Салаватский катализаторный завод»), адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ–ВС (ООО «Салаватский катализаторный завод»), адсорбент силикагелевый водостойкий BASF KC–Trockenperlen WS (BASF Catalysts Germany GmbH), адсорбент силикагелевый BASF KC–Trockenperlen H (BASF Catalysts Germany GmbH); адсорбент на основе оксида алюминия НИАП–АОС (ООО «Верхневолжский катализаторный завод «РЕАЛ СОРБ»); отработанные промышленные образцы силикагелей марки АСМ (ООО «Салаватский катализаторный завод»).

**Научное оборудование.** Исследования выполняли с использованием приборного парка ЦКП «Эколого-аналитический центр» – аппаратно-программного комплекса на базе хроматографа «Хроматэк–Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором и детекторами по теплопроводности; газового хроматографа «Кристалл–2000 М» с пламенно-ионизационным детектором; газового хроматографа «Кристаллюкс–4000М» с пламенно-фотометрическим детектором; газового хроматографа SHIMADZU GC–2010 с масс-селективным детектором GCMS–QP 2010 Plus; рентгенофлуоресцентного спектрометра SHIMADZU EDX–800HS; рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD–7000. Интерпретацию масс-спектров проводили с использованием библиотек масс-спектров «NIST–17».

**Во введении** обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и положения, выносимые на защиту.

**В обзоре литературы** анализируются литературные и нормативные данные по способам подготовки природного газа к транспорту, их преимущества и недостатки. Отдельно в обзоре рассмотрены условия регенерации адсорбентов на установках подготовки газа к транспорту. Приводятся данные о присутствии метанола в природном газе в результате использования в качестве ингибитора на газодобывающих предприятиях России в условиях низких температур, об образовании промышленных отходов, содержащих метанол, и способах утилизации. Проведен анализ условий, способствующих протеканию конверсии экологически опасного метанола в ДМЭ и побочные продукты процесса, а также обсуждены кислотно-основные катализаторы указанной реакции. Рассмотрены механизмы химических реакций с участием метанола в присутствии алюмосиликатных катализаторов методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса и высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии. Отмечена необходимость утилизации образующегося при работе установок газа к транспорту жидкого метанольного отхода на стационарной установке термического обезвреживания.

**В экспериментальной части** описаны объекты исследования, реактивы и материалы, основное и вспомогательное научное оборудование, методы и методики анализа.

В главе **«Обсуждение результатов»** приводятся полученные данные по компонентному составу природного газа, поступившего и подготовленного на УПГТ и УПГТ-2 в 2021 г., а также на выходе из адсорбера «D» УПГТ при различном времени адсорбции в сравнении с исходным газом (исследования 2018 г.). Показано распределение адсорбированных компонентов природного газа в адсорбере УПГТ. Проведен анализ компонентов газового конденсата стабильного и технологической (подтоварной) воды. Обобщены протекающие на УПГТ химические процессы, изучены структуры применяемых силикагелевых адсорбентов. Проведено сравнение силикатных модулей адсорбентов для УПГТ и катализаторов, используемых в промышленности, а также моделирование каталитического процесса конверсии метанола в ДМЭ с использованием применяемых в УПГТ адсорбентов. Приводятся результаты исследований каталитической активности модифицированных силикагелевых адсорбентов различных марок, применяемых при очистке природного газа на УПГТ, оценено влияние фазового состава, содержания оксида алюминия, скорости потока реакционной смеси и температуры на каталитический процесс. Изучено влияние на каталитический процесс содержания оксида алюминия, скорости потока реакционной смеси и температуры. Установлены закономерности влияния параметров технологического процесса на полноту протекания конверсии метанола. Обсуждена возможность применения полученных закономерностей для снижения метанола в технологической (подтоварной) воде на промышленной УПГТ.

### **Установление компонентного состава природного газа на входе и выходе из адсорбера УПГТ**

Анализ компонентного состава исходного природного газа 2021 г., подготовленного на выход к транспортировке газа из УПГТ показал, что в исходном газе и газе на выходе отсутствуют меркаптаны, ДМС и ДМЭ. При подготовке исходного, поступающего на УПГТ природного газа, происходит практически полное удаление бензола, толуола, изомеров нонана и декана.

Провели эксперимент по установлению состава природного газа на выходе из адсорбера при различном времени адсорбции (до 700 мин) в сравнении с исходным газом для установления порядка расположения адсорбированных компонентов газа в адсорбере «D» УПГТ. Поток газа через адсорбер выдерживали в пределах проектных значений 120–140 тыс. м<sup>3</sup>/ч, температура адсорбента 22–26 °С, давление 6.2 МПа. Содержание компонентов поступающего в адсорбер исходного газа во время эксперимента и полученные результаты приведены в таблице 1.

Рассматривая возрастание концентраций веществ до максимальных значений во времени, можно составить представление о последовательном расположении компонентов в адсорбционной колонне. Из таблицы 1 следует, что на 280 минуте время происходит окончание адсорбции в обычном режиме, далее в газе появляются, и повышаются концентрации ароматических углеводородов, бензола и толуола, ДМС и ДМЭ и сероводорода. Концентрации углеводородов  $C_{6+высш.}$ , а также сероводорода практически выравниваются и близки с их содержанием в поступающем в адсорбер исходном газе. Удерживаемые адсорбентами в меньшей степени вещества по сравнению с более тяжелыми углеводородами и полярными компонентами (бутаны, пентаны, ДМЭ и др.) имеют два максимума в течение эксперимента. Это, по-видимому, связано с цикличностью работы других адсорберов, когда газ регенерации проходит через аппарат воздушного охлаждения, а затем для очистки направляется на вход работающего адсорбера.

Такое последовательное расположение компонентов в адсорберах может быть объяснено тем, что компоненты газовой смеси поглощаются адсорбентом избирательно с различной интенсивностью. Эффективность поглощения того или иного вещества зависит от степени взаимодействия сорбционно-активных центров адсорбента (силанольных групп) и компонентов подвижной фазы. При этом на силикагеле постоянно происходят не только процессы адсорбции и десорбции, но и процессы вытеснения менее активных соединений веществами, которые обладают бóльшим сродством к адсорбенту.

Различная сорбционная активность компонентов природного газа приводила к тому, что при его пропускании через адсорбер первой в адсорбере накапливалась имеющая более высокую элюирующую силу вода, за ней метанол, далее сероводород и меркаптаны, арены и т.д. (рисунок 1). При этом, по мере накопления, вода вытесняет метанол, в свою очередь, метанол замещает серосодержащие соединения и ароматические углеводороды, которые продвигаются дальше в слое адсорбента и вытесняют предельные углеводороды.

Таблица 1 – Состав природного газа на выходе из адсорбера «D» УПГТ при различном времени адсорбции в сравнении с исходным газом (исследования 2018 года), % молярн.

