

На правах рукописи



Костина Анна Сергеевна

**Превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах
в водо–метанольном отходе очистки природного газа**

1.5.15 – Экология (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар
2024

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

Научный руководитель:

Темердашев Зауаль Ахлоевич,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Занозина Ирина Интерновна,
доктор технических наук, начальник
отдела оценки качества нефти и нефтепродуктов
АО «Средневожский НИИ по нефтепереработке»

Петров Николай Николаевич,
кандидат химических наук, ведущий специалист
ООО «Интеллектуальные композиционные
решения»

Ведущая организация:

**ФГБОУ ВО «Кубанский государственный
технологический университет»**

Защита диссертации состоится 26 сентября 2024 г. в 15–45 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 « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киселева
Наталья Владимировна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. К транспортируемому природному газу по морским магистральным газотранспортным трубопроводам («Голубой поток», «Северный поток» и «Турецкий поток») предъявляются повышенные требования по содержанию в нем жидких и твердых веществ. Для удаления паров воды и тяжелых углеводородов из газопроводов используют установки подготовки газа к транспорту (УПГТ) адсорбционного типа с применением модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентов, а также адсорбентов на основе оксида алюминия. При регенерации насыщенного алюмосиликатного слоя УПГТ адсорбированные компоненты переходят в газовую фазу с последующей конденсацией и образованием жидкого водо–метанольного отхода.

В ходе технологической регенерации модифицированного силикагеля нагреванием адсорбент может выступать также в роли катализатора, способствующего метилированию аренов и сероводорода с образованием диметилсульфида (ДМС), тетраметилбензола, пентаметилбензола, гексаметилбензола. Также возможна конверсия в диметиловый эфир (ДМЭ) используемого в качестве ингибитора гидратообразования метанола. Химические реакции, сопровождающие работу УПГТ и способствующие сокращению количества вредных отходов и выбросов в атмосферу, не в должной мере изучены и освещены в научной литературе. С другой стороны, такая информация представляет теоретический и практический интерес для минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду снижением концентрации метанола в жидких отходах очистки природного газа. При высокотемпературной регенерации модифицированных силикагелевых адсорбентов важны оптимальные условия термokatалитических превращений метанола с образованием ДМЭ. В связи с этим установление условий превращения метанола в ДМЭ на промышленных адсорбентах является актуальной задачей, что позволит управлять экологическими рисками, снизить риски для человека в процессе транспортирования и утилизации водо–метанольного отхода очистки природного газа.

Диссертационное исследование выполнялось в рамках проектов Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN–2020–0022 и FZEN–2023–0006 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого–аналитический центр» ФГБОУ ВО «КубГУ».

Цель диссертационного исследования – минимизация воздействия водо–метанольного отхода природного газа на окружающую среду в условиях превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах.

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

- изучение состава, структурных характеристик модифицированных силикагелевых адсорбентов на УПГТ, способствующих термokatалитическим превращениям метанола;
- оценка влияния физико–химических характеристик и физических факторов (температуры, скорости потока газа) на каталитическую активность адсорбентов в условиях превращения метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа;
- кинетические исследования термokatалитических превращений метанола на адсорбентах в водо–метанольном отходе;

– сравнительный анализ свойств различных адсорбентов в термokatалитических превращениях метанола;

– влияние газового конденсата на превращения метанола в водо–метанольном отходе природного газа на адсорбентах.

Научная новизна. Выявлены физико–химические параметры, влияющие на термokatалитические превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах в водо–метанольном отходе очистки природного газа – удельная поверхность, элементный и фазовый состав, температура катализа и время работы адсорбентов. Снижение каталитической активности связано с блокировкой каталитических центров адсорбентов вследствие накопления на их поверхности компонентов органического происхождения в процессе очистки природного газа.

С применением различных кинетических моделей изучены термokatалитические превращения метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа на различных адсорбентах. Кинетическая реакция термokatалитического превращения метанола на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF КС–Trockenperlen Н и BASF КС–Trockenperlen WS имела первый порядок по метанолу, а на адсорбенте на основе оксида алюминия НИАП–АОС – второй. Оценены значения энергии активации конверсии метанола на силикагелевом адсорбенте АСМ, проявившем наибольшую эффективность.

Практическая значимость. Термokatалитические характеристики конверсии метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа показали наибольшую целесообразность использования адсорбента АСМ при транспортировке природного газа по морским магистральным газотранспортным трубопроводам.

Установлены основные факторы, влияющие на превращения метанола на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах, позволяющих управлять экологическими рисками, снизить риски для человека в процессе утилизации водо–метанольного отхода очистки природного газа.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты исследований по установлению состава, структурных характеристик модифицированных силикагелевых адсорбентов;

– обоснование показателей, определяющих каталитическую активность адсорбентов в условиях превращений метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа;

– обоснование термokatалитических превращений метанола на адсорбентах в водо–метанольном отходе с применением различных кинетических моделей;

– сравнительный анализ модифицированных силикагелевых адсорбентов в термokatалитических превращениях метанола;

– результаты исследований по влиянию газового конденсата на конверсию метанола в водо–метанольном отходе природного газа на адсорбентах;

– анализ причин снижения термokatалитической активности адсорбентов в условиях превращений метанола в процессе работы УПГТ.

Достоверность результатов, научных положений и выводов диссертационной работы подтверждается анализом литературных и экспериментальных данных по теме исследования, репрезентативностью выборки полученного анализируемого материала, использованием методов хроматографии, термического, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, электронной микроскопии для получения экспериментальных данных, воспроизводимостью экспериментальных результатов и не противоречивостью с литературных данными по данной тематике.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждены на IV Всероссийской студенческой научно–практической конференции «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов–на–Дону, г. Таганрог, 2019); VIII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2020); IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (г. Краснодар, 2020); 2–й Всероссийской конференции «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения» (г. Саратов, 2020); V–VIII Всероссийской научно–практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов–на–Дону, г. Таганрог, 2020–2023); XII International conference of young scientists on chemistry «MENDELEEV 2021» (г. Санкт–Петербург, 2021); VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 2021); IV Съезде аналитиков России (г. Москва, 2022); VI Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2023) и II Всероссийской конференции с международным участием «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии» (г. Пермь, 2023).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей, 11 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц и 33 рисунка, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждений полученных результатов, общих выводов, приложений и списка цитируемой литературы из 196 наименований.

Личный вклад соискателя – обобщены, систематизированы литературные данные по теме диссертации, выполнены экспериментальные и теоретические исследования по термокаталитическим превращениям метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах с учетом их регенерации на УПГТ, снижению воздействия водо–метанольного отхода природного газа на окружающую среду, интерпретации полученных результатов, подготовке докладов и выступлений на конференциях. Формулировка целей и задач исследования, а также оформление публикаций выполнены совместно с научным руководителем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объектами исследования были исходные и находившиеся в работе при очистке природного газа образцы модифицированных разными содержаниями оксида алюминия силикагелевых адсорбентов – силикагелевый микропористый АСМ, СТО 61182334–004–2011 (ООО «Салаватский катализаторный завод»), силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, СТО 61182334–012–2012 (ООО «Салаватский катализаторный завод»), силикагелевый водостойкий BASF KC–Troockenperlen WS (BASF Catalysts Germany GmbH) и силикагелевый BASF KC–Troockenperlen H (BASF Catalysts Germany GmbH), а также адсорбент на основе оксида алюминия НИАП–АОС, ТУ–2163–006–66684193–2013 (ООО «Верхневолжский катализаторный завод «РЕАЛ СОРБ»). Также использовали метанол квалификации х.ч. (АО «ВЕКТОН»), конденсат газовый стабильный (КГС), образующийся на УПГТ при удалении паров жидких углеводородов из природного газа, конденсации их в аппарате воздушного охлаждения и последующей стабилизации при 70–90°C и атмосферном давлении.

Научное оборудование. Исследования проводили на газовом хроматографе «Кристалл–2000 М» с пламенно–ионизационным детектором; анализаторе удельной поверхности «Сорботметр–М»; рентгеновском спектрометре с энергетической дисперсией INCA X–Sight; рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX–800HS; рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD–7000; ИК–Фурье–спектрометре Shimadzu IR Prestige–21 и синхронном термоанализаторе Netzsch STA–409 PC LUXX.

