

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»

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)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Темердашев З.А.

Краснодар
2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	5
Введение.....	6
1 Аналитический обзор.....	11
1.1 Общие сведения о конверсии метанола в промышленности.....	11
1.2 Каталитические превращения метанола в газовых средах	13
1.2.1 Каталитическая конверсия метанола в диметиловый эфир в безводных средах.....	14
1.2.1.1 Влияние состава и структурных характеристик кислотно–основных катализаторов на конверсию метанола в диметиловый эфир в безводных средах	17
1.2.1.2 Влияние температуры, давления, скорости потока на конверсию метанола в диметиловый эфир в безводных средах.....	19
1.2.2 Каталитическая трансформация метанола в углеводороды	28
1.3 Метанол в качестве ингибитора гидратообразования на газодобывающих предприятиях	31
1.4 Химические процессы, протекающие на установках подготовки газа к транспорту.....	33
1.4.1 Метилирование аренов метанолом и диметиловым эфиром на кислотно–основных катализаторах.....	34
1.4.2 Тиолирование низших спиртов в присутствии кислотных и основных катализаторов	35
1.5 Жизненный цикл используемых при очистке природного газа модифицированных силикагелевых адсорбентов.....	39
1.6 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования	41
2 Экспериментальная часть.....	44
2.1 Средства измерения, вспомогательные материалы, реактивы.....	44
2.2 Объекты исследования	45

2.3 Методы анализа исследуемых адсорбентов	46
2.3.1 Структурные характеристики адсорбентов	46
2.3.2 Рентгенофлуоресцентный анализ образцов адсорбентов	47
2.3.3 Фазовый состав адсорбентов	49
2.3.4 Морфология поверхности адсорбентов	50
2.3.5 ИК–спектрометрический анализ адсорбентов	53
2.3.6 Термический анализ адсорбентов	54
2.4 Термокаталитические превращения метанола на силикагелевых адсорбентах	55
2.5 Хроматографическое определение метанола в исходной смеси и продуктах реакции	57
2.6 ГХ–МС идентификация и определение продуктов термокаталитических превращений метанола	57
3 Результаты и обсуждения	59
3.1 Структурные характеристики, элементный и фазовый состав модифицированных силикагелевых адсорбентов	59
3.2 Превращения метанола в диметиловый эфир на модифицированных силикагелевых адсорбентах	60
3.2.1 Влияния оксида алюминия, температуры и скорости потока реакционной смеси на термокаталитические превращения метанола	61
3.2.2 Кинетика термокаталитических превращений метанола в диметиловый эфир на адсорбентах в водо–метанольном отходе	70
3.3 Физико–химические процессы, протекающие на поверхности адсорбентов, в процессе работы УПГТ	77
3.4 Оценка возможности химической регенерации каталитических свойств отработанных адсорбентов	80
3.5 Влияние газового конденсата на превращения метанола в водо–метанольном отходе природного газа	82
Заключение	87
Список использованных источников	89

Приложение А	112
Приложение Б	114
Приложение В.....	117
Приложение Г	120
Приложение Д.....	124

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

УПГТ – установка подготовки газа к транспорту

ДМС – диметилсульфид

ДМЭ – диметиловый эфир

СУТО – стационарная установка термического обезвреживания

ЖУВ – жидкие углеводороды

ДЭЭ – диэтиловый эфир

КГС – конденсат газовый стабильный

БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ИК–спектр – инфракрасный спектр

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГ – термогравиметрия

ПВД – пламенно–ионизационный детектор

ГХ–МС – газовая хроматография с масс–спектрометрическим детектированием

ВВЕДЕНИЕ

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.

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

термокаталитического превращения метанола на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC–Trockenperlen H и BASF KC–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. Термокаталитические 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 термокаталитических превращений метанола на адсорбентах в водо–метанольном отходе с применением различных кинетических моделей;
- сравнительный анализ модифицированных силикагелевых адсорбентов в термокаталитических превращениях метанола;
- результаты исследований по влиянию газового конденсата на конверсию метанола в водо–метанольном отходе природного газа на адсорбентах;
- анализ причин снижения термокаталитической 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 литературными данными по данной тематике.

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).

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

1 Аналитический обзор

1.1 Общие сведения о конверсии метанола в промышленности

Рост объемов производства метанола в химической промышленности и энергетическом секторе связан с использованием в качестве сырья и метилирующего агента при синтезе формальдегида, ДМЭ, уксусной кислоты, олефинов, диметилтерефталата, метилметакрилата и других химических соединений, а также с применением в двигателях внутреннего сгорания и топливных элементах [1, 2]. Конверсию метанола, как правило, осуществляют на высокоселективных гетерогенных катализаторах различного состава в безводных системах [3]. Ключевыми структурными мономерами для дальнейших процессов нефтехимического и химического синтеза являются получаемые из метанола низшие олефины C_2-C_4 и ДМЭ, при этом в качестве катализаторов используют модифицированные и немодифицированные цеолиты типов H-ZSM-5, H-ZSM-34, H-ZSM-45, H-ZKU-4, силикоалюмофосфаты SAPO-34, гетерополикислоты $H_3PW_{12}O_{40}$ [4, 5].

В условиях низких температур на газодобывающих предприятиях России метанол широко применяют в качестве антигидратного агента для предупреждения гидратообразования [6, 7]. С другой стороны, в силу высокой токсичности метанола, высок риск повышенного негативного воздействия данного вещества на окружающую среду. При транспортировке по морским участкам трубопроводов подготовке природного газа предъявляются более высокие требования, чем по наземным участкам [8, 9]. Это связано с необходимостью проведения более дорогостоящего технического обслуживания пролегающего по дну моря трубопровода, а также более высокими требованиями к качеству газа стран-потребителей, которым поставляется по морским участкам (таблица 1). Согласно действующему СТО Газпром 089 контролируемые

показателями природного газа являются плотность, температура точки росы по воде и по углеводородам, число Воббе.

Таблица 1 – Контролируемые показатели природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам [8, 9]

Наименование показателя	СТО Газпром 089, не более		Контрактные показатели, не более
	Умеренный макроклимат	Холодный макроклимат	
Температура точки росы по воде: – зимний период, °С – летний период, °С	(P = 3.92 МПа) – 10.0 – 10.0	(P = 3.92 МПа) – 20.0 – 14.0	(P = 5.5 МПа) – 25.0
Температура точки росы по углеводородам: – зимний период, °С – летний период, °С	от 2.5 МПа до 7.5 МПа		(P = 4.2 МПа)
	– 2.0 – 2.0	– 10.0 – 5.0	– 16.0
Массовая концентрация сероводорода, г/м ³	0.007		0.005
Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м ³	0.016		0.015
Массовая концентрация общей серы, г/м ³	0.030		0.015
Молярная доля кислоро– да, %	0.020		0.0010
Молярная доля диоксида углерода, %	2.5		1.4

Для удаления паров воды и тяжелых углеводородов при транспортировке природного газа на морских участках используют адсорбционный метод на УПГТ на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах различных марок [10–12]. Для этих целей в Российской Федерации применяют адсорбенты – силикагелевый микропористый АСМ, силикагелевый BASF КС–Trockenperlen Н и адсорбенты защитного слоя – силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, силикагелевый водостойкий BASF КС–Trockenperlen WS, адсорбент на основе оксида алюминия НИАП–АОС. Регенерация насыщенного

алюмосиликатного слоя от адсорбированных компонентов сопровождается выделением в газовую фазу с последующей конденсацией и образованием жидкого отхода – водо–метанольной смеси [13], требующей дальнейшей утилизации. Помимо основного предназначения адсорбентов было замечено, что в ходе технологического процесса на УПГТ при нагревании модифицированного силикагеля на стадии регенерации протекают реакции, когда адсорбент выступает в качестве катализатора, способствующего химическим превращениям некоторых компонентов транспортируемого природного газа – метанола, углеводородов и других [14].

Диссертационное исследование посвящено изучению каталитических превращений извлеченного из природного газа метанола в технологическом процессе работы УПГТ с модифицированными силикагелевыми адсорбентами. При постановке и проведении экспериментальных и теоретических исследований анализировали литературные данные по особенностям превращений метанола в ДМЭ и углеводороды в условиях каталитического воздействия адсорбентов в различных средах, кинетическим моделям расчета скорости и энергии активации конверсии метанола в ДМЭ на цеолитах и оксиде алюминия. Обсуждены возможные допущения моделей, характеризующих реальные терموкаталитические системы, а также возможность превращений аренов и сероводорода с образованием ДМС, тетраметилбензола, пентаметилбензола, гексаметилбензола в процессах работ промышленных установок.

1.2 Каталитические превращения метанола в газовых средах

Термокаталитические превращения метанола в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем, как правило, проводят в безводной среде [15, 16], при этом кислотно–основные катализаторы обладают активными центрами двух видов: кислотные центры, обусловленные наличием водорода в алюмосиликатном комплексе (рисунок 1а), и окисные центры – наличием поверхностных

гидроксильных групп, связанных с алюминием [17, 18] (рисунок 1б). Первый вид активных центров участвует в реакциях превращения углеводородов, второй – в реакциях дегидратации спиртов [19].

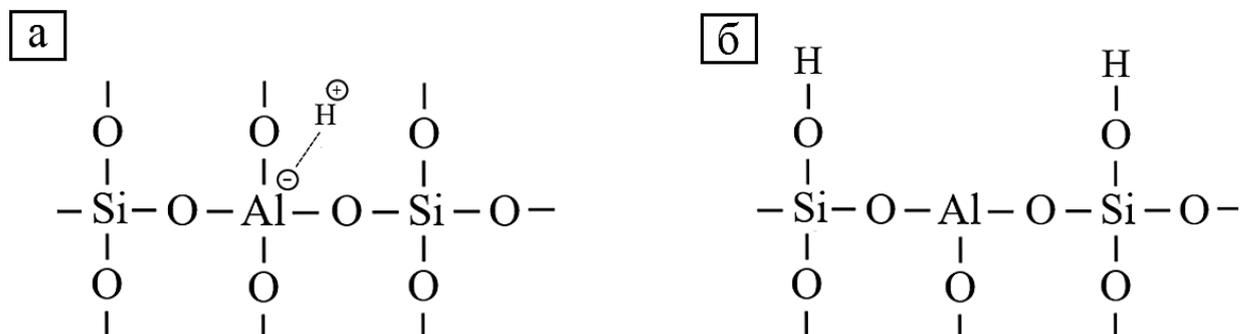


Рисунок 1 – Кислотные (а) и окисные (б) активные центры кислотно–основных катализаторов

1.2.1 Каталитическая конверсия метанола в диметиловый эфир в безводных средах

На сегодняшний день в качестве катализаторов для получения ДМЭ из метанола применяют цеолиты различных структурных типов – H-ZSM [20], H-ZSM-5 [21], ZSM-5-Al₂O₃, ZSM-5-TiO₂ [22], Z-Y [23], H-SSZ-13 [24], KFI [25]; алюмосиликаты – MCM-41-C₃H₇-SO₃H [26], Al-MCM-41 [27]; наноразмерные силикоалюмофосфаты – nano-SAPO-11 [28]; модифицированный оксид алюминия – Fe₃O₄/γ-χ-Al₂O₃, CuO/γ-χ-Al₂O₃ [29], P-γ-Al₂O₃ [30], Ag₂O/γ-χ-Al₂O₃, CuO/γ-χ-Al₂O₃, Ag₂O-CuO/γ-χ-Al₂O₃ [31] и гетерополикислоты на подложке из диоксида кремния – PW/SiO₂, SiW/SiO₂ [32]. Условия протекания термокаталитических процессов конверсии метанола в ДМЭ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Катализаторы термokatалитической конверсии метанола в ДМЭ

Катализатор	T, °C	P, МПа	Скорость, мл/мин	Конверсия метанола, %	Селективность по ДМЭ, %	Ссылка
Цеолиты различных структурных типов						
HZSM-5	240	0.4	н/д	80	100	[33]
HP-CaA-1 HP-CaA-2 HP-CaA-3	400	Атмосферное	50	37 48 58	93 94 99	[34]
Силикоалюмофосфаты						
SAPO-5 SAPO-11 SAPO-41	250-400	Атмосферное	30	85-100 44-95 81-100	до 68 до 100 до 82	[35]
Алюмосиликаты						
Al-HMS	250	0.2	н/д	55	100	[36]
Al-MCM-41	250-450	Атмосферное	230-1330	45-73	н/д	[37]
Оксид алюминия						
γ - χ -Al ₂ O ₃	30	0.1	н/д	100	90	[38]
γ - χ -Al ₂ O ₃ CuO/ γ - χ -Al ₂ O ₃ PdO/ γ - χ -Al ₂ O ₃ CuO-PdO/ γ - χ -Al ₂ O ₃	100-400	Атмосферное	20	9-90 23-91 12-92 6-96	н/д н/д н/д н/д	[39]