Время адсорбции, мин	Исходный газ	70	140	210	280	350	420	490	560	630	700
Метан	96.39	96.39	96.43	96.44	96.41	96.34	96.43	96.44	96.45	96.39	96.35
Гелий	0.0126	0.0124	0.0129	0.0126	0.0123	0.0124	0.0123	0.0124	0.0124	0.0124	0.0124
Водород	0.0015	0.0013	0.0014	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012	0.0013	0.0013	0.0012	0.0012
Кислород	0.0014	0.0014	0.0016	0.0014	0.0016	0.0015	0,0014	0.0016	0.0013	0.0015	0.0014
Диоксид углерода	0.142	0.142	0.141	0.139	0.137	0.140	0.138	0.139	0.138	0.136	0.139
Азот	0.77	0.78	0.78	0.78	0.78	0.77	0.77	0.77	0.78	0.78	0.78
Этан	1.90	1.89	1.87	1.86	1.89	1.86	1.87	1.86	1.85	1.87	1.88
Пропан	0.56	0.57	0.55	0.54	0.53	0.59	0.55	0.56	0.54	0.57	0.56
и-Бутан	0.092	0.089	0.084	0.085	0.087	0.115	0.089	0.082	0.084	0.089	0.111
н-Бутан	0.089	0.086	0.081	0.084	0.087	0.112	0.086	0.08	0.083	0.091	0.111
нео-Пентан	0,0013	0,0013	0,0012	0,0013	0,0014	0,0015	0,0013	0,0012	0,0013	0,0015	0,0016
и-Пентан	0.0168	0.0171	0.0173	0.0192	0.0208	0.0176	0.0165	0.0164	0.0192	0.0216	0.018
н-Пентан	0.0117	0.0123	0.0128	0.0143	0.0151	0.0121	0.0119	0.012	0.0144	0.0152	0.0119
Бензол	отс.	отс.	отс.	отс.	0.00030	0.00098	0.0014	0.0014	0.0014	0.0013	0.0012
Толуол	отс.	отс.	отс.	отс.	0.00003	0.00008	0.0001	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Гексаны	0.0062	0.0054	0.0123	0.0118	0.011	0.0096	0.0116	0.0115	0.0101	0.0089	0.0087
Гептаны	0.0035	0.0012	0.0054	0.009	0.0102	0.0105	0.0102	0.0097	0.0091	0.0084	0.008
Октаны	0.0013	отс.	отс.	0.0016	0.0034	0.0040	0.004	0.0039	0.0039	0.0039	0.0037
$\Sigma C_{6+}$	0.0066	0.0066	0.0177	0.0224	0.0241	0.02516	0.0273	0.0267	0.0247	0.0227	0.0218
H <sub>2</sub> S	0.097	0.031	0.036	0.072	0.095	0.130	0.430	0.785	1.206	1.900	1.990
Меркаптаны	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
ДМС	отс.	отс.	отс.	отс.	0.678	1.047	1.403	1.440	1.550	3.934	3.527
ДМЭ	отс.	отс.	отс.	отс.	1.75	2.70	3.70	4.00	3.69	10.15	9.10

При измерении молярной доли изомеры гексана, гептана и октана определяются суммарно в виде C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> (ГОСТ 31371.7–2008)



Рисунок 1 – Схематическое расположение адсорбированных компонентов природного газа в адсорбере УПГТ

### **Компонентный состав газового конденсата на выходе из УПГТ**

Для установления компонентного состава продуктов, образующихся при регенерации, отбирали пробу нестабильного газового конденсата, который находится под давлением 6.1–6.3 МПа. Далее пробу разгазировали, газ дегазации собирали в одном объеме и анализировали на хроматографе. На хроматограмме газа дегазации нестабильного газового конденсата регистрируются пики ДМЭ, метилмеркаптана, этилмеркаптана и ДМС, которые не содержатся в поступающем на УПГТ природном газе.

Анализ компонентов газового конденсата стабильного (после дегазации и стабилизации) проводили методом хроматомасс-спектрометрии, а относительное количественное определение идентифицированных компонентов в газовом конденсате – методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (рисунок 2).

Компонентный состав газового конденсата может варьироваться в зависимости от нескольких факторов: состав природного газа, поступающего в адсорбер, продолжительность цикла, состояние адсорбентов, температура и время стабилизации газового конденсата. Предпосылки формирования компонентного состава газового конденсата на качественном и количественном уровне возникают уже на стадии адсорбции компонентов природного газа, при этом происходит избирательное концентрирование веществ с учетом селективности силикагелевых адсорбентов. Этим объясняется непропорциональное содержание аренов и цикланов в природном газе и газовом конденсате, образованном из него. Вещества с более высокой активностью вытесняют другие

компоненты. Компоненты газа на силикагелевых адсорбентах располагаются в соответствии с расположением веществ в ряду Снайдера в зависимости относительных значений их элюирующей силы, а содержание компонентов в конденсате прямо пропорционально значению их элюирующей силы и количественному содержанию в природном газе.