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

В обзоре литературы анализируются состав и свойства кислотно–основных катализаторов, определяющих каталитическую активность в конверсии метанола в безводных средах. Обсуждены кинетические модели для расчета скорости термокatalитических превращений метанола в ДМЭ на цеолитах и оксиде алюминия. Приводятся описание моделей и способов оценки энергии активации конверсии метанола в ДМЭ на катализаторах. Рассмотрены возможные допущения моделей, характеризующих реальные термокatalитические системы. Отмечено влияние водо–метанольной среды на скорость конверсии метанола в УПГТ, усложняющей выбор кинетической модели конверсии метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах. Анализируются факторы, влияющие на термокatalитические превращения используемого в качестве ингибитора гидратообразования метанола в ходе технологической регенерации модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентов на УПГТ. Отдельно в обзоре обсуждена возможность превращений аренов и сероводорода с образованием ДМС, тетраметилбензола, пентаметилбензола, гексаметилбензола в процессах работ промышленных установок. Показана необходимость выявления показателей для минимизации воздействия водо–метанольного отхода природного газа на окружающую среду.

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

В главе **«Результаты и обсуждения»** приводятся результаты по установлению состава и структурных характеристик модифицированных силикагелевых адсорбентов; выявлению каталитической активности адсорбентов в условиях превращений метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа показателей; сравнительному анализу свойств адсорбентов в термокаталитических превращениях метанола; применению кинетических моделей каталитической активности адсорбентов в условиях превращений метанола; влиянию газового конденсата на конверсию метанола; анализу причин снижения термокаталитической активности адсорбентов в условиях конверсии метанола в процессе работы УПГТ.

Состав, свойства модифицированных силикагелевых адсорбентов

Известные схемы каталитического превращения метанола протекают при 280–300°C в газовой фазе, в основном, на алюмосиликатных цеолитах с силикатными модулями Si/Al от 10 до 115. Специфика исследуемой системы от известных заключается в том, что термокаталитические превращения метанола протекают в водо–метанольном отходе очистки природного газа на модифицированных силикагелевых адсорбентах в процессе их регенерации на УПГТ. Для обоснования показателей, определяющих каталитическую активность адсорбентов в условиях превращений метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа, изучили состав, свойства исходных и находившихся в работе модифицированных силикагелевых адсорбентов.

Для оценки влияния структуры модифицированных силикагелевых адсорбентов на превращения метанола методом порошковой дифрактометрии изучили фазовый состав адсорбентов силикагелевого микропористого АСМ, силикагелевого микропористого влагостойкого АСМ ВС, силикагелевого водостойкого BASF KC–Trockenperlen WS, силикагелевого BASF KC–Trockenperlen H, а также на основе оксида алюминия НИАП–АОС (табл. 1). Идентификацию компонентов проводили по дифрактограммам адсорбентов с использованием данных международного центра дифракционных данных ICDD. Адсорбенты АСМ ВС и НИАП–АОС были кристаллическими и соответствовали бемиту, а образцы АСМ, BASF KC–Trockenperlen H и BASF KC–Trockenperlen WS оказались рентгеноаморфными (рис. 1). Фазовое состояние и стабильность в процессе использования исходных и отработавших на УПГТ различное время адсорбентов не менялись, о чем свидетельствуют приведенные на примере АСМ на рис. 1 дифрактограммы исходных и отработавших адсорбентов.

Поскольку термокаталитические превращения метанола протекают эффективно на гетерогенных катализаторах с большой удельной поверхностью взаимодействием метанола со связанными с алюминием поверхностными гидроксильными группами, были оценены удельная поверхность, удельный объем пор, а также содержания оксида алюминия в исследуемых адсорбентах (табл. 1).

Табл. 1. Данные по структурным характеристикам, содержанию оксида алюминия, фазовому состоянию и каталитической активности исследуемых адсорбентов*

Продолжительность работы адсорбента, мес.	Конверсия метанола, % масс.	Выход ДМЭ, % масс.	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	C _{Al₂O₃} , %	Фазовое состояние
Адсорбент силикагелевый микропористый АСМ						
исходный	89	48	697	0.33	4.2 ± 0.4	Аморфное
4	38	14	617	0.29	4.2 ± 0.3	
6	29	7	601	0.29	4.3 ± 0.4	
9	26	5	590	0.28	4.2 ± 0.4	
21	22	1.8	577	0.28	4.3 ± 0.3	
33	16	0.4	505	0.28	4.2 ± 0.4	
Адсорбент силикагелевый BASF КС–Trockenperlen H						
исходный	64	24	684	0.34	3.1 ± 0.6	Аморфное
33	16	0.5	500	0.31	3.1 ± 0.4	
48	12	0.4	477	0.31	3.2 ± 0.3	
61	11	0.4	465	0.31	3.1 ± 0.5	
Адсорбент силикагелевый водостойкий BASF КС–Trockenperlen WS						
исходный	43	18	594	0.28	3.5 ± 0.9	Аморфное
21	13	0.4	427	0.26	3.4 ± 0.5	
52	7	0	394	0.26	3.4 ± 0.4	
61	6	0	391	0.27	3.5 ± 0.6	
Адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС						
исходный	63	12	752	0.34	13.2 ± 0.4	Бемит
24	1.2	0	451	0.32	13.0 ± 0.6	
36	1.1	0	402	0.32	13.2 ± 0.6	
Адсорбент на основе оксида алюминия НИАП–АОС						
исходный	43	10	328	0.07	98 ± 1	Бемит

* при 290°С и потоке насыщенным метанолом азота со скоростью 1200 мл/мин

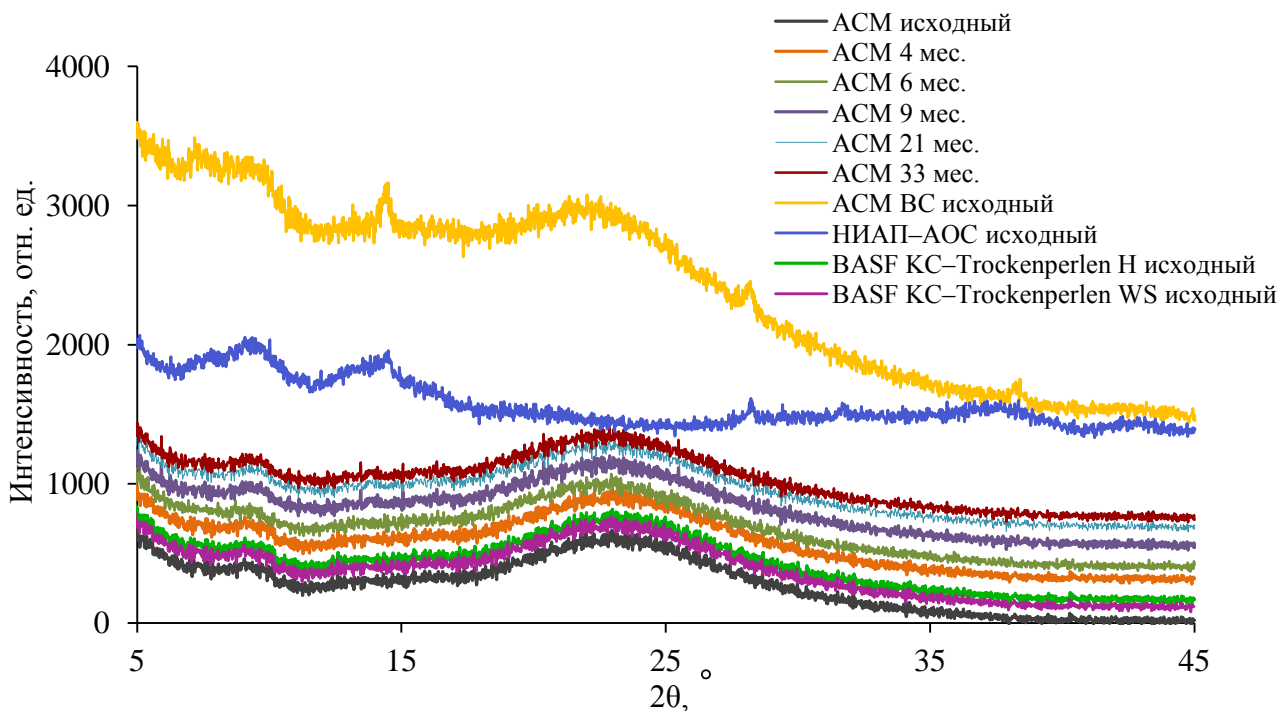


Рис. 1. Дифрактограммы применяемых на УПГТ адсорбентов

Исследуемые адсорбенты имели развитые удельные поверхности 594–752 м²/г и близкие значения удельного объема пор 0.28–0.34 см³/г за исключением адсорбента НИАП–АОС. При работе адсорбентов на УПГТ значения удельной поверхности снижались: АСМ – с 697 (исходный образец) до 505 (отработавший 33 месяца) м²/г; BASF КС–Trockenperlen Н – с 684 (исходный образец) до 465 (отработавший 61 месяц) м²/г; BASF КС–Trockenperlen WS – с 594 (исходный образец) до 391 (отработавший 61 месяц) м²/г; АСМ ВС – с 752 (исходный образец) до 402 (отработавший 36 месяцев) м²/г. При этом отметим, что значения удельного объема пор адсорбентов в процессе использования не менялись. Можно полагать, что каталитическая активность изучаемых адсорбентов в конверсионном процессе в значительной мере зависела от концентрации алюминия с поверхностными ОН–группами, а снижение удельной поверхности в процессе работы УПГТ снижало каталитическую активность силикагелей в термокаталитических превращениях метанола.