Продолжение таблицы 2

Катализатор	T, °C	P, МПа	Скорость, мл/мин	Конверсия метанола, %	Селективность по ДМЭ, %	Ссылка
Гетерополиокислоты и их соли						
HSiW/SiO ₂ HSiW/TiO ₂ HSiW/ZrO ₂ HSiW HSiW/BN HSiW/CeO	140–240	0.1–2.4	н/д	до 90 до 80 до 60 до 40 до 25 до 5	до 100	[40]
CuPW CuSiW FePW FeSiW	100 100 250 250	Атмосферное	30	н/д 72 91 н/д	100 100 100 100	[41]
Модифицированные глинистые материалы						
PCH PCH–Al PCH–Ti PCH–Zr	100–325	Атмосферное	20	до 15 до 85 до 68 до 73	н/д до 100 н/д н/д	[42]
Монтмориллонит K10	300	Атмосферное	н/д	80	100	[43]

н/д – нет данных

1.2.1.1 Влияние состава и структурных характеристик кислотно–основных катализаторов на конверсию метанола в диметиловый эфир в безводных средах

Наиболее подробно и информативно процессы с участием в качестве катализатора оксидов алюминия обсуждены в обзоре [44], в котором активность кислотно–основных катализаторов в дегидратации простых спиртов объясняется кислотностью связанных с алюминием поверхностных гидроксильных групп, а также кристаллической структурой оксида алюминия. Каталитическая активность γ - Al_2O_3 обусловлена условиями формирования свойств его поверхностной гидрофобности/гидрофильности в процессе синтеза, которая связана с количеством тетраэдрических центров алюминия и поверхностной кислотностью катализатора [45]. В частности, высокая кислотность алюмосиликатных катализаторов по Бренстеду приводит к увеличению дегидратационной активности спиртов [46–48]. С другой стороны, высокая кислотность по Бренстеду и Льюису может приводить к образованию большого количества кокса и, следовательно, к быстрой дезактивации катализатора [49].

Авторы [45] изучили возможность протекания процессов конверсии метанола в ДМЭ в температурном диапазоне 200–400°C при атмосферном давлении на Al_2O_3 , где его каталитическая активность в указанной реакции снижается в зависимости от фазового состояния в следующей последовательности: η - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \gg \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \gg \gamma$ - χ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \gg \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx \kappa$ - Al_2O_3 . Отмечено, что конверсия метанола в ДМЭ на η - Al_2O_3 достигает максимума при 300°C, что составляет около 90 % масс., а последние две формы фазового состояния практически не проявляют каталитическую активность.

Модификация Al_2O_3 оксидами меди и цинка, а также их смесями – CuO/γ - Al_2O_3 , ZnO/γ - Al_2O_3 , $\text{ZnO-CuO}/\gamma$ - Al_2O_3 [50], оксидом ванадия – $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [51], оксидом палладия – PdO/γ - χ - Al_2O_3 [52], сульфатом титана –

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [53], а также галогенирующими агентами – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NH}_4\text{F}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ [54, 55], способствует улучшению его каталитической активности в конверсии метанола по сравнению с немодифицированным образцом. Данный факт обусловлен повышением удельной поверхности и среднего диаметра пор модифицированных катализаторов, а также подтверждается увеличением выхода ДМЭ в термокаталитических превращениях метанола с селективностью процесса до 100 %.

Немодифицированные оксидом алюминия мезопористые кремнеземы SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15) и MCF (Muon-Catalyzed Fusion) каталитически неактивны в конверсии метанола в ДМЭ при атмосферном давлении в диапазоне 125–300°C [56], в то время как после нанесения на них оксидов алюминия с получением модифицированных образцов SBA-15-SO₃H-Al и MCF-SO₃H-Al конверсия метанола начинается при 125°C и достигает 80 % масс. при 300°C [56]. При этом материалы SBA-15-SO₃H-Al и MCF-SO₃H-Al оказались более активными в термокаталитических превращениях метанола по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что связано с оптимальной концентрацией кислотных центров на их поверхности [56].

Авторы [57] изучили выход ДМЭ в конверсии метанола в зависимости от состава и порометрических характеристик катализаторов на основе оксида алюминия – DME-SCAT, DME-AlS1, DME-AlS2, DME-AlS3, DME-AlS4 и DME-AlS5. Селективность образования ДМЭ при 300°C и атмосферном давлении повышается с 58.6 до 75.6 % масс. с уменьшением концентрации Al_2O_3 (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние состава модифицированных кремнеземом катализаторов на выход ДМЭ [57]

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Размер пор, нм	Фазовое состояние	C _{Al₂O₃} , %	Выход ДМЭ, % масс.
DME–SCAT	250.2	10.18	Бемит	30.7	63.2
DME–AIS1	252.4	6.75	Кубический Al ₂ O ₃	23.3	58.6
DME–AIS2	286.7	6.48		22.1	64.7
DME–AIS3	333.8	6.75		20.2	71.3
DME–AIS4	363.5	5.32	Аморфное	19.1	73.4
DME–AIS5	383.2	5.63		17.2	75.6

Конверсия метанола в ДМЭ на цеолитах ZSM–5 максимальна при 160°C и снижается с увеличением соотношения Si/Al с 12 до 40 [58]. Щелочная обработка и кислотное выщелачивание увеличивают жизненный цикл цеолитов ZSM–5 и способствуют образованию дополнительных мезопор с соотношениями Si/Al с 25 до 50 [59], но при этом требуется контроль фазового состава образцов, дабы исключить образование внекаркасных аморфных частиц алюминия, которые могут вызвать отрицательный каталитический эффект [60].

1.2.1.2 Влияние температуры, давления, скорости потока на конверсию метанола в диметиловый эфир в безводных средах

Температура является одним из ключевых параметров, определяющих эффективность кислотно–основных катализаторов в термокatalитических превращениях метанола в ДМЭ в безводных средах [61, 62] (таблица 1). Авторы [63] изучили выход ДМЭ на силикоалюмофосфатах SAPO–34 в температурном диапазоне 250–450°C и давлении 3–30 атм. При температурах

ниже 150°C конверсия метанола не происходит, с увеличением температуры до 300°C выход ДМЭ растет, а конверсия метанола выходит на плато.

При исследовании влияния давления на эффективность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в термokatалитической конверсии метанола в ДМЭ [64] оптимальными оказались температура катализа 380°C, давление 16 бар, в этом случае выход ДМЭ составил 91 % масс.

Оценка влияния температуры и скорости насыщенного метанолом потока азота на физико-химические свойства и дезактивацию модифицированного ионами калия цеолита K-H-ZSM-5 в процессе синтеза ДМЭ из метанола обсуждена в [65]. Установлено, что конверсия метанола возрастает в 0.3–7 раз с увеличением давления системы от 1 до 10 бар в интервале температур 190–400°C. Увеличение скорости потока азота приводило к снижению конверсии метанола при температурах до 250°C и повышало селективность образования ДМЭ при 250–400°C до 100 %.

Присутствие 20 % масс. воды в насыщенном метанолом газовом потоке азота снижает каталитическую активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в конверсии метанола примерно в 12.5 раз по сравнению с сухим метанолом [66]. Такой отрицательный эффект авторы [67, 68] объясняют конкуренцией молекул воды и метанола за активные кислотные участки на поверхности катализатора.

Для описания кинетики образования ДМЭ в термokatалитических превращениях метанола на цеолитах используют основанные на общем уравнении химического реактора модели [21, 69, 70]. Модели расчета скорости конверсии метанола в ДМЭ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их математическое описание проводятся по уравнению G. Vergis, которое дает удовлетворительное согласование с экспериментальными данными [71, 72] (таблица 4).

Таблица 4 – Модели расчета скорости конверсии метанола в ДМЭ на цеолитах и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их математическое описание

Катализатор	Скорость реакции	Модель	Механизм	Ссылка
H-MFI	$-r_{\text{MeOH}}(T) = k \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$		Ассоциативный	[69]
ZSM-5	$-r_M = k \left(\frac{K_{\text{MeOH}} C_{\text{MeOH}}}{1 + K_{\text{MeOH}} C_{\text{MeOH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{DMЭ}} C_{\text{DMЭ}}} \right)^2 \quad (2)$	Ленгмюра–Хиншельвуда	Ассоциативный	[21, 70]
	$-r_M = k \frac{K_{\text{MeOH}} C_{\text{MeOH}}}{(1 + K_{\text{MeOH}} C_{\text{MeOH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{DMЭ}} C_{\text{DMЭ}})^2} \quad (3)$		Диссоциативный	
	$-r_M = k \frac{K_{\text{MeOH}} C_{\text{MeOH}}^2}{(1 + K_{\text{MeOH}} C_{\text{MeOH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{DMЭ}} C_{\text{DMЭ}})^2} \quad (4)$	Ридила–Или	–	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$-r_M = \frac{k K_{\text{MeOH}}^2 C_{\text{MeOH}}^2}{(1 + 2(K_{\text{MeOH}} C_{\text{MeOH}})^{2/3} + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}})^3} \quad (7)$	Ленгмюра–Хиншельвуда	Ассоциативный	[64]
	$-r_M = \frac{k C_{\text{MeOH},0}^2}{X_{\text{MeOH},e}} (X_{\text{MeOH},e} - X_{\text{MeOH}}) (X_{\text{MeOH},e} - (2X_{\text{MeOH},e} - 1) X_{\text{MeOH}}) \quad (5)$			[71]
	$-r_M = k \frac{K_{\text{MeOH}}^2 \left(C_{\text{MeOH}}^2 - \frac{C_{\text{DMЭ}} C_{\text{MeOH}}}{K} \right)}{(1 + 2\sqrt{K_{\text{MeOH}} C_{\text{MeOH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}})^4} \quad (6)$			[72]

где k – константа скорости конверсии метанола в ДМЭ;

E_a – энергия активации конверсии метанола в ДМЭ, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·К;

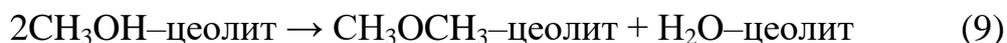
K_{MeOH} , $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и $K_{\text{DMЭ}}$ – константа равновесия метанола, воды и ДМЭ, соответственно;

C_{MeOH} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$ и $C_{\text{DMЭ}}$ – концентрация метанола, воды и ДМЭ, соответственно;

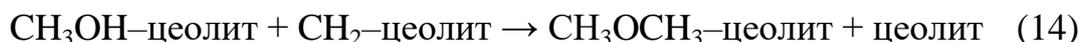
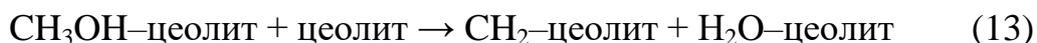
$C_{\text{MeOH},0}$ – концентрация метанола на входе в реактор;

$X_{\text{MeOH},e}$ – равновесная конверсия метанола.

Кинетическая модель Ленгмюра–Хиншельвуда предусматривает ассоциативный и диссоциативный механизмы конверсии метанола (таблица 4). Ассоциативный механизм предполагает адсорбцию метанола на поверхности катализатора за счет водородных связей с кислотными центрами Бренстеда и образованием промежуточных веществ – интермедиатов, с последующим их взаимодействием с молекулами метанола из газовой фазы и переходящие в ДМЭ согласно уравнений 8–11 [21]:



Диссоциативный механизм схож с моделью Или–Ридила и предполагает дегидратацию адсорбированного метанола с образованием поверхностной метоксигруппы, а также ее взаимодействие с молекулой спирта из газовой фазы [21]. В диссоциативном механизме модели Ленгмюра–Хиншельвуда, наряду с образованием ДМЭ, допускается одновременное взаимодействие различных промежуточных веществ, в отличие от модели Или–Ридила [21] согласно уравнениям 12–16:





Напрямую выделить конкретный механизм конверсии метанола в ДМЭ (ассоциативный или диссоциативный) в рамках кинетической модели Ленгмюра–Хиншельвуда не представляется возможным, поскольку рассчитанные по экспериментальным данным кинетические параметры в обоих случаях обоснованы, и удовлетворяют возможным физическим ограничениям [21]. Кроме того, в большинстве исследований для описания кинетики конверсии метанола в ДМЭ применяют модели, основанные на лучшей корреляции экспериментальных и теоретических данных, для упрощения реальной термokatалитической системы, отличающиеся следующими допущениями [21, 73, 74]:

- радиальной диффузией тепла и массы пренебрегают (поршневое течение);
- потери тепла в окружающую среду не учитываются (адиабатический реактор);
- различия в температуре между подаваемым газообразным потоком и поверхностью катализатора незначительны;
- температура внутри каждой гранулы катализатора равномерна.