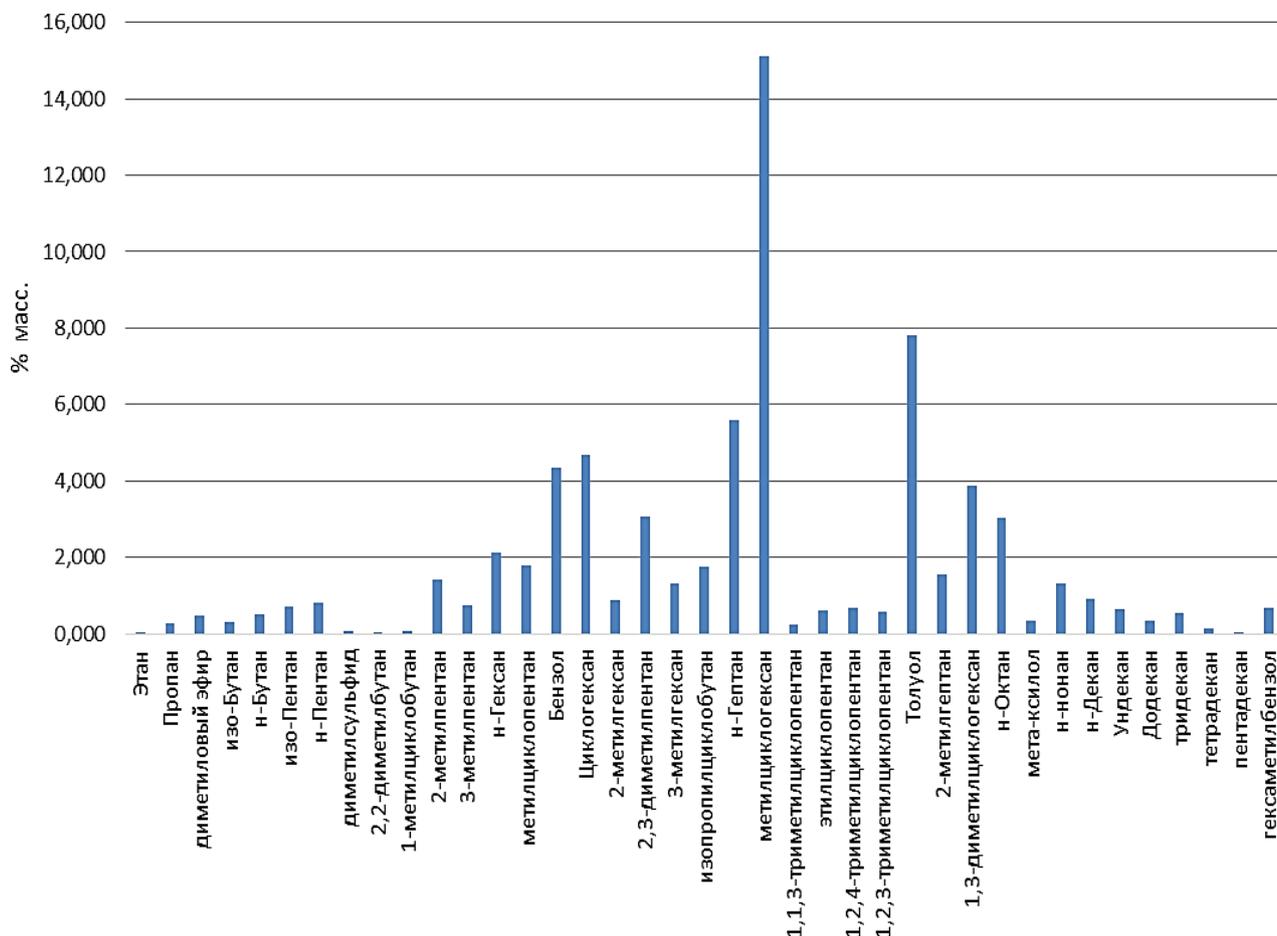


Рисунок 2 – Диаграмма содержания идентифицированных компонентов газового конденсата

По данным хроматографического анализа установили, что в составе газового конденсата отсутствует сероводород, но присутствуют метантиол ( $1.03 \text{ мг/м}^3$ ) и этантиол ( $24.5 \text{ мг/м}^3$ ), а также ДМС ( $865 \text{ мг/м}^3$ ). В газе дегазации подтоварной воды и самой воде определили сероводород и ДМС, что можно объяснить их растворимостью в этих средах. При конденсировании жидких продуктов из газа регенерации в аппарате воздушного охлаждения вода и жидкие углеводороды находятся в контакте, при этом происходит экстракция метанола и остатков сероводорода преимущественно в водную фракцию.

Данные хроматограмм свидетельствуют, что адсорбированный на силикагеле в процессе регенерации сероводород превращается в другие серосодержащие соединения, которые отсутствуют в исходном газе, поступающем на УПГТ – метантиол, этантиол, ДМС. Остатки не превратившегося в ДМС и меркаптаны сероводорода после конденсации жидких

продуктов вместе с газом на выходе из аппарата воздушного охлаждения поступают снова для очистки в адсорбер, также некоторая его часть остается в растворенном виде в подтоварной (технологической воде) воде.

### **Компонентный состав технологической подтоварной воды**

Методом ГХ–ПИД установили присутствие метанола, ДМЭ и следов диспергированных углеводородов в составе технологической (подтоварной) воды. Также методом ГХ–ПФД установили, что в составе воды присутствуют серосодержащие вещества – сероводород, ДМС, метил- и этилмеркаптаны.

В технологической воде, образованной на УПГТ и УПГТ–2, где поддерживаются одинаковые условия существования технологической воды, концентрация ДМЭ находится в диапазоне 1.1–2.0 % масс. Сравнительный анализ содержания метанола в утилизируемых в закрытом цикле неуглеводородных фазах сконденсированных жидкостей показал, что в работающей по противоточной схеме регенерации жидкости из УПГТ содержание метанола может достигать  $70 \pm 5$  % об. В образующейся аналогичной жидкости на УПГТ–2, которая работает по прямоточной технологии регенерации, содержание метанола не превышало  $27 \pm 5$  % об. Значительная разница концентраций метанола в технологической (подтоварной) воде объясняется тем, что в процессе регенерации адсорбентов протекает термокаталитическая реакция, при которой метанол расходуется в результате межмолекулярной дегидратации с образованием ДМЭ. При этом условия протекания регенерации адсорбентов на УПГТ с разными технологиями неодинаковые, что приводит к различной интенсивности образования ДМЭ из метанола.

Значимость различного содержания метанола в образующейся на УПГТ и УПГТ–2 технологической воде объясняется тем, что при регенерации по прямоточной технологии пары метанола проходят через слой силикагеля с адсорбированной водой, имеющей бóльшую элюирующую силу, чем метанол, и контакт с активными центрами обладающего каталитическими свойствами адсорбента для метанола ограничен, что затрудняет его превращение в ДМЭ.

Расположенные ниже области адсорбции метанола и обладающие меньшей элюирующей силой вещества при прямоточной схеме регенерации взаимодействуют слабее с адсорбентом, поэтому с большей скоростью десорбируются с повышением температуры и удаляются из адсорбера раньше метанола и воды. Анализ полученных данных позволяет заключить, что конверсия метанола в ДМЭ протекает с большей интенсивностью и его концентрация в технологической воде меньше, чем на УПГТ с противоточной схемой регенерации.

## Фазовый и элементный анализ применяемых на УПГТ силикагелевых адсорбентов

Анализ литературных и экспериментальных данных показывает, что конверсия метанола в ДМЭ осуществляется за счет окисных центров  $Al_2O_3$ , активность которых обусловлена наличием поверхностных связанных с алюминием гидроксильных групп. Рентгенофазовым анализом установили фазовый состав адсорбентов, расшифровка дифрактограмм проводили по данным международного центра дифракционных данных ICDD. Пики на дифрактограммах адсорбентов защитного слоя НИАП–АОС и АСМ–ВС соответствовали кристаллическому бемиту. Адсорбенты марок АСМ, BASF КС–Trockenperlen Н и BASF КС–Trockenperlen WS являлись рентгеноаморфными (рисунок 3).