Влияние различных факторов на термокаталитическую активность адсорбентов в условиях превращения метанола в водо–метанольном отходе природного газа

Термокаталитические превращения метанола на модифицированных адсорбентах изучали на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении и температурах 120–290°С (рис. 2). Высушенные до постоянной массы адсорбенты помещали в трубчатый кварцевый реактор, в который из поглотителя Рихтера подавали при различных скоростях насыщенный метанолом поток азота. Контроль протекающих в реакторе процессов осуществляли хроматографическим анализом отобранных проб газовой среды до и после реактора.

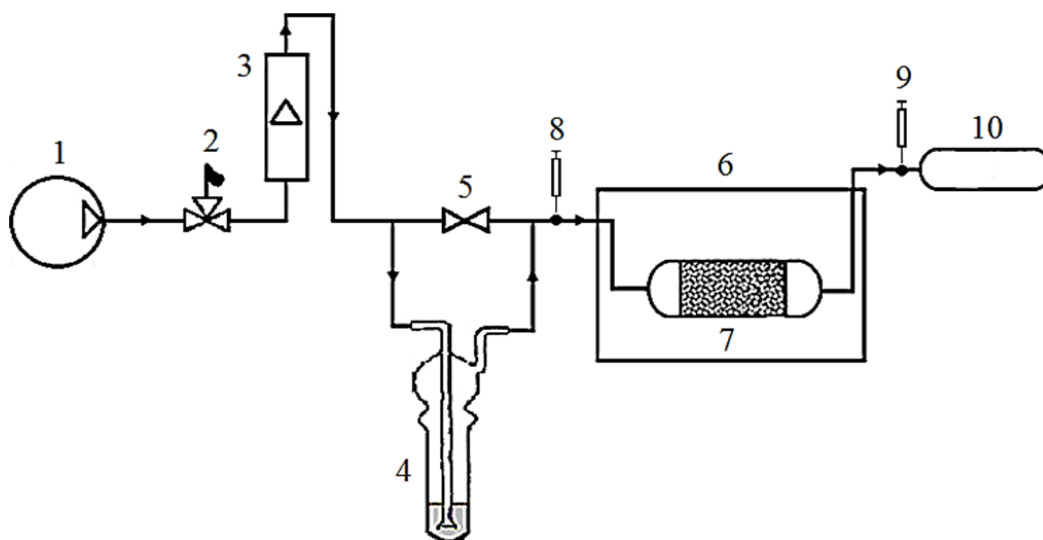


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для изучения термокаталитических превращений метанола в ДМЭ: 1 – генератор азота; 2 – трёхходовой кран; 3 – ротаметр; 4 – поглотитель Рихтера с метанолом; 5 – проходной кран; 6 – нагревательная камера; 7 – реактор с исследуемым адсорбентом; 8, 9 – точки отбора проб; 10 – поглотительный сосуд

Важным показателем каталитической активности адсорбентов в превращениях метанола в ДМЭ является температура. Адсорбенты при атмосферном давлении практически не проявляли каталитическую активность до 150°C и скорости насыщенного метанолом (197 ± 3 мг/л) потока азота 1200 мл/мин, а с повышением температуры до 290°C наблюдали максимальный выход ДМЭ. Данный показатель для адсорбентов АСМ, BASF КС–Trockenperlen Н, BASF КС–Trockenperlen WS, АСМ ВС и НИАП–АОС в конверсии метанола существенно различается (табл. 1). Графическая зависимость выхода ДМЭ от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ представлена на рис. 3.

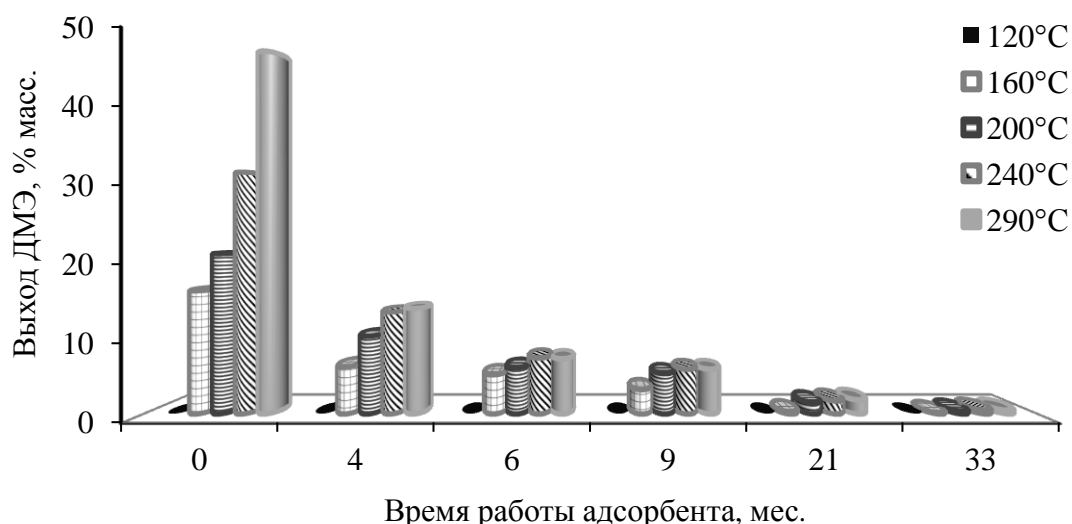


Рис. 3. Зависимость выхода ДМЭ от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ при 120–290°C и скорости потока газа 1200 мл/мин

Из всех образцов максимальную каталитическую активность проявлял аморфный адсорбент АСМ с 4.2 % оксида алюминия, который обеспечивал конверсию метанола

89 % масс. и выход ДМЭ 48 % масс. Адсорбенты BASF KC–Trockenperlen H ($C_{Al_2O_3} = 3.1$ %) и BASF KC–Trockenperlen WS ($C_{Al_2O_3} = 3.5$ %) обеспечивали конверсию метанола 64 и 43 % масс. при выходах ДМЭ 24 и 18 % масс., соответственно (табл. 1). Можно было полагать, что кристаллические адсорбенты АСМ ВС ($C_{Al_2O_3} = 13.2$ %) и НИАП–АОС ($C_{Al_2O_3} = 98$ %) в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем в безводной среде должны были иметь высокие значения каталитической активности и выходы по ДМЭ. Однако, в водо–метанольной среде при 290°C этот показатель для обоих образцов оказался минимальным по сравнению с адсорбентами с аморфными структурами. По-видимому, это можно объяснить иным химизмом конверсии метанола в водо–метанольной среде в сравнении с реакциями в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем в безводной среде.

Выход ДМЭ в процессе превращений метанола также существенно зависел от скорости насыщенного метанолом потока азота (рис. 4). Максимальную конверсию метанола (91 % масс.) с выходом ДМЭ 49 % масс. наблюдали на силикагелевом адсорбенте АСМ ($C_{Al_2O_3} = 4.6$ %) при скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин и 290°C. Увеличение скорости потока реакционной смеси приводило к повышению выхода ДМЭ в условиях удаления продуктов термокatalитической реакции (рис. 4). При постоянстве концентрации метанола в реакционной смеси на уровне 102 мг/л концентрация образовавшегося ДМЭ не превышала рассчитанного значения его превращения – 73 мг/л. После достижения максимальной концентрации ДМЭ в единицу времени выход ДМЭ снижался, обусловленный разбавлением газового потока (участок после 1200 мл/мин) (рис. 4).