Указанные допущения лежат в основе модели G. Vercic и J. Levec [75], предназначенной для описания скорости конверсии метанола в ДМЭ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в температурном интервале 290–360°C и давлении 2.1 бар. Расчет кинетических констант конверсии метанола в ДМЭ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводился по приведенным в таблице 5 зависимостям.

Таблица 5 – Кинетические константы конверсии метанола в ДМЭ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [75]

Константа, ед. изм.	Экспериментальное значение	Кажущееся Значение
Константа скорости реакции, $k, \frac{\text{кмоль}}{\text{кг} \times \text{ч}}$	$5.35 \times 10^{13} \times \exp\left(\frac{-17280}{T}\right)$	$6.60 \times 10^8 \times \exp\left(\frac{-10800}{T}\right)$
Константа адсорбции метанола, $K_{\text{MeOH}}, \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$	$5.39 \times 10^{-4} \times \exp\left(\frac{8487}{T}\right)$	$0.72 \times 10^{-2} \times \exp\left(\frac{830}{T}\right)$
Константа адсорбции воды, $K_{\text{H}_2\text{O}}, \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$	$8.47 \times 10^{-2} \times \exp\left(\frac{5070}{T}\right)$	$0.45 \times 10^{-2} \times \exp\left(\frac{1130}{T}\right)$

В общем виде расчет скорости конверсии метанола в ДМЭ при условии постоянства температуры и отсутствия протекания побочных реакций на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ подробно изложен в [76] и описывается уравнением:

$$r_{\text{ДМЭ}} = k \left(P_{\text{MeOH}}^2 - \frac{P_{\text{ДМЭ}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}{K} \right) \theta \quad (17)$$

где $r_{\text{ДМЭ}}$ – количество моль ДМЭ, образующееся на единицу массы катализатора в единицу времени;

k – константа скорости конверсии метанола в ДМЭ;

P_{MeOH} , $P_{\text{ДМЭ}}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальные давления метанола, ДМЭ и воды, соответственно;

K – константа равновесия;

θ – величина, учитывающая ослабление активности катализатора ввиду высокой адсорбционной способности воды [77].

А.Т. Агуауо с сотрудниками [78] установили взаимосвязь константы равновесия конверсии метанола в ДМЭ, K , с температурой, T , K , которая описывается уравнением:

$$K = \exp\left(-9.76 + \frac{3.20 \times 10^3}{T} + 1.07 \log T - 6.57 \times 10^{-4} \times T + 4.90 \times 10^{-8} \times T^2 + \frac{6.05 \times 10^3}{T^2}\right) \quad (18)$$

Проверка кинетических моделей [76] проводится подбором кинетического уравнения по экспериментально полученным данным методом Марквардта с использованием пакета прикладных программ Matrix Laboratory (таблица 6).

Таблица 6 – Кинетические модели конверсии метанола в ДМЭ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [76]

Порядок кинетической модели	Ослабление активности катализатора θ
0	1
Экспоненциальные кинетические модели	
1	$e^{-K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}$ (19)
Экспоненциальные кинетические модели	
2	$e^{-K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n}$ (20)
3	$e^{-K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n} \times e^{-K_{\text{MeOH}} \times P_{\text{MeOH}}}$ (21)
4	$e^{-K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n} \times e^{-K_{\text{MeOH}} \times P_{\text{MeOH}}^m}$ (22)
5	$e^{-K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n} \times e^{-K_{\text{MeOH}} \times P_{\text{MeOH}}^m} \times e^{-K_{\text{DMЭ}} \times P_{\text{DMЭ}}}$ (23)
6	$e^{-K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n} \times e^{-K_{\text{MeOH}} \times P_{\text{MeOH}}^m} \times e^{-K_{\text{DMЭ}} \times P_{\text{DMЭ}}^q}$ (24)
Гиперболические кинетические модели	
7	$\frac{1}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n}$ (25)
8	$\frac{1}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n + K_{\text{MeOH}} \times P_{\text{MeOH}}}$ (26)
9	$\frac{1}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n + K_{\text{MeOH}} \times P_{\text{MeOH}}^m}$ (27)
10	$\frac{1}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n + K_{\text{MeOH}} \times P_{\text{MeOH}}^m + K_{\text{DMЭ}} \times P_{\text{DMЭ}}}$ (28)
11	$\frac{1}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n + K_{\text{MeOH}} \times P_{\text{MeOH}}^m + K_{\text{DMЭ}} \times P_{\text{DMЭ}}^q}$ (29)
12	$\frac{1}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n + K_{\text{MeOH}} \times P_{\text{MeOH}}^m + K_{\text{DMЭ}} \times P_{\text{DMЭ}}^q)^x}$ (30)

где P_{MeOH} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и $P_{\text{DMЭ}}$ – парциальные давления метанола, воды и ДМЭ, соответственно;
 K_{MeOH} , $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и $K_{\text{DMЭ}}$ – величины, определяющие способность метанола, воды и ДМЭ к адсорбции, соответственно;
 а n , m , q и x – кинетические параметры подгонки по методу Марквардта.

Модель нулевого порядка (модель 0), в отличие от моделей 1–6, не учитывает влияние воды на кинетику конверсии метанола в ДМЭ. В моделях 7–12 учитывается возможность адсорбции метанола и ДМЭ на кислотных участках $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дискриминацию конкурирующих кинетических моделей с целью выбора наиболее соответствующей полученным экспериментальным данным проводят по критерию Фишера (F–тест). Авторы [76] установили, что скорость конверсии метанола в ДМЭ, $r_{\text{ДМЭ}}$, на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ удовлетворительно описывается моделью 6 и уравнением:

$$r_{\text{ДМЭ}} = k \times \left(P_{\text{MeOH}}^2 - \frac{P_{\text{ДМЭ}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}{K} \right) \times e^{-K_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^n} \times e^{-K_{\text{MeOH}} \times P_{\text{MeOH}}^m} \times e^{-K_{\text{ДМЭ}} \times P_{\text{ДМЭ}}^q} \quad (31)$$

Рассчитанные кинетические константы конверсии метанола в ДМЭ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при давлениях $1.5\text{--}40 \times 10^5$ Па, температурах катализа $150\text{--}450^\circ\text{C}$ и скоростях потока $0.005\text{--}1.0 \frac{\text{г катализатора} \times \text{ч}}{\text{г метанола}}$ представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Кинетические константы конверсии метанола в ДМЭ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [76]

Константа, ед. изм.	Значение
Константа скорости конверсии метанола в ДМЭ, $k, \frac{\text{моль}}{\text{г катализатора} \times \text{ч} \times \text{Па}^2}$	2.64×10^{-7}
Энергия активации, $E_a, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	263.6
Способность воды к адсорбции, $K_{\text{H}_2\text{O}}, \frac{1}{\text{Па}^{0.36}}$	0.171
Изменение энтальпии воды, $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	3.60
Способность метанола к адсорбции, $K_{\text{MeOH}}, \frac{1}{\text{Па}^{1.86}}$	1.68×10^{-9}
Изменение энтальпии метанола, $\Delta H_{\text{MeOH}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	2.01
Способность ДМЭ к адсорбции, $K_{\text{ДМЭ}}, 1/\text{Па}^{0.86}$	3.47×10^{-9}
Изменение энтальпии ДМЭ, $\Delta H_{\text{ДМЭ}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	7.20

Оценить различные кинетические модели конверсии метанола в ДМЭ в соответствии с их производительностью относительно друг друга позволяет информационный критерий Акайке, AIC [79], определяемый по уравнению 32:

$$AIC = N \times \ln \left(\frac{OF}{N} \right) + 2k \quad (32)$$

где N – количество экспериментальных измерений;

OF – остаточная сумма квадратов регрессионного анализа;

k – количество параметров.

Чем ниже его значение в предлагаемой модели, тем лучше она подходит для описания термokatалитических превращений метанола [79]. Остаточная сумма квадратов регрессионного анализа, OF , рассчитывается по уравнению [80]:

$$OF = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (r_i^{\text{exp}} - r_i^{\text{cal}})^2 \quad (33)$$

где N_{exp} – количество экспериментальных измерений;

r_i^{exp} – экспериментальная скорость конверсии метанола в ДМЭ;

r_i^{cal} – расчетная скорость конверсии метанола.

Основная модель расчета скорости конверсии метанола в ДМЭ на цеолитах и Al_2O_3 , базирующаяся на общем уравнении химического реактора [69, 81], предусматривает два подхода определения энергии активации: по соотношению Si/Al [69], а также Аррениусовским зависимостям логарифма константы скорости реакции от обратной температуры [29, 69]. I. Vanu и соавторы [81] предложили обобщенную кинетическую модель термokatалитических превращений метанола на $H-ZSM-5/\gamma-Al_2O_3$, которая может быть использована для алюмосиликатных катализаторов – модифицированных и немодифицированных цеолитов $H-ZSM-5$, алюмосиликатов $MCM-41$, $Al-MCM-41$, силикоалюмофосфатов $SAPO-34$ и $\gamma-Al_2O_3$ (таблица 7). Рассчитанные значения энергии активации по обобщенной

кинетической модели термокаталитических превращений [81] удовлетворительно согласуются с опубликованными ранее авторами [29, 64, 69, 72, 76] (таблица 8).

Таблица 8 – Экспериментальные значения энергии активации конверсии метанола в ДМЭ, рассчитанные с применением различных моделей

Катализатор	E_a , кДж/моль	Условия конверсии метанола в ДМЭ			Si/Al	Ссылка
		T, °C	Скорость, мл/мин	Давление, бар		
H-ZSM-5/ γ -Al ₂ O ₃	104	170–270	3–110	1	40	[81]
Na-ZSM-5 K-ZSM-5	52–55	220–345	80–115	10	20	[82]
γ -Al ₂ O ₃ SiO ₂ -SO ₃ H Al-MCM-41	96 55–56 110	50–450	10	1	н/д	[83]
SAPO-34/ γ -Al ₂ O ₃	80	100–250	н/д	1–10	н/д	[84]

н/д – нет данных

Наличие воды в УПГТ может существенно влиять на скорость конверсии метанола, что затрудняет установление механизма реакции выбором конкретной кинетической модели [70]. Описанные выше модели расчета скорости конверсии метанола в ДМЭ и их математическая интерпретация относятся к кристаллическим цеолитам и γ -Al₂O₃, возможность их применения для описания термокаталитических процессов на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах не очевидна.

1.2.2 Каталитическая трансформация метанола в углеводороды

В литературе также приводятся результаты исследований каталитической конверсии метанола с образованием углеводородов. Наибольшее применение в качестве катализаторов описанных процессов имеют цеолиты типа Y [85],

β -цеолиты [86], цеолиты ZSM-5 [87, 88] и его различные модификации [89, 90], цеолиты H-ZSM-22 [91, 92], силикоалюмофосфаты SAPO-5, SAPO-34 [93, 94].

Авторами [95] описан механизм каталитической конверсии метанола в углеводороды, которые метилируются с последующим расщеплением и формированием олефинов меньшего размера или участвуют в процессах переноса водорода с образованием алканов и аренов. I.M. Dahl и S. Kolboe [96, 97] предложили механизм «скопления углеводородов», согласно которому образованные из метанола $(\text{CH}_2)_n$ -частицы концентрируются в порах силикоалюмофосфатов SAPO-34, что приводит к образованию алканов, легких олефинов, а также ароматических соединений.

По данным [98] метилбензолы могут выступать в качестве органических сокатализаторов при синтезе олефинов из метанола на силикоалюмофосфатах H-SAPO-34, способствуя увеличению конверсии метанола с 14 до 100 % масс.

Исследование превращений метанола на цеолите H-ZSM-5 [99] показало, что меченые атомы ^{12}C толуола, наряду со взаимодействием с атомами ^{13}C метанола, встраиваются в этен. Аналогичные наблюдения были сделаны также при использовании в качестве катализаторов цеолитов H-BEA и H-MOR [100]. Этот факт является доказательством активного участия метилбензолов в термокatalитических процессах образования легких олефинов из метанола. Механизмы каталитической конверсии метанола в углеводороды на цеолитах H-ZSM-5 приведены на рисунке 2 [101, 102].