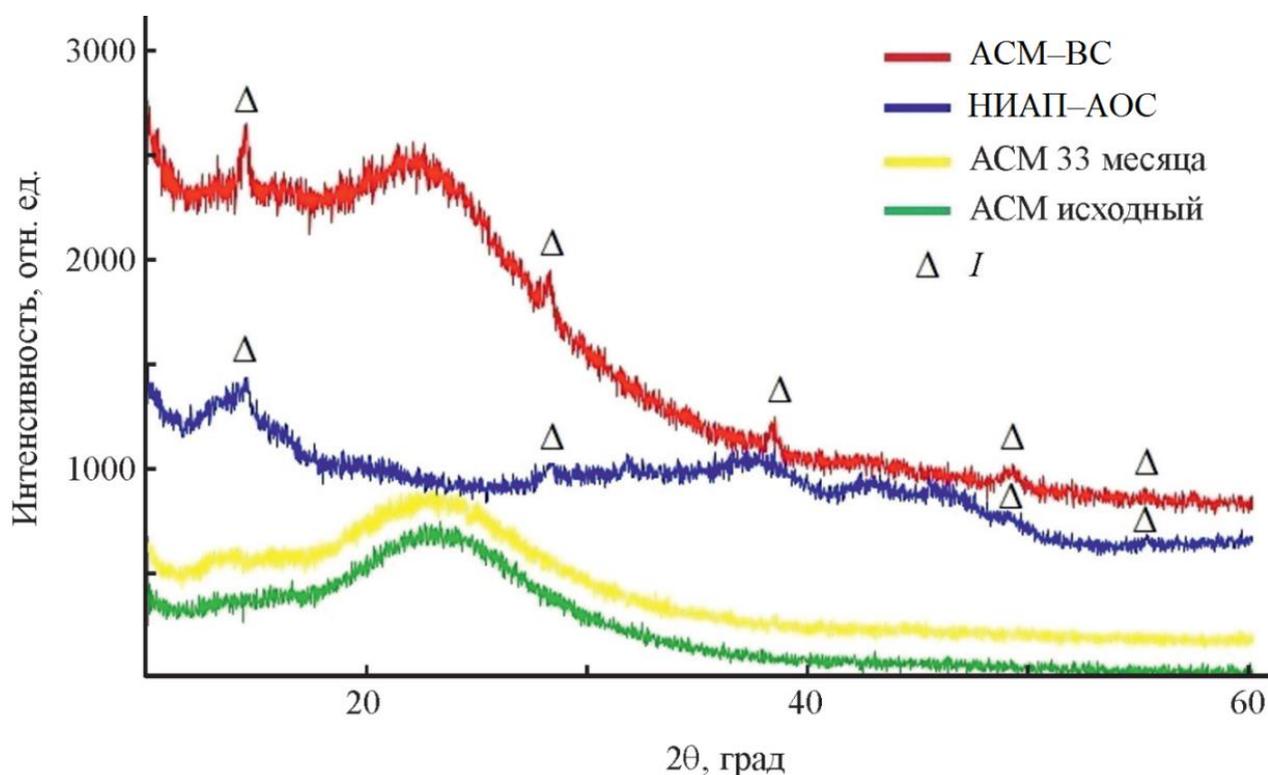


Рисунок 3 – Дифрактограмма адсорбентов, предназначенных для УПГТ

Определение алюминия в адсорбентах проводили рентгенофлуоресцентным анализом (таблица 2). Константа скорости реакции превращения метанола в углеводороды и ДМЭ также значительно зависит от силикатного модуля катализатора – мольных соотношений оксидов кремния и алюминия. Для адсорбентов, используемых для подготовки газа к транспорту на УПГТ, рассчитали значения силикатных модулей (таблица 2).

Таблица 2 – Содержание оксида алюминия и силикатные модули используемых на УПГТ адсорбентов

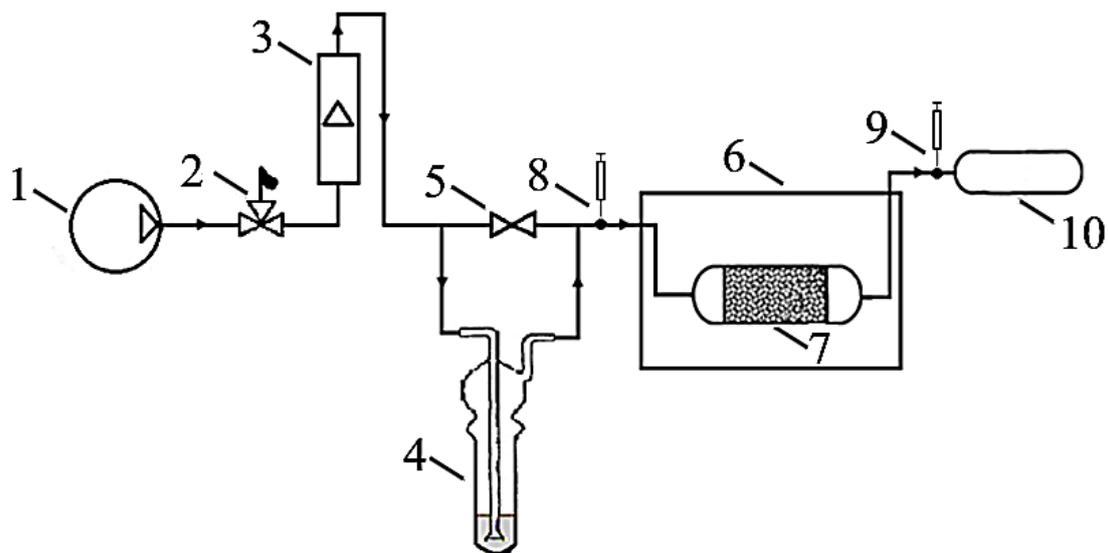
Адсорбент	$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , % масс.	Силикатный модуль $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
НИАП–АОС	$98 \pm 1$	0.00
АСМ–ВС	$13.2 \pm 0.4$	11.16
АСМ (2014 г.)	$3.9 \pm 0.3$	41.82
АСМ (2016 г.)	$4.6 \pm 1.0$	35.20
АСМ (2018 г.)	$4.3 \pm 0.3$	37.77
BASF KC–Trockenperlen WS	$3.5 \pm 0.9$	46.79
BASF KC–Trockenperlen H	$3.1 \pm 0.5$	53.05

Значения силикатного модуля адсорбентов основного слоя УПГТ, представленных в таблице 2, соизмеримы со значениями алюмосиликатных (цеолитных) промышленных катализаторов, обладающих высокой эффективностью при конверсии метанола в углеводороды и ДМЭ.

#### **Влияния вещественной формы и содержания оксида алюминия, скорости потока и температуры реакционной смеси на полноту конверсии метанола**

Для подтверждения каталитических свойств адсорбентов, применяемых на УПГТ, в условиях регенерации и изучения этих свойств собрали экспериментальную лабораторную установку проточного типа (рисунок 4). Испытания выполняли при атмосферном давлении в температурном диапазоне 120–290 °С. Все образцы перед проведением эксперимента сушили до постоянной массы, помещали в активную зону трубчатого кварцевого реактора, в который со скоростью 400 и 800 мл/мин из поглотителя Рихтера подавали насыщенный метанолом газовый поток азота. Аналитический контроль протекающих процессов осуществляли путем отбора проб газовой среды до и после реактора, точки 8 и 9, с последующим их газохроматографическим анализом.

Кроме ДМЭ в составе газовой пробы после реактора идентифицировали и другие продукты конверсии метанола – метаналь, диэтиловый эфир, ацетон, метилацетат и этанол. Типичная для всех образцов газовой смеси хроматограмма, образующейся в реакторе на всех адсорбентах, на примере адсорбента АСМ в начальной стадии нагрева приведена на рисунке 5.



1 – генератор азота; 2 – трёхходовой кран; 3 – ротаметр; 4 – поглотитель Рихтера с метанолом; 5 – проходной кран; 6 – нагревательная камера; 7 – реактор с исследуемым адсорбентом; 8, 9 – точки отбора проб; 10 – поглотительный сосуд.