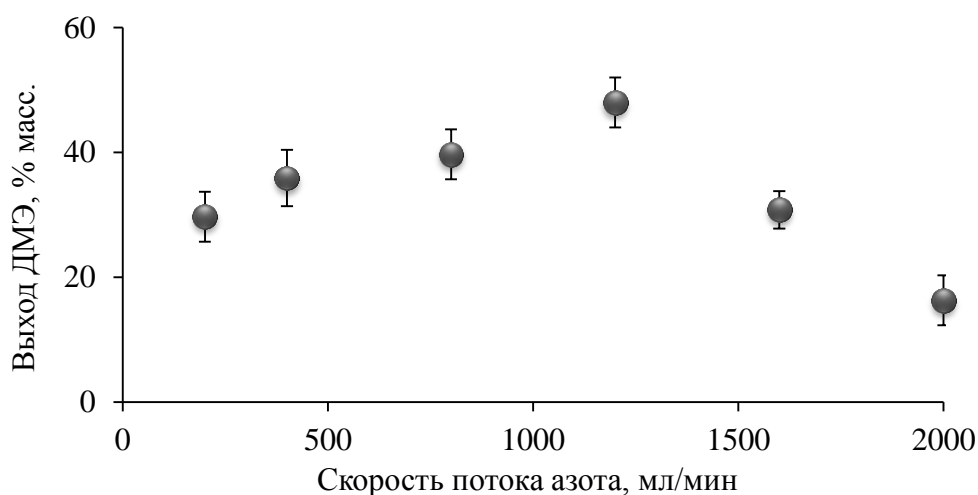


Рис. 4. Зависимость выхода ДМЭ от скорости насыщенного метанолом потока азота на силикагелевом адсорбенте АСМ при 290°C

Оценка термокatalитических превращений метанола на адсорбентах в водо–метанольном отходе различными кинетическими моделями

Весьма интересной представляется кинетика превращений метанола в зависимости от физико–химических характеристик адсорбентов. Изучали зависимости концентрации метанола от времени нахождения реакционной смеси в реакторе при 160–290°C на

адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF КС–Trockenperlen Н, BASF КС–Trockenperlen WS и НИАП–АОС. Каталитические превращения метанола на адсорбентах АСМ ($C_{Al_2O_3} = 4.6\%$) и НИАП–АОС оценивали по зависимостям логарифма концентрации и обратного содержания от времени нахождения реакционной смеси в реакторе при 290°C , скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин и атмосферном давлении (рис. 5, 6). Полученные зависимости логарифма содержания метанола от времени контакта в реакторе при 160, 200, 240 и 290°C на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF КС–Trockenperlen Н и BASF КС–Trockenperlen WS показали, что они соответствуют первому порядку реакции, а для адсорбента на основе оксида алюминия НИАП–АОС – второму.

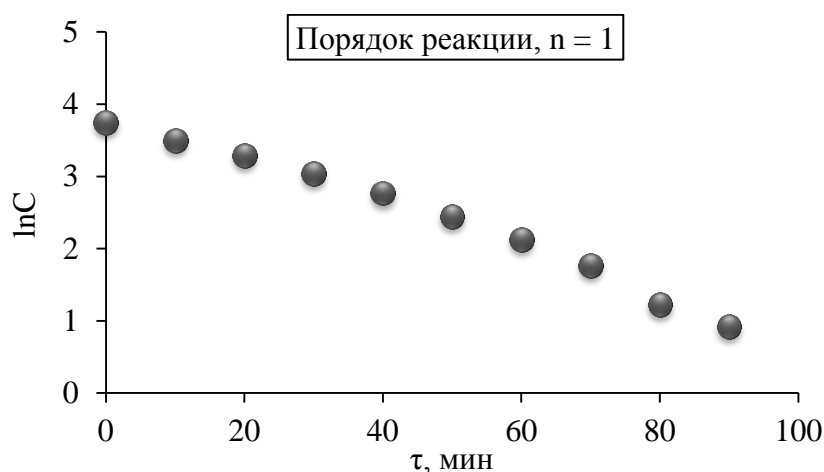


Рис. 5. Зависимость логарифма содержания метанола от времени контакта в реакторе на силикагелевом адсорбенте АСМ (290°C , скорость потока 1200 мл/мин)

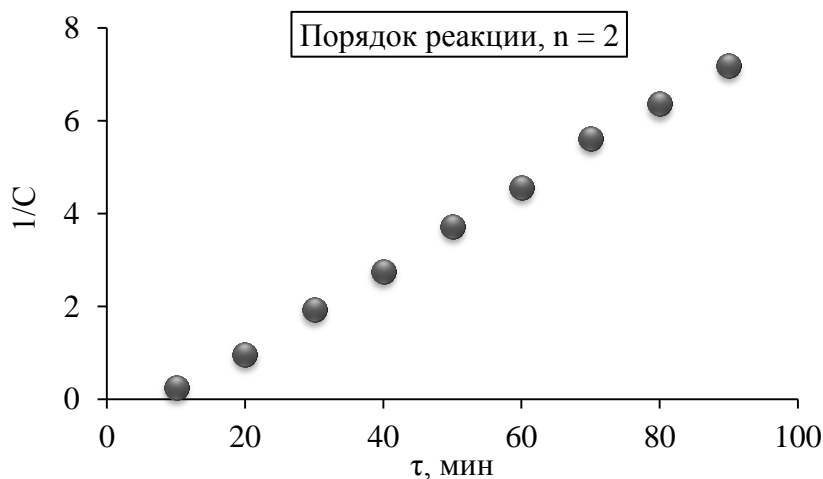


Рис. 6. Зависимость обратного содержания метанола от времени контакта в реакторе на образце на основе оксида алюминия НИАП–АОС (290°C , скорость потока 1200 мл/мин)

Структурные характеристики адсорбентов и содержания оксида алюминия (табл. 1) оказались более близки к рассчитываемой общим уравнением химического реактора кинетической модели для цеолитов Н–MFI с химической формулой $[Na_n^+(H_2O)_{16}][Al_nSi_{96-n}O_{192}]^-$, где $n < 27$. Максимальный выход ДМЭ на всех адсорбентах достигали при атмосферном давлении и температуре 290°C . В табл. 2 представлены

рассчитанные по кинетической модели значения скоростей превращения метанола при скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин.

Табл. 2. Скорости превращения метанола на адсорбентах при 160–290°C и скорости потока газа 1200 мл/мин, моль/кг·с

Марка адсорбента / концентрация Al ₂ O ₃ , %	Температура, °C			
	160	200	240	290
АСМ 1 / 4.6 ± 1.0	0.572	0.594	0.659	0.661
АСМ 2 / 4.2 ± 0.4	0.557	0.601	0.635	0.639
АСМ 3 / 3.9 ± 0.3	0.542	0.594	0.631	0.639
АСМ 4 / 3.6 ± 0.9	0.535	0.587	0.609	0.616
АСМ ВС / 13.2 ± 0.4	0.371	0.379	0.460	0.468
BASF KC–Trockenperlen H 1 / 3.2 ± 0.2	0.416	0.446	0.460	0.475
BASF KC–Trockenperlen H 2 / 3.1 ± 0.6	0.423	0.453	0.468	0.483
BASF KC–Trockenperlen H 3 / 3.1 ± 0.5	0.423	0.446	0.468	0.475
BASF KC–Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	0.297	0.304	0.317	0.319
НИАП–АОС / 98 ± 1	0.290	0.297	0.317	0.319

Энергии активации термокatalитических превращений метанола на адсорбентах определяли по Аррениусовской зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры и соотношению Si/Al. Для всех адсорбентов характер полученных зависимостей оказался одинаковым. Аррениусовская зависимость логарифма константы скорости превращения метанола на силикагелевом адсорбенте АСМ ($C_{Al_2O_3} = 4.6\%$) от обратной температуры приведена на рис. 7. Рассчитанные значения энергий активации превращения метанола на исследуемых адсорбентах сведены в табл. 3.