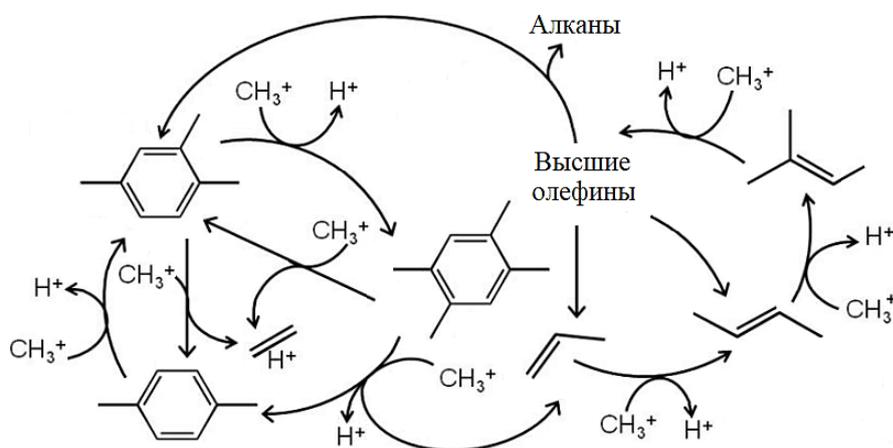


Рисунок 2 – Механизмы термокatalитической конверсии метанола в углеводороды на цеолитах

В обзоре [103] отмечают высокую эффективность силикоалюмофосфатов SAPO-34 при синтезе олефинов из метанола благодаря небольшим размерам пор (3.8 Å), высокой гидротермической стабильности и оптимальной кислотности образцов [104]. При меньших размерах пор цеолита SAPO-34 образуются преимущественно легкие неразветвленные олефины, что связано с блокировкой диффузии тяжелых углеводородов [105]. Применение реактора с псевдоожиженным слоем [106] в сочетании с различной кислотностью SAPO-34 [107] позволяет улучшить эффективность катализатора в рассматриваемых процессах с селективностью по этилену и пропилену до 100 % [108, 109].

Авторы [110] синтезировали силикоалюмофосфаты SAPO-34 из смеси морфолина и тетраэтиламмония в соотношении 3 : 1, что позволило повысить срок службы катализатора в термокаталитической конверсии метанола в 5 раз по сравнению с синтезированными образцами из чистого формалина. В таблице 9 приведена взаимосвязь между максимальной конверсией метанола на алюмосиликатных катализаторах различного состава и количеством образовавшегося на них кокса [111, 112]. Максимальная конверсия метанола при синтезе углеводородов с наименьшим коксообразованием на исследуемых образцах может быть достигнута при 300–500°C.

Таблица 9 – Взаимосвязь максимальной конверсии метанола и срока службы алюмосиликатных катализаторов различного состава при синтезе углеводородов

Катализатор	Si/Al	T, °C	Конверсия метанола, % масс.	Количество образовавшегося кокса, % масс.	Ссылка
H-ZSM-5	90	450	95.9	1.8	[111]
	240		95.8	1.4	
	400		93.9	1.7	
β-цеолит	н/д	350	82.2	10.4	[112]
		400	86.0	8.2	
		450	95.7	8.0	
Цеолит Y	н/д	350	53.2	12.2	
		400	61.5	9.5	
		450	93.2	4.3	

н/д – нет данных

1.3 Метанол в качестве ингибитора гидратообразования на газодобывающих предприятиях

При добыче, сборе и подготовке природного газа к транспортировке в стволах скважин, магистральных газотранспортных системах могут образоваться газовые гидраты, ухудшающие или делающие невозможным транспорт газа [113–115]. Среди множества способов предупреждения гидратообразования [116–118] на газодобывающих предприятиях России в условиях низких температур наиболее распространено ингибирование метанолом по причине его низкой стоимости и высокой эффективности [119]. Несмотря на это, применение метанола имеет и отрицательные свойства – его высокая токсичность и пожароопасность [120, 121]. Метанол является сильным ядом, оказывающим негативное влияние на здоровье человека, вызывая поражения центральной нервной и сердечно–сосудистой систем, а также на окружающую среду в целом [122–124].

Допустимые концентрации метанола в природном газе в России в зависимости от условий транспорта газа регламентированы инструкцией по расчету нормативов потребления метанола для использования в расчетах предельно допустимых или временно согласованных сбросов метанола для объектов ОАО «Газпром» [125]. Образующиеся на предприятиях газовой промышленности жидкие отходы обычно сбрасываются в водоемы и атмосферный воздух, приводя к загрязнению земной поверхности [126]. С целью минимизации негативного антропогенного воздействия на окружающую среду содержащие метанол сточные воды и почвы утилизируют и/или очищают различными способами:

- подземным захоронением путем закачки жидких отходов в изолированные водоносные горизонты [127, 128];
- сжиганием на газофакельных установках [129];

– фотолизом с применением источников вакуумного ультрафиолетового света и сильных окислителей, чаще всего азотной кислоты [130].

При захоронении сточных вод необходимы тщательные исследования условий и мест захоронения, а также осуществление периодического или постоянного контроля за состоянием отходов [131]. Способ утилизации жидких отходов путем сжигания на газофакельных установках вовсе не является экологичным методом, поскольку при сгорании образуются опасные вещества, загрязняющие атмосферу [132]. При облучении водо–метанольных отходов ультрафиолетовым светом с применением азотной кислоты в качестве окислителя протекает фотолиз воды, при этом образующиеся радикалы – $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{NO}$, $\text{NO}_2\bullet$ – взаимодействуют с метанолом с выделением углекислого газа, воды и аммиака [133]. Так, при использовании Хе– и KrCl–эксилламп барьерного разряда концентрация метанола в жидких отходах уменьшалась в 13–23 раз [134].

На экспортных морских газопроводах осуществляется предварительная очистка природного газа от паров воды и тяжелых углеводородов C_{5+} на УПГТ адсорбционного типа, работающих в режиме замкнутого цикла «адсорбция – регенерация – охлаждение» [135, 136]. Стадия адсорбции протекает при 20°C и давлении 6.2 МПа, регенерации при $280\text{--}290^\circ\text{C}$ и давлении 6.2 МПа. Технологически первоначально происходит очистка природного газа от влаги на модифицированных оксидом алюминия адсорбентах различных марок на основе диоксида кремния, составляющих защитный слой – силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, силикагелевый водостойкий BASF KC–Trockenperlen WS, адсорбент на основе оксида алюминия НИАП–АОС. Затем газ очищается от тяжелых углеводородов на адсорбентах основного слоя – силикагелевом микропористом АСМ и силикагелевом BASF KC–Trockenperlen H.

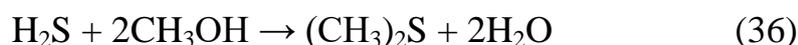
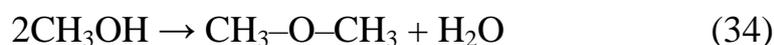
Адсорбированные компоненты при регенерации насыщенного силикагелевого слоя переходят в газовую фазу, а часть из них конденсируется с образованием жидкого отхода – водо–метанольной смеси, который подлежит утилизации на стационарных установках термического обезвреживания (СУТО) [13]. После удаления из природного газа паров жидких углеводородов

(ЖУВ) на УПГТ в водо–метанольной смеси также образуется углеводородная фаза – газовый конденсат [13].

В ходе технологического процесса стадии регенерации на УПГТ КС «Краснодарская» происходит более эффективное извлечение метанола, приводящее к его концентрированию в продуктах очистки. В этих условиях весьма актуальной становится утилизация находящегося в продуктах очистки метанола в результате его конверсии в ДМЭ, что способствует снижению объема вредных выбросов в атмосферу.

1.4 Химические процессы, протекающие на установках подготовки газа к транспорту

При регенерации силикагелевых адсорбентов на УПГТ создаются условия (высокая температура, давление, наличие оксида алюминия), способствующие протеканию химических реакций с образованием отсутствующих в исходном природном газе побочных продуктов – метантиола, этантиола, ДМЭ, ДМС, тетраметилбензола, пентаметилбензола, гексаметилбензола. К таким процессам относят конверсию метанола с образованием ДМЭ, метилирование аренов метанолом и/или ДМЭ с образованием гексаметилбензола, тиолирование метанола с образованием ДМС, описываемые уравнениями 34–36 [13, 137, 138]:



Процессы термokatалитических превращений метанола с образованием ДМЭ и тиолирования метанола с образованием ДМС имеют практическую и

экологическую ценность, поскольку они могут минимизировать количество вредных выбросов в атмосферу, а также снизить объемы топливного газа на СУТО, расходуемого при сжигании образованных на УПГТ водо–метанольных смесей.

1.4.1 Метилирование аренов метанолом и диметиловым эфиром на кислотно–основных катализаторах

Условия протекания процессов метилирования аренов на цеолитах различного типа, изложенные в литературных источниках [139–143], сведены в таблицу 10.

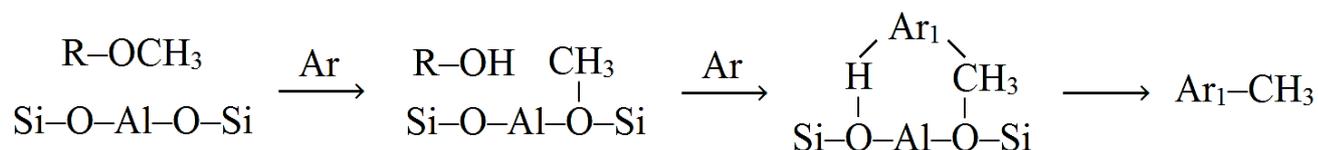
Таблица 10 – Процессы метилирования аренов в условиях регенерации адсорбентов на УПГТ

Катализатор	Метилируемый субстрат	T, °C	P, МПа	Скорость потока, мл/мин	Ссылка
ZSM–5	Толуол	480	Атмосферное	55	[139]
V–β–цеолит	Фенол	300		н/д	[140]
H–SSZ–24 H–SAPO–5	Бензол	350–400		60–120	[141]
H–BEA H–ZSM–5 H–MCM–22	Фенол	200		60–120	[142]
H–ZSM–5 H–ZSM–11 H–NU–10	Толуол	300–450		70–140	[143]

н/д – нет данных

По результатам ЯМР исследований [144, 145] метилирование аренов в условиях регенерации адсорбентов имеет ступенчатый и синхронный механизмы

на цеолитах. Ступенчатый механизм предполагает взаимодействие метанола или ДМЭ с брэнстедовскими кислотными центрами с образованием интермедиата – метоксигруппы, реагирующей с субстратом через шестичленное промежуточное соединение с образованием продуктов метилирования [144] (рисунок 3). В случае синхронного механизма происходит прямое взаимодействие метанола или ДМЭ с субстратом через восьмичленное промежуточное соединение [144] (рисунок 4).

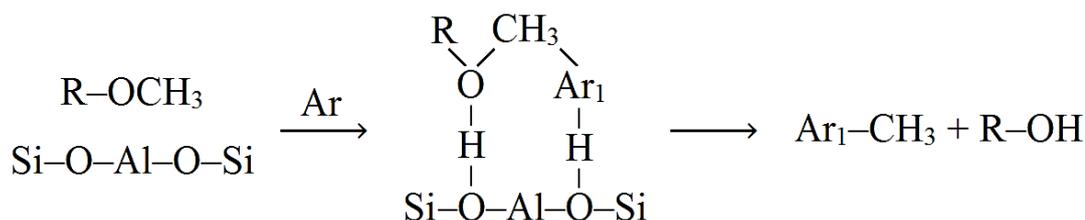


R – H, CH₃;

Ar – C₆H₅-XH;

Ar₁ – C₆H₅-X, C₆H₄-XH.

Рисунок 3 – Ступенчатый механизм метилирования аренов метанолом и ДМЭ на цеолитах



R – H, CH₃;

Ar – C₆H₅-XH;

Ar₁ – C₆H₅-X, C₆H₄-XH.

Рисунок 4 – Синхронный механизм метилирования аренов метанолом и ДМЭ на цеолитах

1.4.2 Тиолирование низших спиртов в присутствии кислотных и основных катализаторов

Образование ДМС в газовом конденсате на УПГТ может протекать в процессе тиолирования метанола [146, 147]. Тиолированию спиртов уделяется большое внимание, поскольку алкилмеркаптаны нормального строения находят широкое применение на практике [148–150]. Так, метантиол CH₃SH используют

при производстве пестицидов, фармацевтических препаратов, красителей, пищевых добавок в животноводстве [148, 149], алкилмеркаптаны общего строения $R=C_2-C_4$ являются одорантами топливных газов [146], а лаурилмеркаптан $C_{12}H_{26}S$ – полимеризующим агентом [150].