Рисунок 4 – Схема лабораторной экспериментальной установки для изучения термокаталитических процессов конверсии метанола в ДМЭ

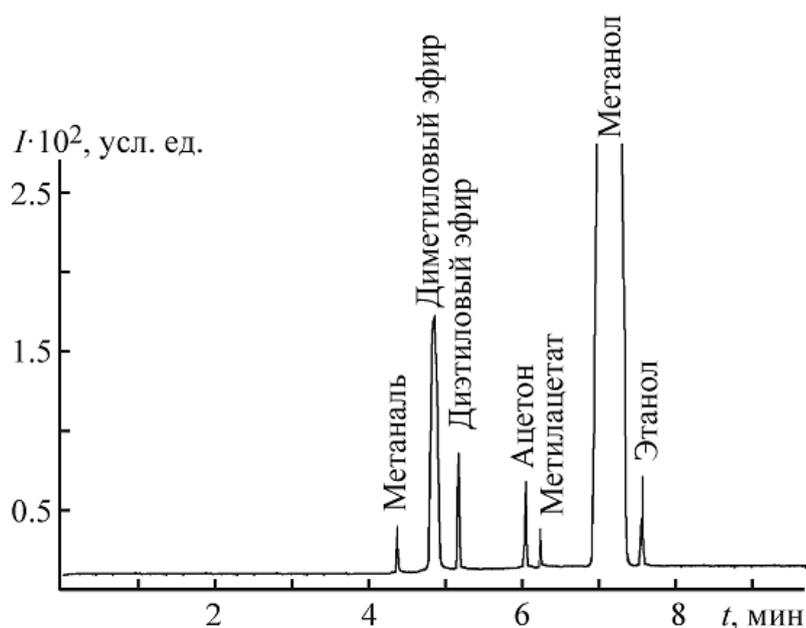


Рисунок 5 – Хроматограмма газовой смеси, образующейся в реакторе с адсорбентом АСМ в начальной стадии нагрева (до 20 мин.) при 290 °С и скорости потока насыщенного метанолом азота 400 мл/мин

По данным хроматографического анализа установили, что продукты конверсии метанола при температурах до 150 °С не обнаруживаются. С повышением температуры, начиная от 160 °С, регистрировали пики ДМЭ, с повышением до 290 °С (температуры регенерации адсорбента) процесс конверсии протекает эффективнее. При 160, 200 и 240 °С и скоростях потока реакционной азотно-метанольной смеси 400 и 800 мл/мин, образование метаналя, диэтилового эфира, ацетона, метилацетата и этанола протекает в течение всего процесса. При 290 °С и скоростях потока насыщенного

метанолом азота 800 мл/мин, побочные продукты образуются только на начальной стадии конверсии (таблица 3).

Концентрация метанола с повышением температуры в реакционной смеси снижалась, и сопровождалась одновременным увеличением концентрации ДМЭ. При 290 °С и скорости потока 800 мл/мин конверсия метанола на силикагеле марки АСМ достигала значения – 89 % масс., доля ДМЭ при этом составляла 40 % масс.

Также оценивали зависимость конверсии метанола и выхода продуктов термokatалитических превращений от концентрации оксида алюминия в адсорбентах, т.к. конверсия метанола в ДМЭ на кислотно-основных катализаторах обусловлена наличием поверхностных ОН-групп, связанных с алюминием (таблицы 3 и 4, рисунок 6). В таблицы 3 и 4 также приведены данные по конверсии метанола при использовании в качестве катализатора не модифицированного силикагеля, в котором оксид алюминия отсутствовал.

Таблица 3 – Продукты конверсии метанола на адсорбентах различных марок при 290 °С и скорости потока реакционной смеси 400 мл/мин

Марка адсорбента	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % масс.	Конверсия % масс.	Содержание продуктов конверсии, % масс.					
			ДМЭ	Диэтиловый эфир	Этанол	Ацетон	Метилацетат	Метаналь
АСМ (2014 г.)	4.6 ± 1.0	88	37	18	13	12	4	1.3
АСМ (2012 г.)	4.3 ± 0.3	82	34	19	11	10	6	1.2
АСМ (2018 г.)	3.9 ± 0.3	78	32	15	12	11	7	1.0
АСМ (2016 г.)	3.6 ± 0.9	75	29	15	12	10	7	1.3
АСМ-BC	13.2 ± 0.4	61	14	17	11	9	8	0.5
BASF KC-Trockenperlen H (2015 г.)	3.2 ± 0.2	62	21	15	10	9	4	1.5
BASF KC-Trockenperlen H (2013 г.)	3.1 ± 0.6	61	21	12	9	11	5	0.9
BASF KC-Trockenperlen H (2014 г.)	3.1 ± 0.5	62	20	13	11	12	4	0.9
BASF KC-Trockenperlen WS	3.5 ± 0.9	43	17	9	8	5	3	0.8
НИАП-АОС	98 ± 1	42	10	10	8	9	3	0.5
SiO <sub>2</sub>	0	4	1.1	1.4	1.3	0	0	0

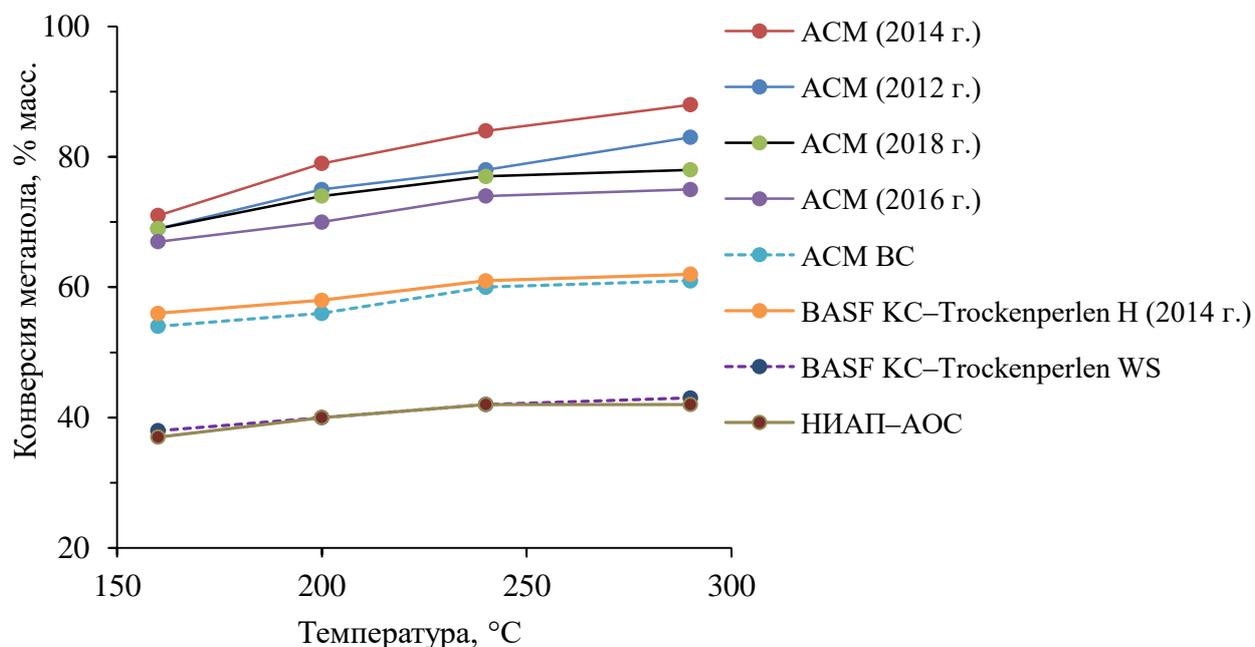


Рисунок 6 – Зависимость конверсии метанола от температуры реакционной газовой смеси

Таблица 4 – Конверсия метанола на промышленных адсорбентах различных марок при различных температурах и скоростях потока реакционной смеси, % масс.