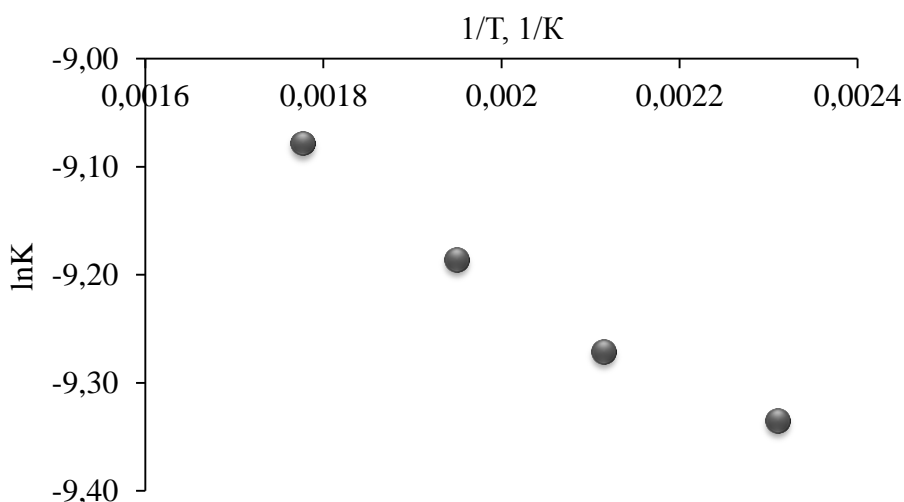


Рис. 7. Аррениусовская зависимость логарифма константы скорости превращения метанола на адсорбенте АСМ от обратной температуры при скорости потока газа 1200 мл/мин

Табл. 3. Значения энергий активации превращения метанола на адсорбентах в диапазоне 160–290°C и скорости потока 1200 мл/мин

Марка адсорбента / концентрация Al ₂ O ₃ , %	E _a , кДж/моль	
	По Аррениусовской зависимости	По соотношению Si/Al
АСМ 1 / 4.6 ± 1.0	22.1	50.5
АСМ 2 / 4.2 ± 0.4	27.6	52.4
АСМ 3 / 3.9 ± 0.3	30.7	54.2
АСМ 4 / 3.6 ± 0.9	33.4	55.7
АСМ ВС / 13.2 ± 0.4	38.6	79.2
BASF KC–Trockenperlen H 1 / 3.2 ± 0.2	38.3	47.9
BASF KC–Trockenperlen H 2 / 3.1 ± 0.6	38.3	47.3
BASF KC–Trockenperlen H 3 / 3.1 ± 0.5	38.2	47.3
BASF KC–Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	46.5	49.8
НИАП–АОС / 98 ± 1	75.5	197.4

Значения E_a для различных адсорбентов по Аррениусовской зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры лежали в пределах (22.1–75.5) кДж/моль, а по соотношению Si/Al – (50.5–197.4) кДж/моль (табл. 3). Скорость конверсии метанола на силикагеле АСМ (C_{Al₂O₃} = 4.6 %) по взаимосвязи энергии активации и скорости реакции была максимальна при 290°C и составила 0.661 моль/кг·с (табл. 2). Рассчитанные значения энергии активации по Аррениусовской зависимости и соотношению Si/Al оказались равными 22.1 и 50.5 кДж/моль, соответственно (табл. 3).

Изменение энергии активации превращений метанола на отработавшем на УПГТ разное время адсорбенте АСМ изучали при 160–290°C и скорости 1200 мл/мин потока насыщенного метанолом азота. Значения энергий активации для адсорбентов на УПГТ увеличивались с 22.1 (исходный образец) до 136.3 кДж/моль (отработавший 33 месяца) с одновременным снижением его каталитической активности адсорбентов (рис. 3).

Физико–химические процессы, протекающие на поверхности адсорбентов на УПГТ

Целевое назначение применяемых на УПГТ адсорбентов – удаление паров воды и тяжелых углеводородов из общего потока сырого технологического газа. В ходе технологического процесса на стадии регенерации протекают реакции, приводящие к закоксовыванию адсорбента. Морфологические исследования исходного и отработавшего 33 месяца на УПГТ образцов адсорбентов АСМ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в характеристическом излучении кислорода, алюминия и кремния показали их равномерное распределение по поверхности образцов (рис. 8).

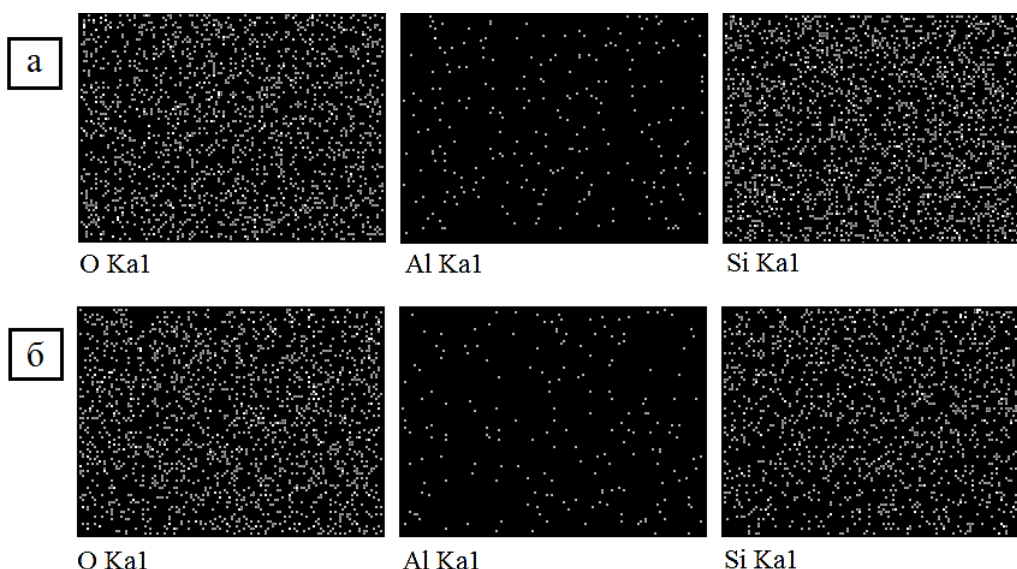


Рис. 8. Поверхности исходного (а) и отработавшего 33 месяца (б) адсорбента АСМ в характеристическом излучении кислорода, алюминия и кремния (разрешение 50 мкм)

Анализ энергодисперсионных спектров адсорбентов показывает, что на отработавшем на УПГТ 33 месяца образце появляется 8.7 % масс. углерода (рис. 9). Данный факт, по-видимому, обусловлен загрязнением адсорбента тяжелыми углеводородами и продуктами их термоллиза на УПГТ, и связан с закоксовыванием его поверхности при регенерации. Рентгенофлуоресцентный анализ свежих и отработавших на УПГТ различное время адсорбента АСМ показал, что одним из основных загрязнителей может быть сера, накапливающаяся на адсорбентах в условиях регенерации при 290°C. Концентрация серы от времени эксплуатации адсорбента менялась от 0.030 % (отработавший 4 месяца) до 0.137 % (отработавший 33 месяца).

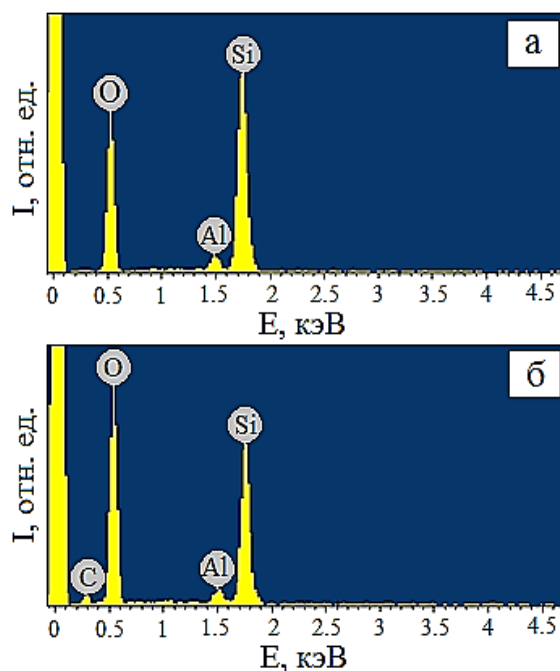


Рис. 9. Энергодисперсионный спектр исходного (а) и отработавшего 33 месяца (б) адсорбента АСМ

Возможность заполнения поверхностей адсорбентов другими компонентами в процессе эксплуатации, природу их происхождения изучили по данным ИК–спектрометрических (рис. 10) и термических исследований (рис. 11) на примере адсорбента АСМ. ИК–спектр исходного адсорбента АСМ (рис. 10а) имеет поглощения, характерные для валентных ассиметричных (1184 и 1042 см⁻¹) и симметричных колебаний Si–O (818 см⁻¹) тетраэдров SiO₄, а также валентных колебаний Si–OH (932 см⁻¹). На ИК–спектре отработавшего 33 месяца адсорбента АСМ регистрируются валентные колебания СН–групп, характерные для ароматических соединений (3034 см⁻¹) и алканов (2995, 2957 и 2857 см⁻¹), а также деформационных колебаний С–Н в ароматических соединениях (881 см⁻¹), подтверждающие факт загрязнения углеводородами (рис. 10б). Отметим также, что наблюдали ослабление поглощения валентного колебания Si–OH–группы (932 см⁻¹) в процессе работы адсорбента, что можно рассматривать как признак снижения его каталитической активности в конверсии метанола. На ИК–спектрах исходных и отработавших адсорбентов АСМ ВС, BASF КС–Trockenperlen Н и BASF КС–Trockenperlen WS наблюдали аналогичные изменения.