Алкилмеркаптаны в последние десятилетия получают тиолированием в присутствии кислотных и основных катализаторов – модифицированных цеолитов ZSM-5 [147, 151], силикоалюмофосфатов SAPO-18, мезопористых алюмофосфатов AIPO-18 [152], алюмосиликатов MCM-41, SBA-3, SBA-15 [153, 154], гидроксипатитов с различным содержанием ионов натрия Na^+D-Na , Na^+Na и карбонатных групп Na^+CO_3 , Na^+Na-CO_3 , Na^+E-CO_3 , $Na^+E-Na-CO_3$ [155], а также модифицированных оксидов $S-Al_2O_3$, WS_2/Al_2O_3 , $S-Cs/Al_2O_3$, $Cs-WS_2/Al_2O_3$, $K/Al_2O_3 < Rb/Al_2O_3 < Cs/Al_2O_3$ [156–158], K_2WO_4/Al_2O_3 [159].

Механизм тиолирования метанола, условия и кинетика этих реакций на чистых и модифицированных катализаторах SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, $\eta-Al_2O_3$, MgO , цеолитах NaX, NaY, HZSM-5, TiO_2 -анатазе, HPW/SiO_2 , $HSiW/SiO_2$, K_2WO_4/SiO_2 , Na_2WO_4/Al_2O_3 , K_2WO_4/Al_2O_3 , W/Al_2O_3 , Cr/SiO_2 , K/Al_2O_3 , K/SiO_2 , Na/Al_2O_3 достаточно подробно изучены исследовательской группой А.В. Машкиной [146, 160]. Реагирующими молекулами процессов тиолирования являются метанол, ДМЭ, метантиол, ДМС, сероводород и вода [160]. Каждая из указанных молекул может быть активирована путем ассоциативной адсорбции на Льюисовских кислотных центрах, протонных (Бренstedовских) центрах и основных центрах на поверхности катализатора [161, 162]. Дальнейшая активация может происходить путем диссоциативной адсорбции (в первую очередь для метанола, ММ и сероводорода) на парах кислотных и основных Льюисовских центрах [163]. Механизмы процессов, протекающих при тиолировании метанола на кислотно-основных катализаторах, представлены на рисунке 5 [162, 164].

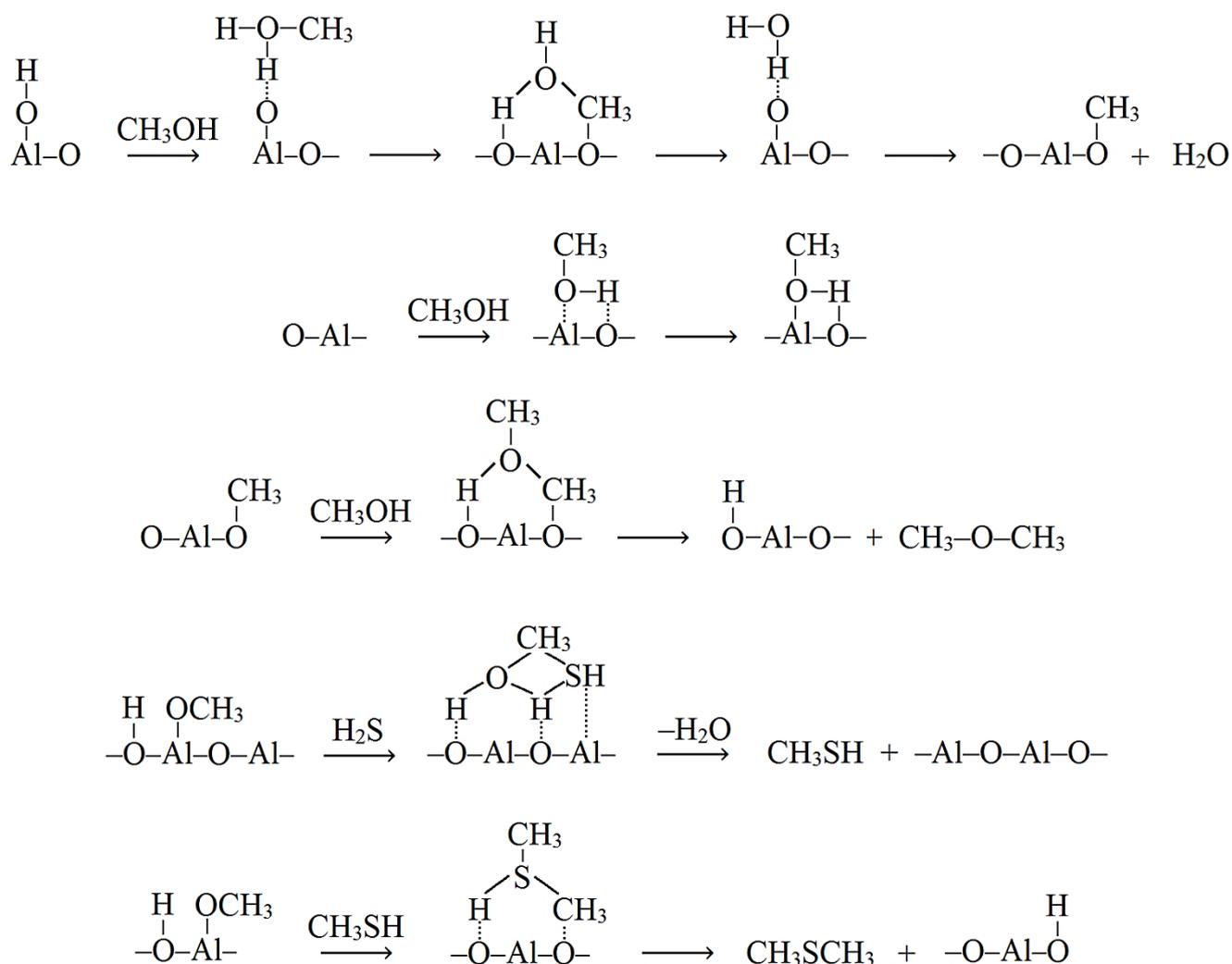


Рисунок 5 – Механизмы протекающих при тиолировании метанола процессов на кислотно-основных катализаторах

При синтезе метантиола из диметилсульфида и сероводорода в присутствии Al_2O_3 может быть вызвана дезактивация оксида алюминия разложением ДМС при $320\text{--}500^\circ\text{C}$ с образованием углерода и серы, которая блокирует активные центры катализатора [146]:



Существенное влияние на скорость образования углеродистых и сернистых отложений на Al_2O_3 оказывает температура катализа – чем она выше, тем меньше время жизни катализатора [146].

Вероятность образования этанола из метанола по карбоний–ионному и метан–формальдегидному механизмам в процессе получения низших олефинов на цеолитах в диапазоне 270–300°C и давлении 2 МПа описаны в [165, 166]. В случае карбоний–ионного механизма (рисунок 6) образование этанола происходит взаимодействием адсорбированной на катализаторе поверхностной метоксигруппы и молекулы метанола из газовой фазы через карбоний–ионное переходное состояние [165].

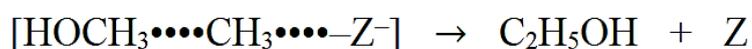
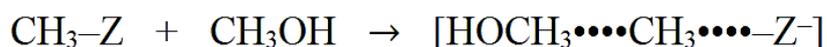


Рисунок 6 – Образование этанола в термokatалитических превращениях метанола по карбоний–ионному механизму на цеолитах

Метан–формальдегидный механизм включает стадию образования метана и формальдегида переходом водорода от молекулы метанола к поверхностной метоксигруппе цеолита с последующим формированием молекулы этанола за счет распада метана [165] (рисунок 7).

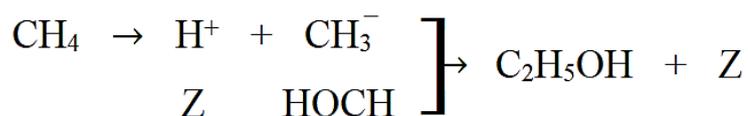


Рисунок 7 – Образование этанола в термokatалитических превращениях метанола по метан–формальдегидному механизму на цеолитах

Образовавшийся этанол может взаимодействовать с сероводородом аналогично тиолированию метанола с формированием этантиола, диэтилсульфида, диэтилового эфира (ДЭЭ), воды, а побочным продуктом является выделение этилена [167–169]. Предположительно сначала из этанола образуется этоксигруппа, которая взаимодействует с поверхностными SH–группами с образованием этантиола с его последующей активацией, и

образованием диэтилсульфида. В образующемся переходном комплексе возможен разрыв связи S–H с выделением алкена [170] (рисунок 8).

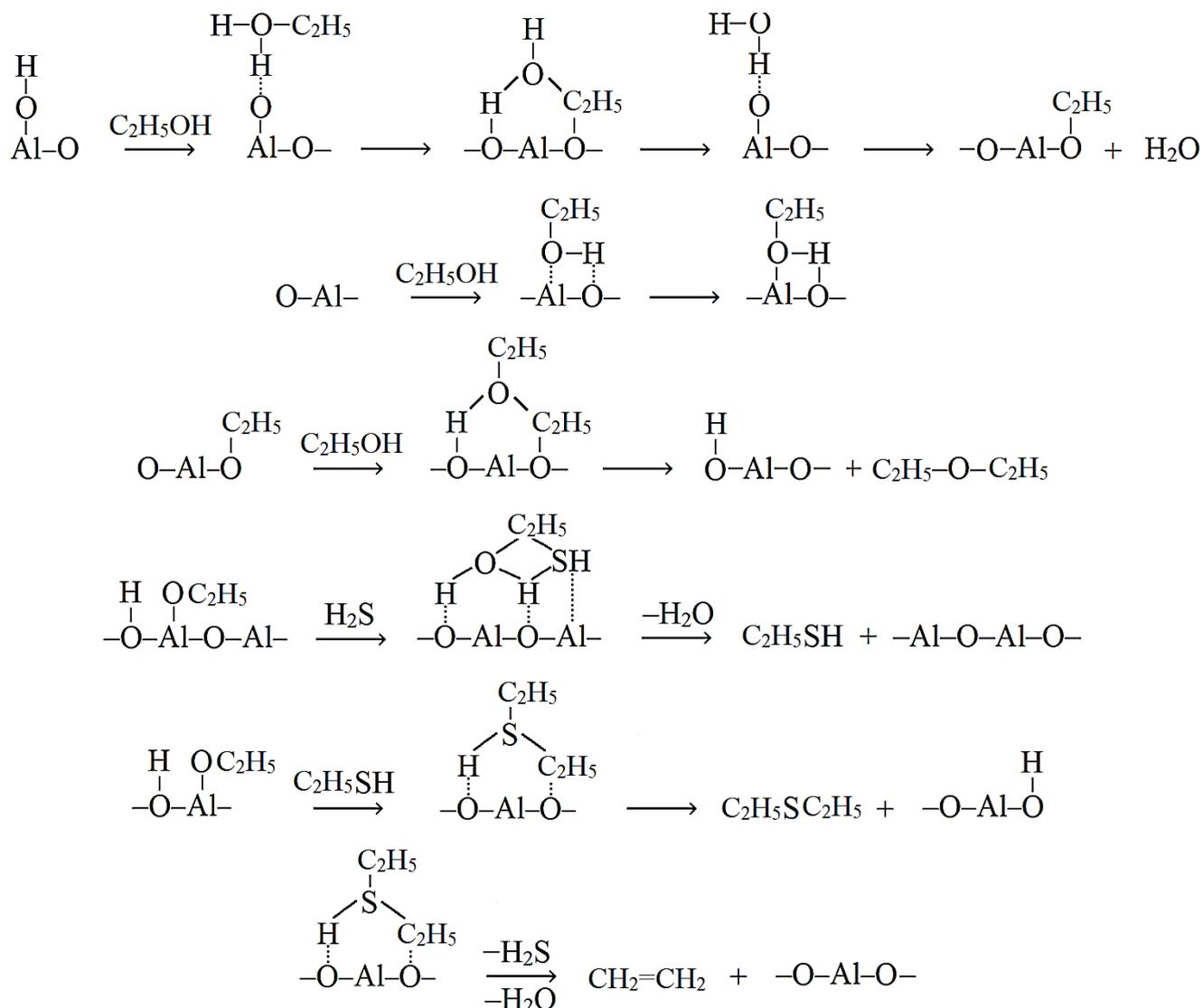


Рисунок 8 – Механизмы протекающих при тиолировании этанола процессов на кислотно–основных катализаторах

1.5 Жизненный цикл используемых при очистке природного газа модифицированных силикагелевых адсорбентов

При эксплуатации модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентов на УПГТ меняются физико–химические свойства, которые могут отрицательно сказываться на возможность их повторного использования.