Марка адсорбента	Скорость потока, мл/мин							
	400	800	400	800	400	800	400	800
	160 °C		200 °C		240 °C		290 °C	
ACM (2014 г.)	71	70	79	82	84	87	88	89
ACM (2012 г.)	69	73	75	77	78	85	83	88
ACM (2018 г.)	69	70	74	75	77	82	78	85
ACM (2016 г.)	67	69	70	73	74	76	75	77
ACM-BC	54	60	56	65	60	69	61	70
BASF KC-Trockenperlen H (2015 г.)	55	58	59	61	62	67	62	68
BASF KC-Trockenperlen H (2013 г.)	54	59	58	63	60	68	61	68
BASF KC-Trockenperlen H (2014 г.)	56	58	58	63	61	66	62	67
BASF KC-Trockenperlen WS	38	35	40	39	42	42	43	42
НИАП-АОС	37	36	40	37	42	42	42	42
SiO <sub>2</sub>	0.1	–	1.1	–	2.5	–	3.9	–

Данные по активности адсорбентов марок НИАП–АОС, АСМ–ВС, BASF КС–Trockenperlen Н и BASF КС–Trockenperlen WS, АСМ (таблицы 3 и 4) и рентгенофазового анализа (рисунок 3) показали, что каталитическая активность адсорбентов в процессе конверсии метанола проявляется при использовании адсорбента как с кристаллической структурой (АСМ–ВС и НИАП–АОС), так и выраженной аморфной формой (АСМ, BASF КС–Trockenperlen Н).

При изучении каталитической активности бывших в работе адсорбентов на экспериментальной лабораторной установке получили результаты (таблица 5), свидетельствующие о снижении их каталитической активности в конверсии метанола в ДМЭ. Данный процесс, согласно литературным и экспериментальным данным, связан с образованием углеводородов (алканов, олефинов, цикланов, аренов), приводящих к закоксовыванию адсорбентов.

Таблица 5 – Конверсия метанола в зависимости от времени работы адсорбента АСМ 1 на установках подготовки газа к транспорту при скорости потока азота, насыщенного метанолом, 1200 мл/мин

Температура процесса, °С	Конверсия метанола адсорбента АСМ при различном времени работы на УПГТ, % масс.		
	исходный	9 месяцев	33 месяца
160	74	21	11
200	85	22	14
240	88	25	16
290	90	26	16

В результате проведенных на лабораторной установке испытаний подтвердили присутствие каталитических свойств у используемых в УПГТ адсорбентов в процессе конверсии метанола в ДМЭ и другие органические соединения. Установили, что реакция межмолекулярной дегидратации метанола, продукты которой определяли методом ГХ–ПИД, заметно протекает при температуре выше 160 °С. С повышением температуры до максимального значения регенерации адсорбентов на УПГТ (290 °С) наблюдали наибольшую конверсию метанола в другие вещества.

Концентрация оксида алюминия в составе адсорбента одного типа, например, для АСМ имеет прямую взаимосвязь с величиной конверсии метанола в другие продукты, однако высокие его содержания не обеспечивают однозначную высокую эффективность конверсии. Например, в адсорбенте АСМ–ВС содержание оксида алюминия в три раза выше, чем в АСМ, но каталитические свойства в процессе превращения метанола при этом заметно ниже (таблица 5).

Сопоставление каталитической активности и силикатных модулей  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  исследованных адсорбентов (таблицы 2 и 3), а также литературных данных по эффективности промышленных алюмосиликатных (цеолитных) катализаторов, позволяет заключить, что наиболее высокими каталитическими свойствами в процессах конверсии метанола в другие продукты обладают алюмосиликаты, обладающие значениями силикатных модулей  $30 \pm 10$ .

### **Применение полученных зависимостей для снижения содержания метанола в технологической (подтоварной) воде**

При эксплуатации УПГТ изначально используются следующие заданные при проектировании параметры работы: время регенерации – 90 мин, скорость потока газа регенерации – 100 тыс.  $\text{м}^3/\text{час}$ , общее время адсорбции – 360 мин.

За основу проектирования установки взяты наименее благоприятные условия работы, которые возникают в летний период, когда температура окружающего воздуха достигает  $41\text{ }^\circ\text{C}$ , а температура охлаждаемого газа  $48\text{ }^\circ\text{C}$ . Такие условия при эксплуатации УПГТ существуют в течение менее 10 % времени в году, в остальное время использование установленных параметров работы не требуется. Возможны изменения параметров технологического процесса, исходя из принципа соблюдения технологического регламента и обеспечения условий промышленной безопасности, которые включают:

1) Температуру газа регенерации, которая создается и поддерживается в диапазоне  $280\text{--}290\text{ }^\circ\text{C}$ . Данный параметр технологического процесса является неизменным.

2) Скорость потока (расхода) газа регенерации, которая обеспечивает тепловой поток для достижения температуры регенерации и удаления адсорбированных компонентов из адсорбера. Базовый проектный параметр определен в 100 тыс.  $\text{м}^3/\text{час}$ . Технологический регламент допускает варьирование данного параметра в диапазоне  $40\text{--}107$  тыс.  $\text{м}^3/\text{час}$  при условии соблюдения граничных критериев процесса регенерации силикагеля в адсорбере, а именно прогрев нижней части адсорбера (выход) до  $235\text{ }^\circ\text{C}$  при общем времени регенерации не более 90 мин.

С учетом возможных изменений параметров технологического процесса в период с ноября по декабрь 2018 г. в рамках технологического регламента по работе УПГТ–2 провели исследования зависимостей для снижения содержания метанола в технологической (подтоварной) воде в течение двух недель (таблица 6). Одновременно осуществляли контроль качества газа на выходе из установки. В период проведения эксперимента сбоев в работе установки зафиксировано не было, все системы отработали штатно.

Таблица 6 – Содержание метанола в технологической (подтоварной) воде

Расчет концентрации метанола в технологической воде						
№ про-бы	Дата отбора	$C_{мет}$ , % масс.	$C_{дмэ}$ , % масс.	Средняя $C_{мет}$ , % масс.	Плотность тех. воды при 20 °С, кг/дм <sup>3</sup>	Расход газа регенерации, тыс. м <sup>3</sup> /ч
1	27.11.2018	12.3	1.0	12.4	0.975	96–100
		12.5	0.9			
7	03.12. 2018	8.8	0.9	8.9	0.978	65–69
		8.9	1.0			
18	10.12. 2018	6.9	1.2	7.0	0.979	63–67
		7.0	1.2			
19	11.12. 2018	6.4	1.9	6.5	0.981	63–65
		6.6	1.7			
38	18.12. 2018	12.3	1.1	12.2	0.973	96–100
		12.1	1.0			

При изменении скорости потока газа от 100 тыс. м<sup>3</sup>/ч до 65 тыс. м<sup>3</sup>/ч при 280 °С концентрация метанола снижалась на 47.6 %, что свидетельствовало о конверсии метанола в ДМЭ и другие продукты в процессе регенерации адсорбента, параметры работы УПГТ–2 показаны на рисунке 7. Образовавшийся ДМЭ переходит в газовую фазу и затем утилизируется в режиме стабилизации газового конденсата совместно с легкими углеводородами и не требует дополнительных материальных затрат и технологических решений.