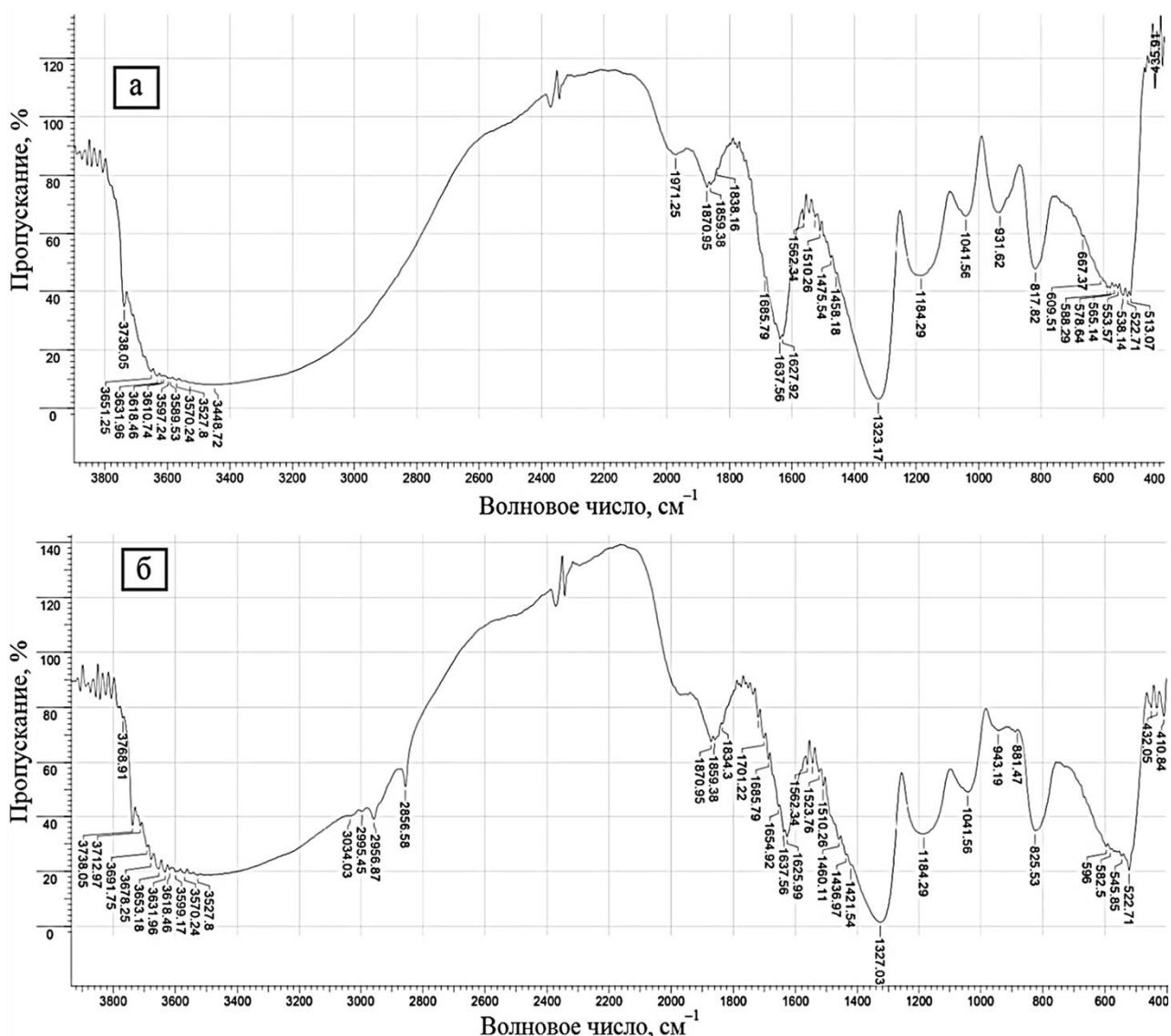


Рис. 10. ИК–спектры исходного (а) и отработавшего 33 месяца (б) адсорбента АСМ

Термический анализ исходного и отработавшего 9 и 33 месяцев в атмосфере аргона (а) и воздуха (б) в диапазоне 30–1000°С позволил оценить характер протекающих процессов на поверхности адсорбента АСМ (рис. 11).

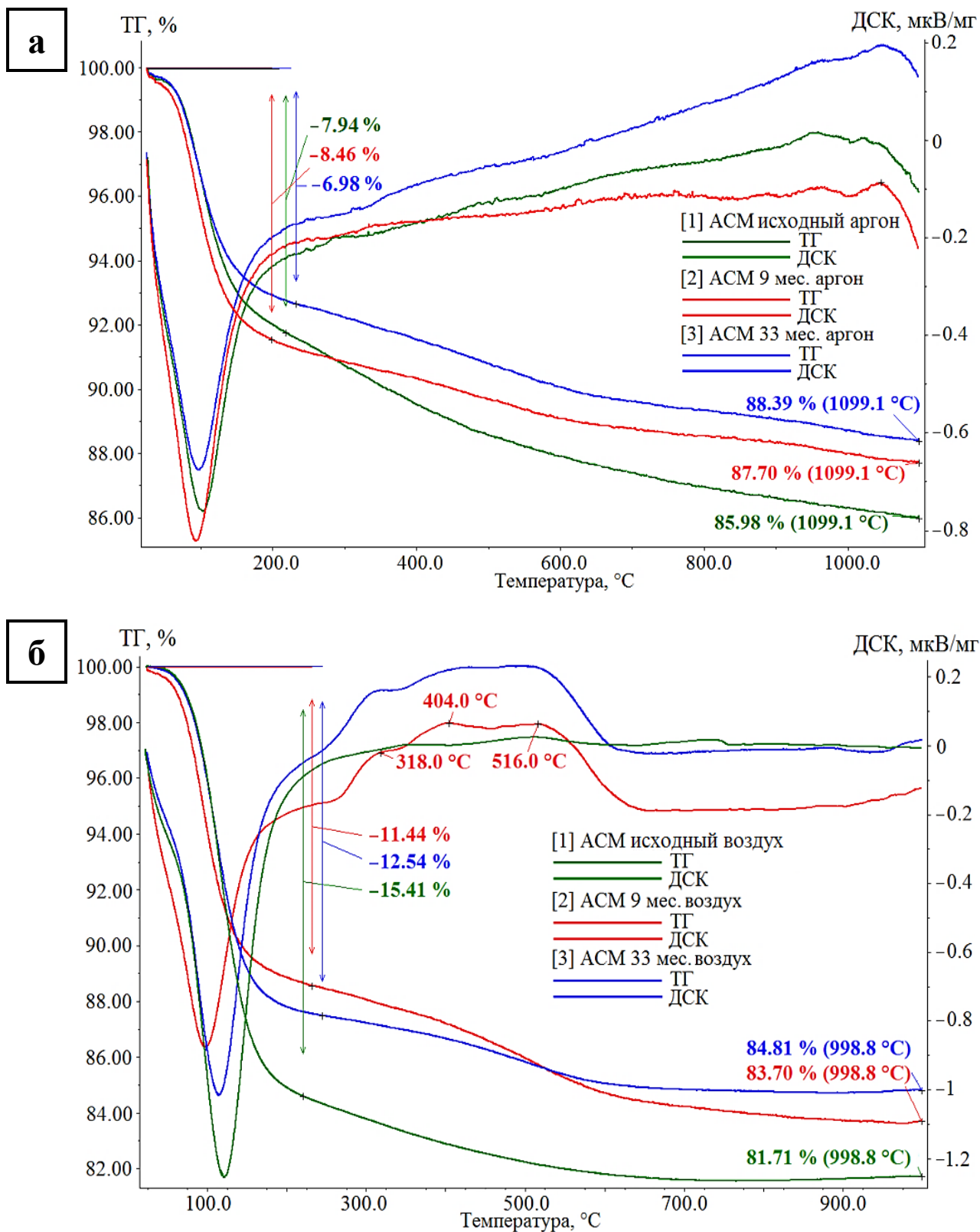


Рис. 11. Термограммы исходного и отработавшего 9 и 33 месяцев адсорбента АСМ в атмосфере аргона (а) и воздуха (б)