1.6 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

Анализ литературных данных показывает, что неочищенный природный газ насыщен парами воды, способные конденсироваться с образованием твердых кристаллических веществ – газовых гидратов. Ввод метанола в системы газораспределения позволяет при низкой стоимости и доступности реагента достигнуть низкой температуры замерзания водных растворов и высокой активности ингибирования и является одним из эффективных вариантов предупреждения образования газовых гидратов. С другой стороны, применение ингибиторов на основе метанола имеет и серьезные недостатки – высокая токсичность и пожароопасность, а также высокая упругость его паров. При регенерации насыщенного алюмосиликатного слоя значительная часть адсорбированных компонентов переходит в газовую фазу с последующей конденсацией и образованием жидкого отхода – водо–метанольной смеси. На стадии высокотемпературной регенерации модифицированных адсорбентов оксидом алюминия на уровне 3–13 % возможна утилизация метанола в ДМЭ, что значительно повышает экологичность протекающих процессов.

Термокаталитические превращения метанола в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем, как правило, проводят в безводной среде. При этом конверсия метанола в ДМЭ при 280–300°C достигает 85–93 % масс. на цеолитах со значением силикатного модуля $Si/Al=10-115$ [44]. Данный диапазон включает аналогичные значения, характерные для использующихся в УПГТ модифицированных силикагелевых адсорбентов. Немодифицированные оксидом алюминия мезопористые кремнеземы практически не проявляют каталитической активности в термокаталитических превращениях метанола при атмосферном давлении при 125–300°C [56].

Основная модель расчета скорости конверсии метанола в ДМЭ на цеолитах и $\gamma-Al_2O_3$, базирующаяся на общем уравнении химического реактора, предусматривает два подхода определения энергии активации по: соотношению

Si/Al, а также Аррениусовским зависимостям логарифма константы скорости реакции от обратной температуры [29, 69]. Наличие воды в УПГТ может существенно влиять на скорость превращения метанола, что затрудняет установление механизма реакции выбором конкретной кинетической модели. К тому же, описанные в литературе модели расчета скорости конверсии метанола в ДМЭ и их математическая интерпретация относятся к кристаллическим цеолитам и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [69, 72], возможность их применения для описания термокаталитических процессов на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах не очевидна.

Анализ литературных данных показывает, что гетерогенные катализаторы термокаталитических превращений метанола в ДМЭ в безводных средах теряют активность в процессе эксплуатации из-за их высокой кислотности, приводящей к образованию большого количества кокса при термических превращениях алканов и олефинов выше 300°C . Присутствие 20 % масс. воды в насыщенном метанолом газовом потоке азота снижает каталитическую активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в конверсии метанола примерно в 12.5 раз по сравнению с сухим метанолом, что связано с конкуренцией молекул воды и метанола за активные кислотные участки на поверхности катализатора [66–68].

При удалении из природного газа паров жидких углеводородов на УПГТ в водо–метанольной смеси также образуется углеводородная фаза – газовый конденсат, содержащий в составе отсутствующие в исходном природном газе соединения (метантиол, этантиол, ДМС, тетраметилбензол, пентаметилбензол, гексаметилбензол) что свидетельствует о протекании на УПГТ процессов метилирования аренов и сероводорода. Дезактивация модифицированных силикагелевых адсорбентов на УПГТ сопровождается накоплением компонентов органического происхождения и серы, снижающих удельную поверхность адсорбентов и блокирующие каталитические центры. Можно полагать, что исследование кинетики термокаталитических превращений метанола, изучение механизма образования ДМЭ и условий, влияющих на конверсию, позволит управлять экологическими рисками, а также снизить риски для человека в

процессе транспортирования и утилизации водо–метанольного отхода очистки природного газа.

С учетом анализа литературных данных по подготовке природного газа к транспорту, составу и каталитическим свойствам адсорбентов на УПГТ и особенностям применения метанола сформирована **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 термокаталитическим 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 термокаталитических превращений метанола на адсорбентах в водо–метанольном отходе;

- сравнительный анализ свойств различных адсорбентов в термокаталитических превращениях метанола;

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

2 Экспериментальная часть

2.1 Средства измерения, вспомогательные материалы, реактивы

Для проведения экспериментальных исследований использовали следующий перечень научного и вспомогательного оборудования:

- газовый хроматограф «Кристалл–2000 М» с пламенно–ионизационным детектором (ЗАО СКБ «Хроматэк»);
- газовый хроматограф GC–2010 с масс–селективным детектором GCMS–QP 2010 Plus (Shimadzu);
- анализатор удельной поверхности «Сорботметр–М» (ЗАО «Катакон»);
- рентгеновский спектрометр с энергетической дисперсией INCA X–Sight (Oxford Instruments Analytical);
- электронный микроскоп Supra 50VP (LEO);
- рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX–800HS (Shimadzu);
- рентгеновский дифрактометр XRD–7000 (Shimadzu);
- ИК–Фурье–спектрометр IR Prestige–21 (Shimadzu);
- синхронный термоанализатор STA–409 PC LUXX (Netzsch);
- перемешивающее устройство Laboratory Shaker Type 358S (Elpan);
- электроплитка бытовая, ГОСТ 14919–83 (АО «Ново–Вятка»);
- ротаметр PMA–0.0063 ЖУЗ (ООО «Прибор–М»);
- генератор азота LCMS 30–1 (Dominic Hunter);
- сушильный шкаф LF–60/350–GG1 (LOIP);
- весы аналитические лабораторные, класс точности 1, ГОСТ 24104–80, (Ohaus Adventure).

В качестве вспомогательных и расходных материалов использовали:

- колбы мерные 2–25–2, 250–2, 2–100–2, 2–250–2, 2–500–2, 2–1000–2, ГОСТ 1770–74;
- пипетки стеклянные градуированные объемом 1, 2, 5 мл, ГОСТ 29227–91;

- поглотитель Рихтера скоростной, ГОСТ 25336–82;
- холодильник ХШ–1–200–29/32 ТС, ГОСТ 25336;
- баня водяная лабораторная, ТУ 64–1.2850–80;
- ступка с пестиком яшмовая, ГОСТ 9147–80;
- тигли фарфоровые, ГОСТ 9147–80;
- цилиндры 1–100–1, ГОСТ 1770;
- стаканы В–1–50, ГОСТ 25336;
- эксикатор, ГОСТ 25336–82;
- азот сжатый, ГОСТ 9293–74;
- аргон газообразный, о.с.ч., ГОСТ 10157–2016;
- гелий газообразный сжатый высокой чистоты, ТУ 20.11.11–001–37924839–2019;
- дозаторы Biohit переменного объема 5–50, 50–200, 100–1000 мкл, 1–5 мл (Sartorius);
- дозаторы Biohit постоянного объема 25, 50, 100, 250, 500, 1000 мкл (Sartorius);
- борная кислота, о.с.ч., СТП ТУ КОМП 3–091–09 (АО «ЛенРеактив»);
- ацетон, о.с.ч., ГОСТ 2603–79 (АО «Экос–1»);
- вода дистиллированная, ГОСТ 58144–2018;
- органическое связующее Wax (BGL Lab);
- экстрактор Сокслета объемом 100 см³;
- шприц вместимостью 10 мкл.

2.2 Объекты исследования

Объектами исследования были исходные, находящиеся и находившиеся в работе при очистке природного газа образцы модифицированных силикагелевых адсорбентов из различных партий с разными содержаниями оксида алюминия:

- адсорбент силикагелевый микропористый АСМ, СТО 61182334–004–2011 (ООО «Салаватский катализаторный завод»);
- адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, СТО 61182334–012–2012 (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, ТУ–2163–006–66684193–2013 (ООО «Верхневолжский катализаторный завод «РЕАЛ СОРБ»);
- метанол квалификации х.ч., ГОСТ 6995–77 (АО «ВЕКТОН»);
- конденсат газовый стабильный (КГС), образующийся на УПГТ при удалении паров ЖУВ из природного газа, их конденсации в аппарате воздушного охлаждения и последующей стабилизации при 70–90°С и атмосферном давлении.

2.3 Методы анализа исследуемых адсорбентов

2.3.1 Структурные характеристики адсорбентов

Удельную поверхность и удельный объем пор модифицированных силикагелевых адсорбентов определяли по низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр–М» по адсорбционным кривым. Диапазон измерений удельной поверхности на данном приборе составляет от 0.1 до 2000 м²/г. Изотерма адсорбции азота для адсорбента АСМ по многоточечному методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) представлена на рисунке 10, изотермы адсорбции для адсорбентов BASF KC–Trockenperlen H, BASF KC–Trockenperlen WS, АСМ ВС и НИАП–АОС – в приложении А.

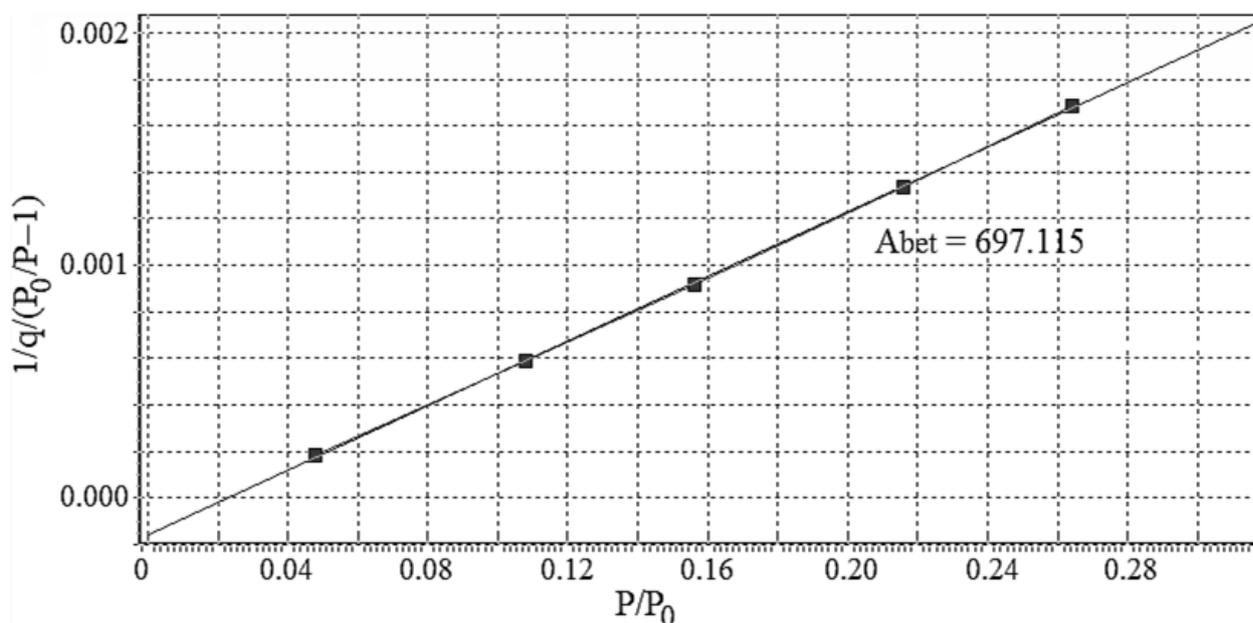


Рисунок 10 – Изотерма адсорбции азота на адсорбенте АСМ, полученная многоточечным методом БЭТ

2.3.2 Рентгенофлуоресцентный анализ образцов адсорбентов

Элементный состав исследуемых адсорбентов устанавливали рентгенофлуоресцентным методом на энергодисперсионном спектрометре Shimadzu EDX-8000. Для определения алюминия в образцах формировали таблетки прессованием при давлении 25 кН измельченного до 45 мкм в яшмовой ступке адсорбента с борной кислотой в соотношении 1 : 1. Обработку полученных результатов проводили с помощью программного обеспечения DXP-700E (версия 1.0) методом фундаментальных параметров. Данные по содержанию оксида алюминия в исследуемых адсорбентах, а также их порометрические характеристики сведены в таблицу 11.