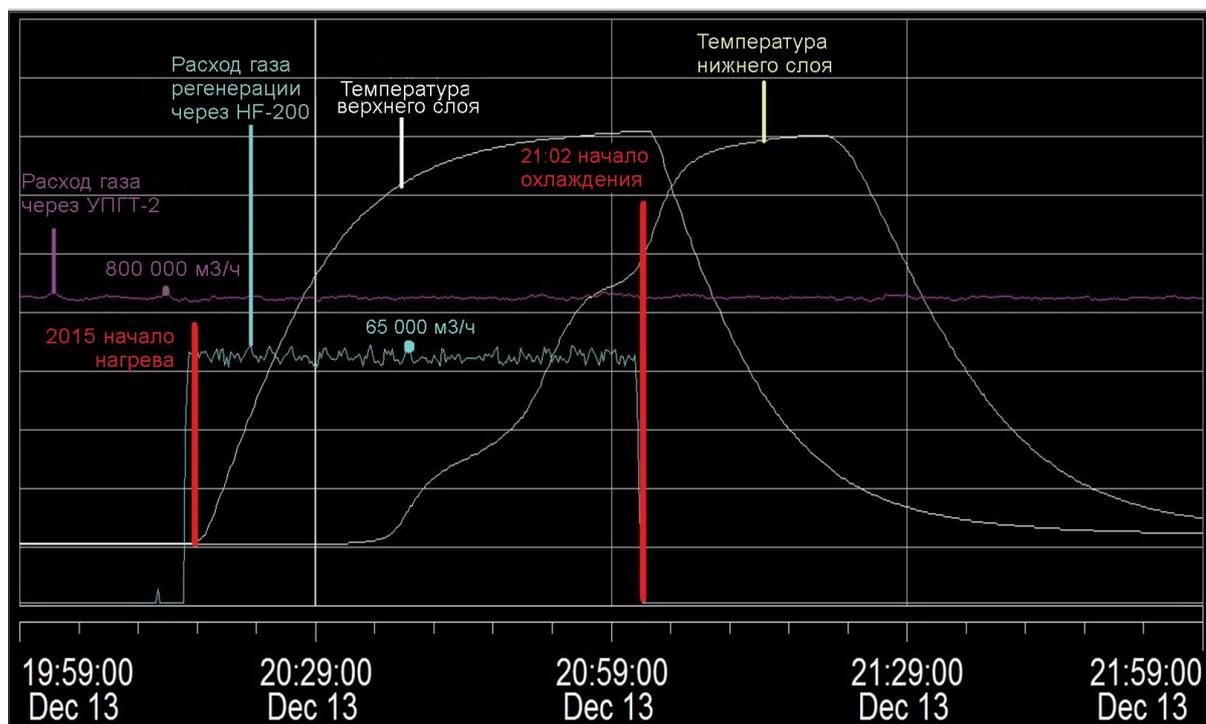


Рисунок 7 – Запись технологических параметров при среднем расходе газа регенерации 65 тыс. м<sup>3</sup>/ч

Общие зависимости содержания метанола от скорости потока газа регенерации через адсорберы в продуктах очистки газа (неуглеводородная фракция) представлены на рисунке 8.

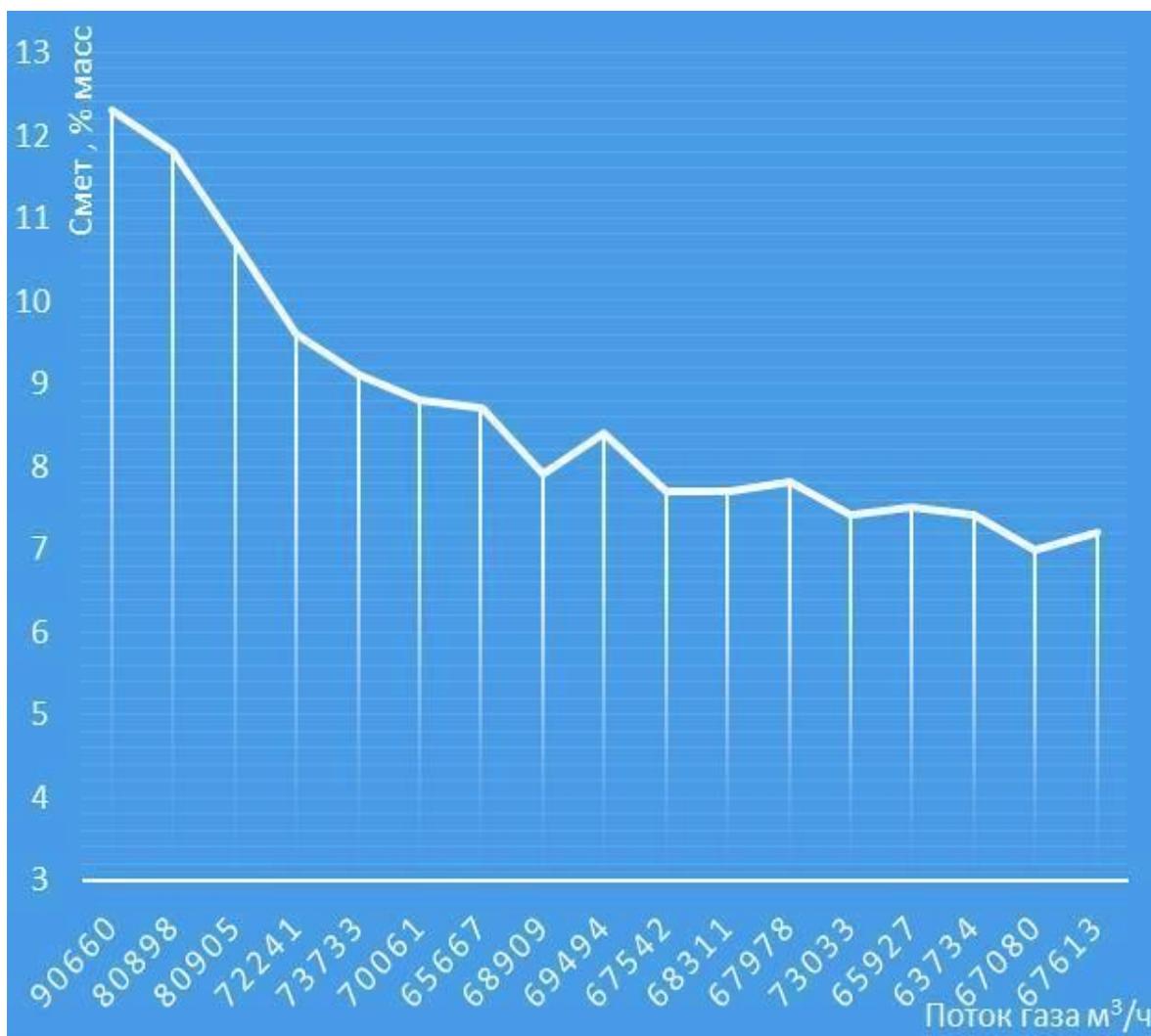


Рисунок 8 – Зависимость концентрации метанола от скорости потока газа регенерации через адсорберы в жидких продуктах очистки газа

Проведенная серия исследований с последовательным изменением параметров теплового потока газа регенерации – снижения расхода газа регенерации – показала, что пары метанола находятся дольше в контакте с адсорбентом, выступающим в роли катализатора. Результатом этого является более полное протекание конверсии метанола, приводящей к снижению его концентрации в продуктах очистки газа.