Адсорбенты теряли адсорбированную воду до 200°C в диапазоне от 7.0 до 8.5 % по массе в атмосфере аргона (рис. 11а). Дальнейшее снижение массы исходного адсорбента (около 6 %) на ТГ–кривой объясняется удалением кристаллизационной воды. Анализ ТГ–кривых отработавшего адсорбента показывает, что с увеличением времени их работы остаточная масса возрастает с 86.0 до 88.4 % в ряду исходный < отработавший 9 месяцев < отработавший 33 месяца за счет возможного накопления побочных компонентов, природу происхождения которых следовало установить. Адсорбенты теряли адсорбированную воду до 200°C, а также другие компоненты органического происхождения при 220–660°C с суммарной потерей от 11.4 до 15.4 % по массе в атмосфере воздуха (рис. 11б). Характер ДСК–кривых при 220–660°C показывает, что убыль массы на ТГ–кривых отработавших адсорбентов протекает с экзотермическим эффектом – выгоранием компонентов органического происхождения. Загрязнителем адсорбентов компонентом органического происхождения при очистке природного газа может турбинное масло ТП–22С, поскольку входящие в его состав антиокислительные, антикоррозионные и деэмульгирующие присадки осаждаются на адсорбенте, даже при его высокотемпературной регенерации.

Отметим также, что с термодеструкцией компонентов в атмосфере воздуха не в полной мере удаляются сорбировавшиеся на адсорбенте органические соединения (рис. 11б). Твердые остатки отработавших адсорбентов при 1000°C на 3 % «тяжелее» по сравнению с исходным. Можно полагать, что, наряду с термодеструкцией и удалением (выгоранием) органических компонентов, протекает карбонизация адсорбентов. На ДСК–кривой исходного адсорбента экзотермический эффект при 220–660°C отсутствует, но определенная убыль массы указывает на возможную структурную перестройку материала с участием кислорода воздуха. Термическое поведение других адсорбентов в диапазоне 30–1000°C также близко к вышеописанным схемам.

Для изучения возможности частичного восстановления каталитических свойств отработанных адсорбентов АСМ проводили регенерацию методом непрерывной экстракции сорбированных компонентов ацетоном в течение 5 часов в условиях регенерации до постоянной массы. Каталитические испытания при атмосферном давлении в диапазоне 160–290°C и скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин показали, что конверсия метанола и выход ДМЭ снижаются при постоянстве содержания оксида алюминия и фазового (аморфного) состояния силикагелевых адсорбентов в УПГТ (рис. 12). Накопление в образцах адсорбентов компонентов органического происхождения (углеводородов, турбинного масла, серы и др. компонентов) приводит к снижению удельной поверхности образцов и блокировке каталитических центров в процессе очистки природного газа. После регенерации адсорбентов ацетоном отработавшие 4 и 6 месяцев образцы повышали выход ДМЭ на 7–10 % масс., а конверсию метанола на 10–15 % масс. Отработавшие

9, 21 и 33 месяцев адсорбенты после регенерации ацетоном практически не повышают выход ДМЭ (1–2 % масс.) (рис. 12).

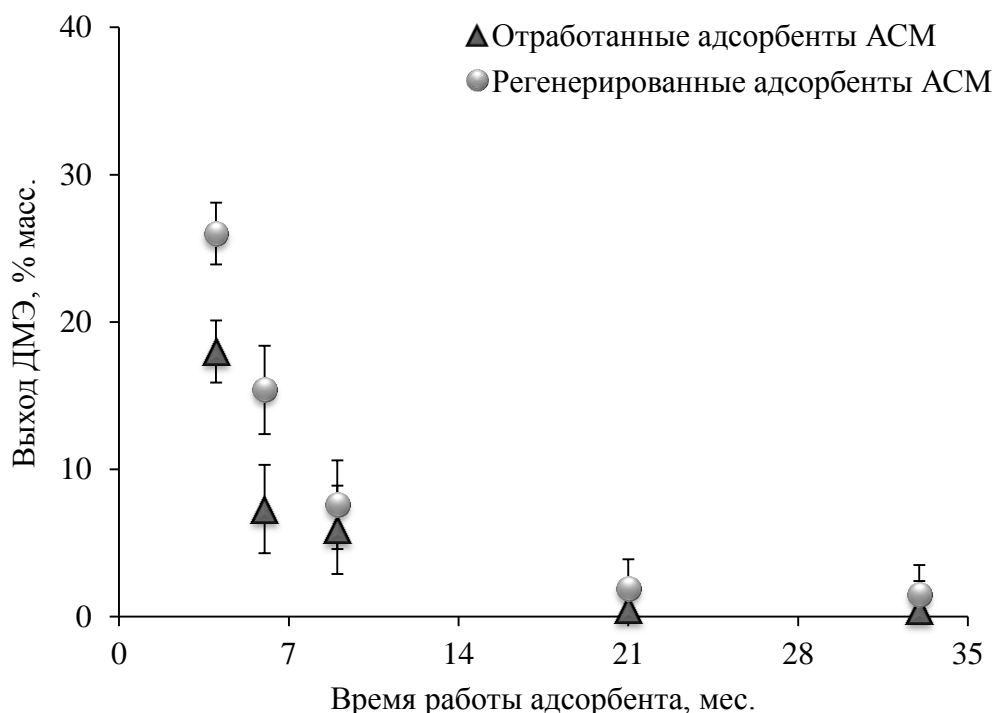


Рис. 12. Зависимость выхода ДМЭ от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ при 290°C и скорости потока газа 1200 мл/мин

Влияние газового конденсата на превращения метанола в водо–метанольном отходе природного газа

При удалении паров жидких углеводородов из природного газа на УПГТ образуется углеводородная фаза – газовый конденсат, содержащий отсутствовавшие в исходном составе природного газа метантиол, этантиол, ДМС, тетраметилбензол, пентаметилбензол и гексаметилбензол. Литературные данные по влиянию газового конденсата на превращения метанола практически отсутствуют, но данный процесс очень важен, представляет несомненный научный и практический интерес. Для оценки влияния КГС на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов АСМ в условиях превращений метанола моделировали циклический процесс работы УПГТ, включающий адсорбцию при 20°C в течение 280 минут, регенерацию при 280–290°C в течение 70 минут и охлаждение (20°C, 60 минут). При 20°C на образцы адсорбента наносили метанол, КГС и воду, идентичные по составу природному газу, а также продуктам очистки в 2022 г. Спустя 280 минут образцы сушили при 290°C в муфельной печи в течение 70 минут (стадия регенерации), а затем охлаждали до комнатной температуры 60 минут (стадия охлаждения). Описанная процедура соответствовала одному циклу работы адсорбента на промышленной установке.

В обработанных метанолом образцах снижение удельной поверхности практически не происходило ($646 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с исходными ($654 \text{ м}^2/\text{г}$), а для адсорбентов с нанесенной смесью метанола, КГС и воды величина удельной поверхности снижалась до $619 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом отметим, что значения удельного объема пор оставались постоянными. По-видимому, наличие КГС в составе газовой смеси может стать причиной снижения каталитической активности силикагелей в превращениях метанола за счет химической активности входящих в него компонентов. Каталитическая активность адсорбентов определяется количеством связанных с алюминием ОН-групп на поверхности образцов, а КГС, по-видимому, взаимодействует и снижает их химическую активность.