Таблица 11 – Содержание оксида алюминия и порометрические характеристики исследуемых адсорбентов

Продолжительность работы адсорбента, мес.	$C_{Al_2O_3}$, %	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г
Адсорбент силикагелевый микропористый АСМ			
исходный	4.2 ± 0.4	697	0.33
4	4.2 ± 0.3	617	0.29
6	4.3 ± 0.4	601	0.29
9	4.2 ± 0.4	590	0.28
21	4.3 ± 0.3	577	0.28
33	4.2 ± 0.4	505	0.28
Адсорбент силикагелевый BASF KC–Trockenperlen H			
исходный	3.1 ± 0.6	684	0.34
33	3.1 ± 0.4	500	0.31
48	3.2 ± 0.3	477	0.31
61	3.1 ± 0.5	465	0.31
Адсорбент силикагелевый водостойкий BASF KC–Trockenperlen WS			
исходный	3.5 ± 0.9	594	0.28
21	3.4 ± 0.5	427	0.26
52	3.4 ± 0.4	394	0.26
61	3.5 ± 0.6	391	0.27
Адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС			
исходный	13.2 ± 0.4	752	0.34
24	13.0 ± 0.6	451	0.32
36	13.2 ± 0.6	402	0.32
Адсорбент на основе оксида алюминия НИАП–АОС			
исходный	98 ± 1	328	0.07

РФА определение серы в модифицированных силикагелевых адсорбентах АСМ проводили методом добавок. Измельченный в яшмовой ступке порошок

адсорбента (1.000 г) сушили до постоянной массы при 105°C, затем смешивали с органическим связующим веществом Wax (0.500 г). После этого в 3 измельченные смеси адсорбентов АСМ, отработавших на УПГТ 9, 21 и 33 месяцев, вносили 0.10, 0.20 и 0.80 мл раствора сульфата аммония с концентрацией серы 1.07 мг/мл, соответственно. Смеси сушили, гомогенизировали и готовили таблетки. Аналогично готовили образец без добавки сульфата аммония. Условия анализа: атмосфера – вакуум, рентгеновская трубка с родиевым анодом, охлаждаемый жидким азотом полупроводниковый детектор Si (Li), каналы детектирования – Al–U, S. Результаты РФА определения серы в адсорбентах АСМ методом добавки представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Содержание серы в отработавших различное время на УПГТ адсорбентах АСМ

Продолжительность работы адсорбента, мес.	4	6	9	21	33
C _S , %	≤ 0.030	≤ 0.030	0.030 ± 0.006	0.052 ± 0.009	0.137 ± 0.006

2.3.3 Фазовый состав адсорбентов

Фазовый состав силикагелевых образцов устанавливали рентгенофазовым анализом на дифрактометре Shimadzu XRD–7000. Испытуемые адсорбенты предварительно высушивали в сушильном шкафу при 105°C до постоянной массы, истирали в яшмовой ступке и просеивали на сите с размером ячеек 45 мкм. Подготовленный порошок адсорбента насыпали в кюветы, запрессовывали легким нажатием плоского предметного стекла, лишнюю пробу снимали лезвием. Для проведения съемок использовали медную рентгеновскую трубку и никелевый фильтр, рабочее напряжение 40 кВ, сила тока 30 мА, регистрацию сигнала проводили сцинтилляционным детектором, диапазон сканирования образца по 2θ 3–45° с шагом 0.02° и скоростью съемки 1°/мин. Идентификацию дифрактограмм

проводили с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search–Match, интегрированными в программно–аппаратный комплекс прибора. Дифрактограммы адсорбентов приведены на рисунке 11.

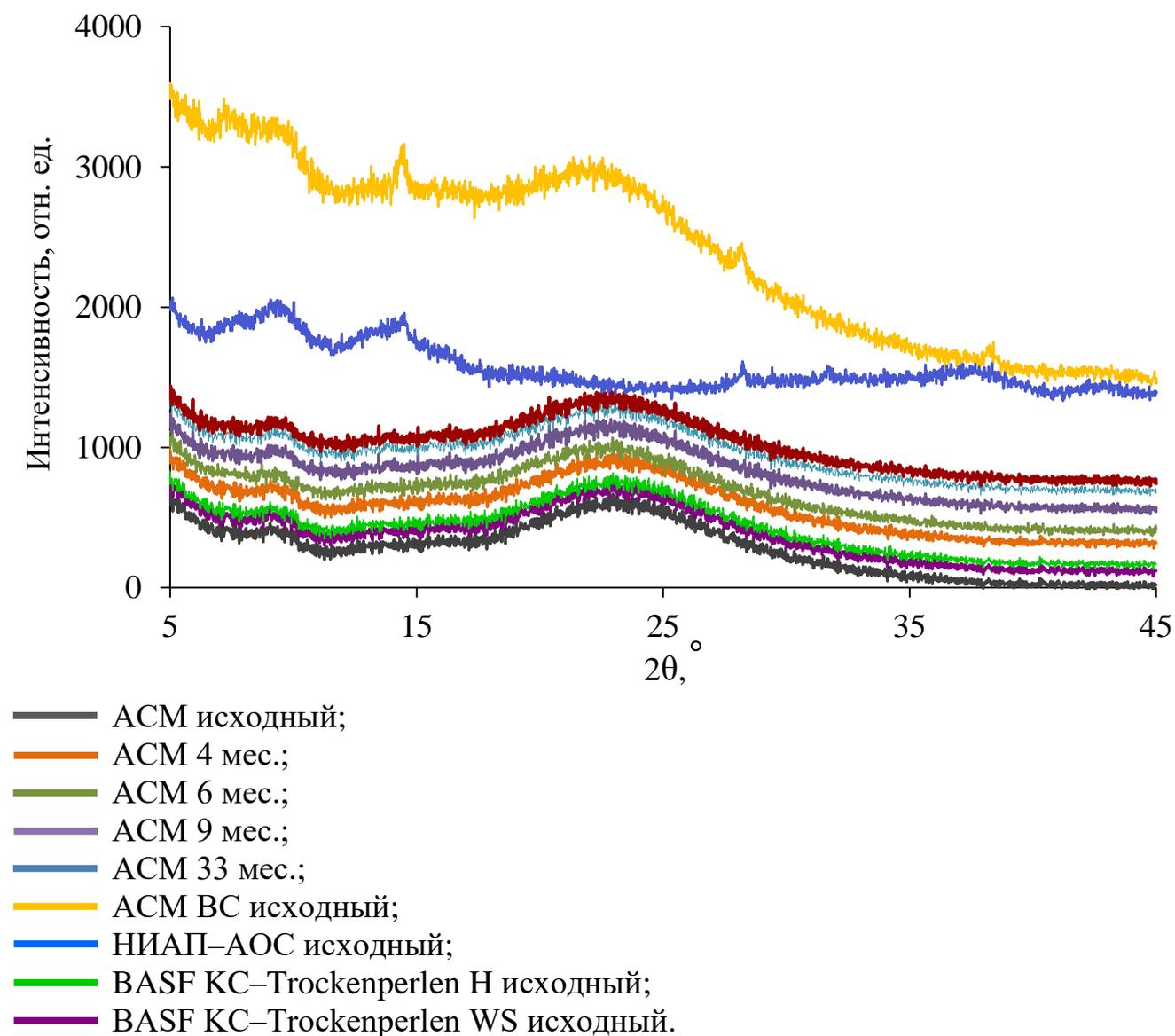


Рисунок 11 – Дифрактограммы применяемых на УПГТ адсорбентов

2.3.4 Морфология поверхности адсорбентов

Морфологические исследования поверхности образцов адсорбентов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на рентгеновском спектрометре с энергетической дисперсией INCA X–Sight,

установленного на электронном микроскопе Supra 50VP при ускоряющем напряжении 20 кВ. Разрешение микроскопа – 50 мкм. На рисунках 12 и 13 представлены энергодисперсионные спектры исходных и отработавших адсорбентов ACM, BASF KC–Trockenperlen H, BASF KC–Trockenperlen WS и ACM BC, а также изображения поверхностей образцов в характеристическом излучении кислорода, алюминия и кремния.

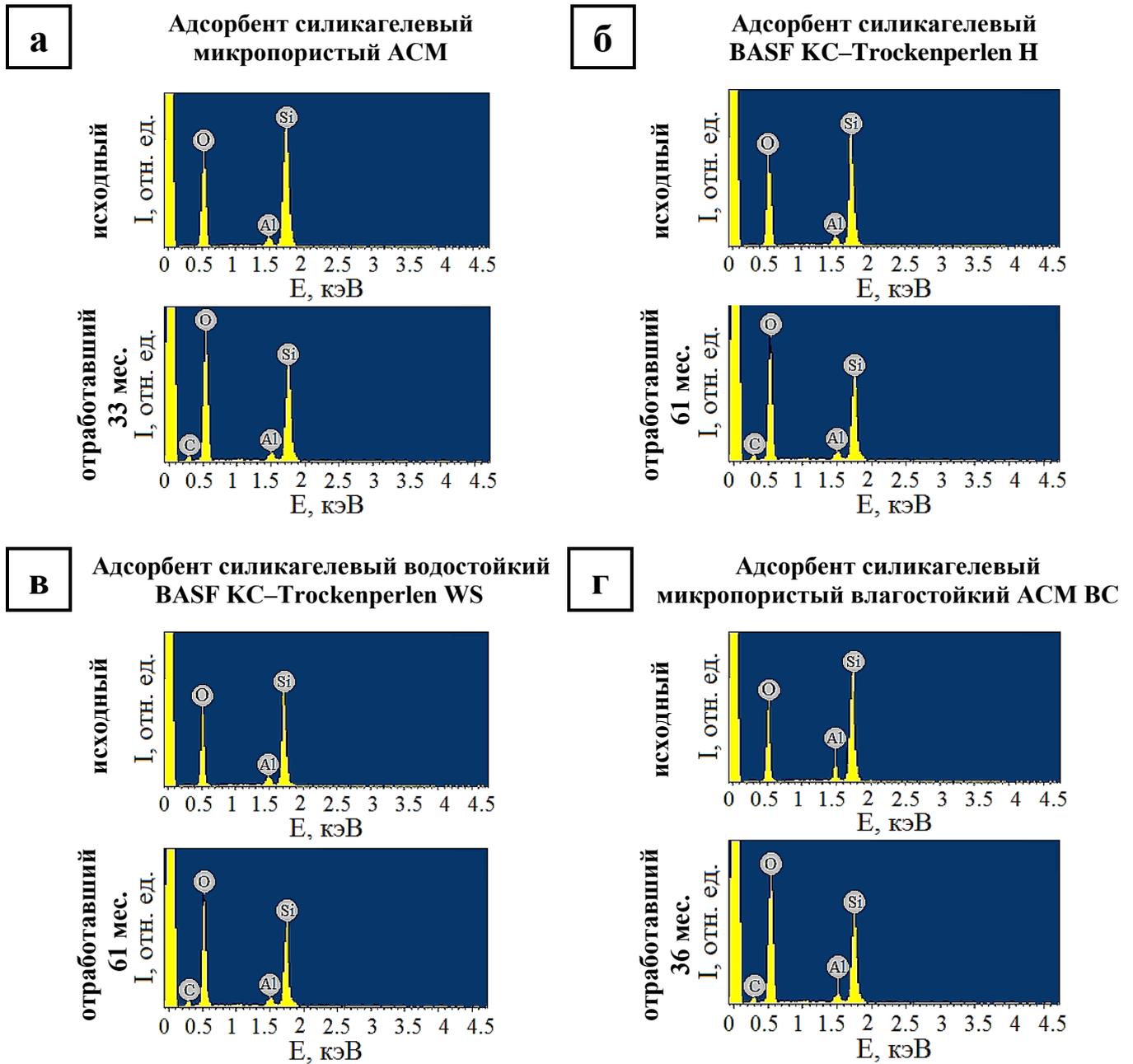


Рисунок 12 – Энергодисперсионные спектры исходных и отработавших на УПГТ адсорбентов ACM (а), BASF KC–Trockenperlen H (б), BASF KC–Trockenperlen WS (в) и ACM BC (г)