Полученные данные по оптимизации работы промышленной установки подготовки газа к транспорту по морским участкам газопроводов привели к снижению концентрации метанола в жидких отходах на 47,6 % в режиме эксплуатации, допустимом технологическим регламентом установки.

## ВЫВОДЫ

1. Сравнительный анализ компонентного состава поступающего на входе и выходе установки подготовки газа к транспорту природного газа и продуктов его подготовки к транспорту позволил установить в продуктах подготовки природного газа отсутствующие в исходном газе компоненты: диметиловый эфир, диметилсульфид, метантиол, этантиол, тетра-, пента-, гексаметилбензол. Наличие на выходе данных веществ указывает на протекание химических реакций, которые могут быть использованы для повышения экологической безопасности технологических процессов и сокращения промышленных отходов при эксплуатации УПГТ адсорбционного типа.

2. Установлено относительное распределение веществ в адсорберах, извлекаемых из природного газа на выходе из УПГТ. Данные по распределению веществ в адсорберах коррелируют со значениями элюирующей силы элюотропного ряда для хроматографии на силикагеле, где разделяемая смесь одновременно является элюентом. Относительное распределение компонентов в адсорберах позволяет оценить их подвижность в адсорбере и вероятность химической реакции между ними.

3. Изучено влияние температуры и скорости потока реакционной смеси на конверсию метанола в присутствии адсорбентов для УПГТ при атмосферном давлении. С повышением температуры от 160 до 290 °С конверсия метанола увеличивалась на 23.6–37.5 %. Выраженные каталитические свойства адсорбенты проявляют в реакциях межмолекулярной дегидратации метанола при 290 °С, проявляющиеся в интенсивном протекании его конверсии в ДМЭ и другие продукты, на стадии регенерации адсорберов УПГТ.

4. Для адсорбентов УПГТ установлены значения силикатного модуля ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), которые оказались сопоставимыми со значениями алюмосиликатных (цеолитных) промышленных катализаторов, применяющихся для конверсии метанола в углеводороды и ДМЭ. Наиболее высокими каталитическими свойствами обладают адсорбенты АСМ основного слоя с силикатными модулями от 35.2 до 41.8, с которыми конверсия метанола в процессе регенерации на УПГТ может достигать 88 % масс.

5. Изменение скорости потока газа регенерации со 100 тыс. до 65 тыс. м<sup>3</sup>/ч при 285–290 °С снижает концентрацию метанола в технологической (подтоварной) воде на 47.6 %. Данный эффект связан с увеличением времени контакта паров метанола с выступающим в роли катализатора адсорбентом, в результате чего интенсифицируется реакция межмолекулярной дегидратации метанола.

6. Результаты разработанного способа варьирования содержания метанола при регенерации адсорбента осушки природного газа подготовлены к внедрению в производство на КС «Казачья» Анапского ЛПУМГ ООО «Газпромтрансгаз Краснодар» и защищены патентом РФ № RU2771560C2.

### Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Васюков, Д.А. Особенности протекания химических процессов при различных технологиях регенерации адсорбентов на установках подготовки газа к транспорту / Д.А. Васюков, С.Г. Шапля, В.П. Петрук, **А.В. Руденко**, И.А. Колычев // Газовая промышленность. – 2021. – № 6. – С. 64–70.
2. Темердашев, З.А. Утилизация метанола из природного газа на силикагелевом адсорбенте, модифицированном оксидом алюминия / З.А. Темердашев., **А.В. Руденко**, И.А. Колычев, А.С. Костина // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23. – № 11. – С. 4–9.
3. Темердашев, З.А. Влияние условий регенерации алюмосиликатных адсорбентов на дегидратацию метанола, извлеченного из природного газа / З.А. Темердашев, **А.В. Руденко**, И.А. Колычев, А.С. Костина // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24. – № 8. – С. 17–21.
4. Темердашев, З.А. Исследование физико-химической природы процессов, протекающих при регенерации алюмосиликатных адсорбентов на установках подготовки газа к транспорту / З.А. Темердашев, **А.В. Руденко**, И.А. Колычев, А.С. Костина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21. – № 2. – С. 153–160.
5. Темердашев, З.А. Каталитическая активность модифицированных оксидом алюминия силикагелей в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир / З.А. Темердашев, А.С. Костина, **А.В. Руденко**, И.А. Колычев, А.М. Васильев // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. – № 5. – С. 570–579.
6. Патент № RU2771560C2 Российская Федерация, МПК В01D53/26 В01J20/34 В01J20/10 (2006-01-01). Способ варьирования содержания метанола при регенерации адсорбента осушки природного газа: заявл.: 26.06.2020; опубл. 05.05.2022 / Васюков Д.А., Шапля С.Г., Петрук В.П., **Руденко А.В.**, Колычев И.А., Завалинская И.С.; заявитель: ООО «Трансгаз Краснодар». – 13 с.: ил.
7. Костина, А.С. Разработка методики контроля каталитической активности силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир / А.С. Костина, И.А. Колычев, **А.В. Руденко** // Сборник научных трудов по материалам 2-й Всероссийской конференции «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения», г. Саратов, 2020, с. 262–265.
8. Костина, А.С. Понижение содержания метанола в продуктах адсорбционной очистки природного газа конверсией в диметиловый эфир / А.С. Костина, **А.В. Руденко**, И.А. Колычев, Н.В. Киселева // Материалы VIII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», г. Чебоксары, 2020, с. 52–53.
9. Руденко, А.В. Уменьшение концентрации метанола в технологических отходах установки подготовки газа к транспорту при оптимизации технологического режима

регенерации адсорбентов / **А.В. Руденко**, А.С. Костина, И.А. Колычев // Сборник научных трудов материалам 2-й Всероссийской конференции «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения», г. Саратов, 2020, с. 73–76.

10. Костина, А.С. Оценка каталитической активности модифицированных силикагелей, используемых в установках подготовки газа к транспорту / А.С. Костина, **А.В. Руденко**, И.А. Колычев, Н.В. Киселева // Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей по материалам V Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, г. Ростов-на-Дону; г. Таганрог, 2020, с. 184–186.

11. Костина, А.С. Хроматографический контроль дегидратации метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах / А.С. Костина, **А.В. Руденко**, И.А. Колычев, З.А. Темердашев, Н.В. Киселева // Материалы IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием, г. Краснодар, 2020, с. 16.

12. Костина, А.С. Конверсия метанола на используемых при очистке природного газа модифицированных силикагелевых адсорбентах / А.С. Костина, З.А. Темердашев, **А.В. Руденко**, И.А. Колычев, А.В. Доброштан // Материалы VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, г. Краснодар, 2021, с. 119.

*Автор выражает глубокую признательность МНС Костиной А.С., а также сотрудникам УНПК «Аналит» за оказанную методическую помощь и поддержку в проведении диссертационного исследования*

**Руденко Александр Валентинович**

**Физико-химические аспекты конверсии метанола на силикагелевых адсорбентах в установках очистки природного газа**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Подписано в печать 20.09.2022 г.

Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 4953.5

Издательско-полиграфический центр

Кубанского государственного университета  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.