Оценивали влияние КГС на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов АСМ в диапазоне $120\text{--}290^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении, скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин на исходных образцах и обработанных компонентами водо-метанольной смеси (метанола, КГС и воды) адсорбентах, прошедших 20 циклов работы. Исходные и обработанные компонентами водо-метанольной смеси адсорбенты обладали различной каталитической активностью в конверсии метанола. Эффективность обработанных метанолом образцов схожа с показателем исходного адсорбента. Конверсия метанола при обработке адсорбентов смесью метанола, КГС и воды по сравнению с исходными снижалась на $22\text{--}26 \%$ масс. в диапазоне от 160 до 290°C , выход целевого продукта (ДМЭ) был также различным. Так, выход ДМЭ при $160\text{--}200^\circ\text{C}$ снижался на $9\text{--}12 \%$ масс. относительно конверсии метанола без участия газового конденсата на исходном АСМ, а в диапазоне $240\text{--}290^\circ\text{C}$ – на $4\text{--}6 \%$ масс.

ВЫВОДЫ

1. Каталитические превращения метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа на модифицированных силикагелевых адсорбентах позволили выявить основные определяющие процесс показатели – структурные свойства, элементный и фазовый составы адсорбентов, физические факторы (температура, скорости потока газа).

2. Каталитическая активность модифицированных оксидом алюминия силикагелей различных марок, используемых при очистке природного газа, изучена на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении. Установлены зависимости превращения метанола от температуры и скорости потока газа–носителя. Наиболее активным катализатором термокatalитических превращений метанола был определен адсорбент АСМ с аморфной структурой и содержанием оксида алюминия 4.6 %. Кристаллические адсорбенты АСМ ВС и НИАП–АОС оказались относительно инертными в изучаемых условиях превращениях метанола.

3. Определены основные показатели, оказывающие наибольшее влияние на свойства модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях превращений метанола, установлены взаимосвязи между энергией активации и скоростью превращения метанола. Для адсорбентов АСМ, АСМ ВС, BASF КС–Trockenperlen Н и BASF КС–Trockenperlen WS реакция термокatalитического превращения метанола в ДМЭ отвечала первому порядку по метанолу, а для адсорбента на основе оксида алюминия НИАП–АОС – второму. Для наиболее эффективного адсорбента АСМ ($C_{Al_2O_3} = 4.6 \%$) с аморфной структурой скорость превращения метанола составила 0.661 моль/кг·с при 290°C, а рассчитанные при скорости потока 1200 мл/мин по Аррениусовской зависимости и соотношению Si/Al значения энергии активации 22.1 и 50.5 кДж/моль, соответственно.

4. Каталитическая активность образцов исходного, отработавшего на УПГТ и регенерированного ацетоном адсорбента марки АСМ исследована при атмосферном давлении, изучена зависимость выхода ДМЭ от времени работы силикагелей в адсорбционных колоннах. Превращения метанола и выход ДМЭ снижались при постоянной концентрации оксида алюминия и фазового (аморфного) состояния образцов. Накопление в адсорбентах газового конденсата, компонентов органического происхождения и серы приводило к снижению удельной поверхности образцов и блокировке кatalитических центров. Отработавшие 4, 6 месяцев и регенерированные ацетоном адсорбенты повышали свою кatalитическую активность и выход ДМЭ на 7–10 % масс., а отработавшие 9, 21 и 33 месяцев – 1–2 % масс..

5. Применяемые при очистке природного газа адсорбенты теряли в условиях превращений метанола свою кatalитическую активность в присутствии газового конденсата в составе газовой смеси, что приводило к сокращению эффективности работы УПГТ. Присутствие в составе газового конденсата ароматических углеводородов – тетраметилбензола, пентаметилбензола и гексаметилбензола, склонных на стадии высокотемпературной регенерации к образованию коксовых отложений, также приводило к снижению удельной поверхности адсорбентов.

6. Конверсия метанола на адсорбенте АСМ ($C_{Al_2O_3} = 4.6 \%$) достигала максимального значения (91 % масс.) с выходом 49 % масс. ДМЭ при 290°C и скорости потока азота 1200 мл/мин. Термокаталитические свойства адсорбента АСМ, проявленные в процессе конверсии метанола, показали перспективность его использования при транспортировке природного газа по морским магистральным газотранспортным трубопроводам, что обеспечит сокращение вредных выбросов метанола в атмосферу.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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 [Temerdashev, Z.A. Catalytic activity of alumina–modified silica gels in methanol conversion to dimethyl ether / Z.A. Temerdashev, **A.S. Kostina**, A.V. Rudenko, I.A. Kolychev, A.M. Vasil'ev // Russian journal of applied chemistry. – 2021. – Vol. 94. – № 5. – P. 576–585].

5. Темердашев, З.А. Жизненный цикл используемых при очистке природного газа силикагелевых адсорбентов / З.А. Темердашев **А.С. Костина**, Э.Г. Рядно, А.М. Васильев, Л.В. Васильева, И.А. Колычев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2022. – Т. 58. – № 4. – С. 388–392 [Temerdashev, Z.A. Life cycle of silica–gel adsorbents used in natural–gas purification / Z.A. Temerdashev, **A.S. Kostina**, E.G. Ryadno, A.M. Vasil'ev, L.V. Vasil'eva, I.A. Kolychev // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. – 2022. – Vol. 94. – № 4 – P. 696–701].

6. Темердашев, З.А. Каталитическая активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола из водо–метанольного отхода природного газа / З.А. Темердашев, **А.С. Костина**, А.М. Васильев, Л.В. Васильева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23. – № 6. – С. 1024–1033.

7. Temerdashev, Z.A. Thermocatalytic conversions of methanol into dimethyl ether on silica gel adsorbents in water–methanol waste of natural gas purification / Z.A. Temerdashev, **A.S. Kostina**, E.G. Ryadno // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. – 2024. – Vol. 60. – P. 1–11.

8. Костина, А.С. Влияние газового конденсата в водометанольном отходе природного газа на конверсию метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах / **А.С. Костина**, З.А. Темердашев, И.А. Колычев // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2024. – Т. 318. – № 3. – С. 17–23.

9. 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.

10. Костина, А.С. Кинетические исследования жизненного цикла модифицированных силикагелей, используемых при очистке природного газа, газохроматографическим методом / **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.

11. 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.

12. Костина, А.С. Изучение каталитических свойств микропористого силикагелевого адсорбента в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир / **А.С. Костина**, А.В. Доброштан // Экологические проблемы промышленных городов: сборник научных трудов по материалам 10–й Международной научно–практической конференции, г. Саратов, 2021, с. 45–48.

13. Kostina, A.S. Methanol conversion to dimethyl ether over modified silica gel adsorbents / **A.S. Kostina**, Z.A. Temerdashev, I.A. Kolychev, A.M. Vasil'ev, A.V. Dobroshtan // XII International conference on chemistry for young scientists «MENDELEEV 2021», Saint Petersburg, 2021, p. 77.

14. 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.

15. Костина, А.С. Исследование каталитической активности силикагелей, используемых при очистке природного газа, в зависимости от структурных характеристик адсорбента / **А.С. Костина**, Э.Г. Рядно, А.М. Васильев, И.А. Колычев, А.В. Доброштан //

Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения: сборник научных трудов по материалам 3–ей Всероссийской научно–практической конференции, г. Саратов, 2021, с. 322–325.

16. Костина, А.С. Влияние структурных характеристик модифицированного силикагеля на его каталитическую активность / **А.С. Костина**, А.В. Доброштан, З.А. Темердашев, И.А. Колычев // Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России, г. Москва, 2022, с. 368.

17. Костина, А.С. Конверсия метанола в диметиловый эфир на промышленных силикагелевых адсорбентах / **А.С. Костина**, А.В. Доброштан // Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения: сборник научных трудов по материалам 2–й Всероссийской научно–практической конференции, г. Саратов, 2022, с. 225–227.

18. Костина, А.С. Кинетическая оценка конверсии метанола в диметиловый эфир на промышленных адсорбентах / **А.С. Костина**, С.Т. Красикова, А.А. Каунова // Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей по материалам VIII Всероссийской научно–практической конференции студентов и молодых ученых, г. Ростов–на–Дону, г. Таганрог, 2023, с. 206–207.

19. Костина, А.С. ГХ–МС идентификация и контроль конверсии компонентного состава газового конденсата на промышленных адсорбентах / **А.С. Костина**, З.А. Темердашев, И.А. Колычев // Материалы VI Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, г. Краснодар, 2023, с. 249.

Автор выражает глубокую признательность за консультации и содействие к.х.н. И.А. Колычеву, а также сотрудникам УНПК «Аналит» за оказанную методическую помощь и поддержку в проведении диссертационного исследования

Костина Анна Сергеевна

**Превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах
в водо–метанольном отходе очистки природного газа**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать

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

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

Издательско–полиграфический центр

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