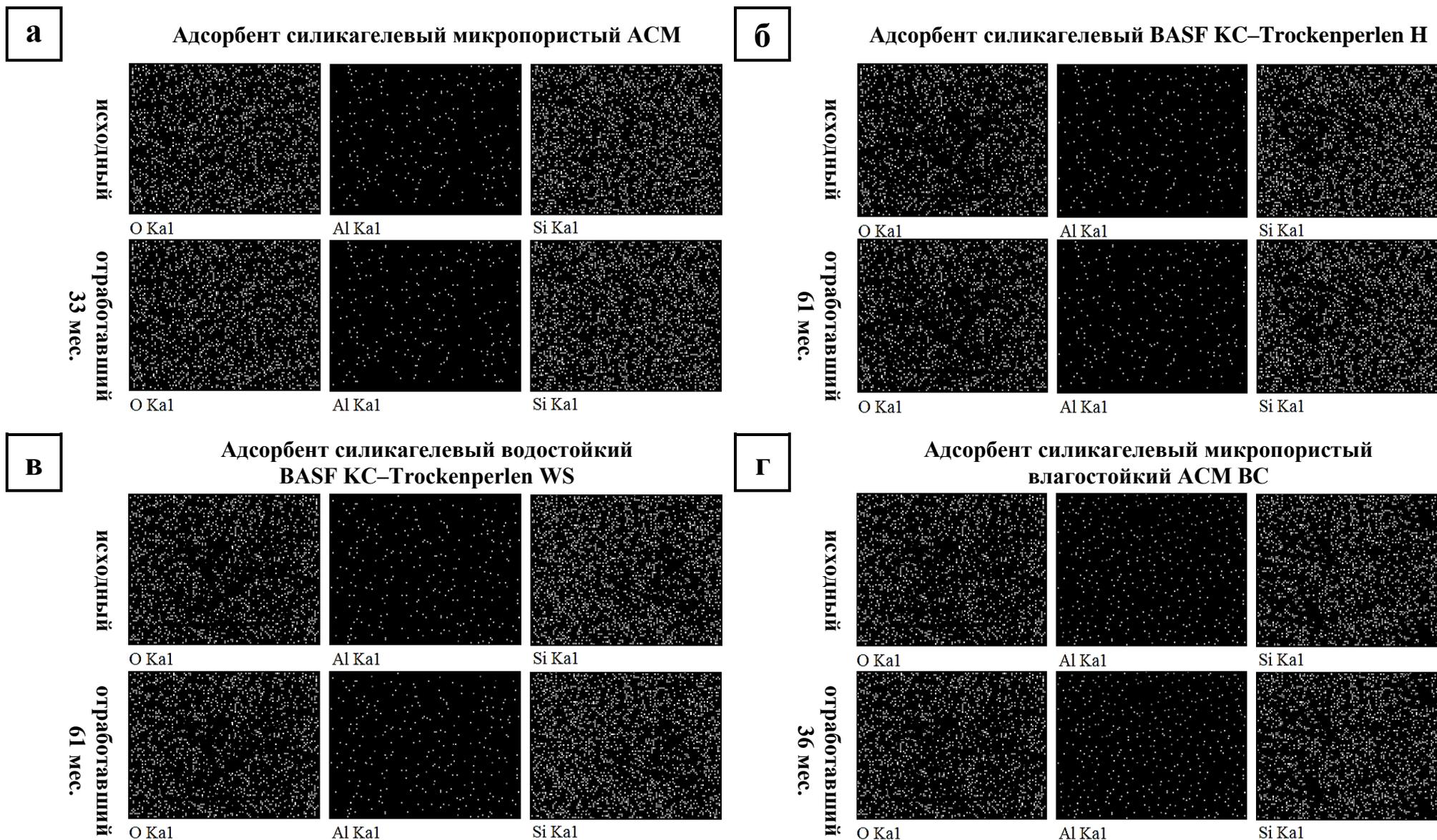


Рисунок 13 – Поверхности исходных и отработавших на УПГТ адсорбентов АСМ (а), BASF КС–Trockenperlen Н (б), BASF КС–Trockenperlen WS (в) и АСМ ВС (г) в характеристическом излучении кислорода, алюминия и кремния (разрешение 50 мкм)

2.3.6 Термический анализ адсорбентов

Синхронный термический анализ силикагелевых образцов проводили на приборе Netzsch STA-409 PC LUXX в режимах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Предварительно высушенные при 105°C до постоянной массы адсорбенты истирали в яшмовой ступке и просеивали на сите с размером ячеек 45 мкм. Навеску измельченного образца массой 15 мг помещали в платиновые тигли. Линейный нагрев адсорбента проводили в атмосферах аргона и воздуха в диапазоне 30–1000°C со скоростью 10°C/мин. На рисунке 15 приведены термограммы исходного и отработавшего 9 и 33 месяцев адсорбента АСМ в атмосферах аргона (а) и воздуха (б).

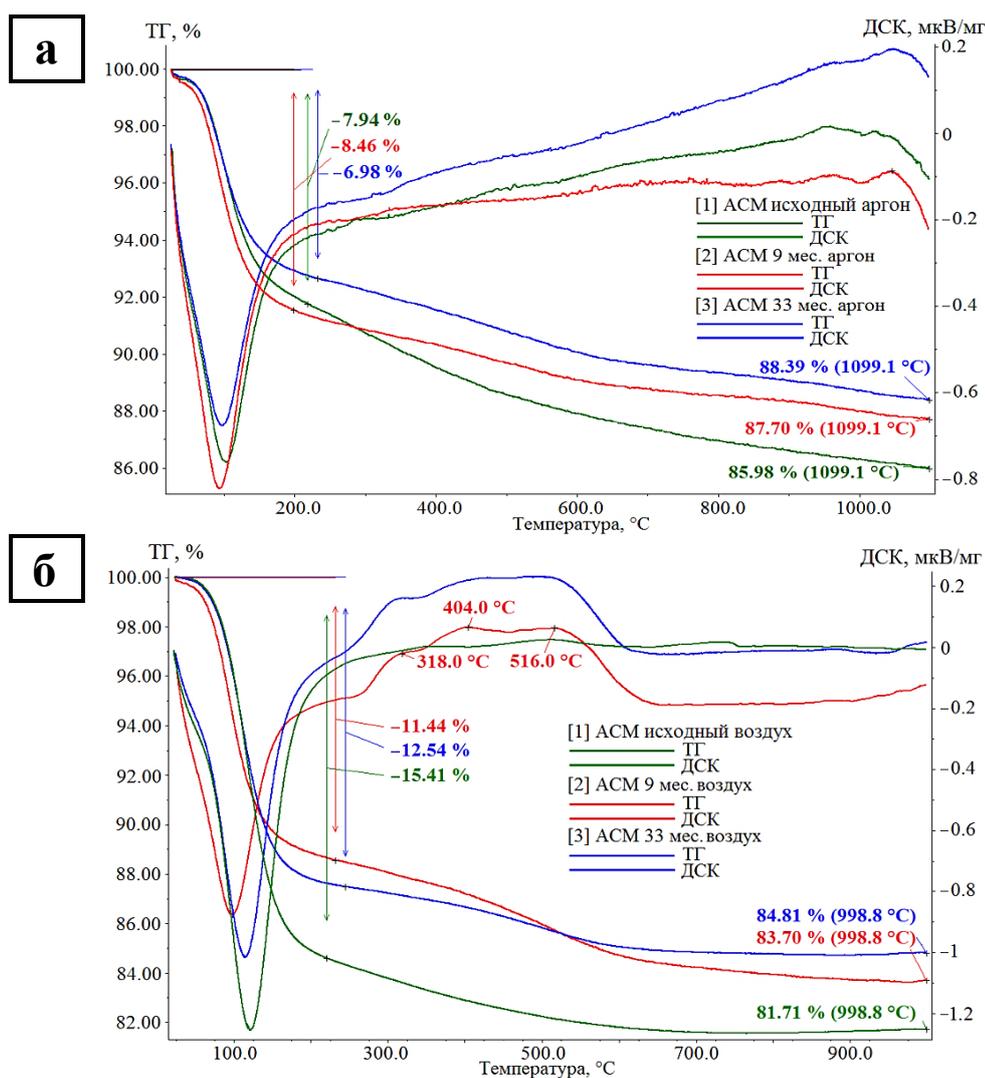
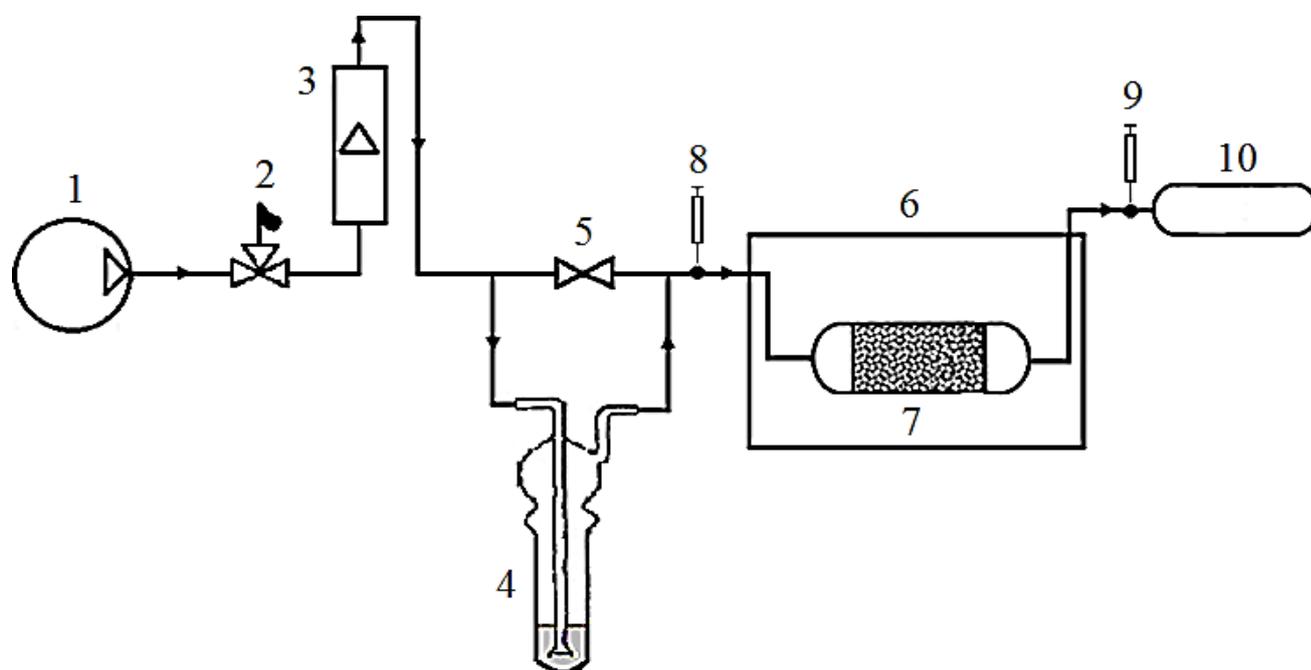


Рисунок 15 – Термограммы исходного и отработавшего 9 и 33 месяцев адсорбента АСМ в атмосферах аргона (а) и воздуха (б)

Термограммы исходных и отработавших адсорбентов BASF KC–Trockenperlen H, BASF KC–Trockenperlen WS и ACM BC в атмосферах аргона и воздуха приведены в приложении В.

2.4 Термокаталитические превращения метанола на силикагелевых адсорбентах

Каталитические свойства модифицированных силикагелевых адсорбентов в термокаталитических превращениях метанола изучали на лабораторной установке проточного типа, подробная схема которой представлена на рисунке 16 [183].



- 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 16 – Схема экспериментальной установки для изучения термокаталитических превращений метанола

Высушенный в течение 3 часов при 150°C адсорбент массой 5 г помещали в термостатированный реактор (7), в который при различных скоростях подавался насыщенный метанолом поток азота из поглотителя Рихтера (4). Каталитические исследования адсорбентов изучали в реакторе в диапазоне $120\text{--}290^{\circ}\text{C}$. Подачу метанола в реактор из поглотителя Рихтера осуществляли при комнатной температуре генератором азота (1), обеспечивающим стабильность содержания метанола в подаваемой смеси во времени и при различных скоростях потока газа. Для обеспечения контроля протекающих процессов пробы газовой среды отбирали до и после (8, 9) реактора, остатки метанола улавливали в поглотительный сосуд (10).

Влияние КГС на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов АСМ в условиях превращения метанола изучали моделированием циклического процесса работы УПГТ, включающего стадии адсорбции при 20°C в течение 280 мин, регенерацию при $280\text{--}290^{\circ}\text{C}$ в течение 70 мин и охлаждения (20°C , 60 мин) [13, 184]. Для этого на образцы адсорбента при 20°C наносили смесь метанола, КГС и воды, идентичные известной концентрации с учетом объемов подготовленного природного газа, а также продуктов его очистки в 2022 году. Спустя 280 мин образцы сушили при 290°C в муфельной печи в течение 70 мин (стадия регенерации), а затем охлаждали до комнатной температуры 60 мин (стадия охлаждения). Описанная процедура соответствовала одному циклу работы адсорбента на промышленной установке.

Регенерацию отработанных адсорбентов проводили методом непрерывной экстракции сорбированных компонентов ацетоном. Образец массой 3 г помещали в аппарат Сокслета, в котором проводили экстракцию в течение 5 часов. Затем адсорбенты сушили в условиях регенерации при 290°C до постоянной массы.

2.5 Хроматографическое определение метанола в исходной смеси и продуктах реакции

Анализ полученных в условиях конверсии метанола продуктов проводили на газовом хроматографе «Кристалл–2000 М» с пламенно–ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой $50 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.50 \text{ мкм}$ с привитой фазой FFAP. Условиями хроматографического разделения были: температура хроматографической колонки – 70°C , детектора – 230°C , испарителя – 200°C , скорость газа–носителя (азота) – 20 см/с , расход водорода – 25 мл/мин , расход воздуха – 250 мл/мин . Объем вводимой пробы 200 мкл .

По результатам хроматографического анализа рассчитывали степень конверсии метанола (K , % масс.) как отношение разности масс метанола, поступившего в реактор, m_1 , г, и на выходе из реактора, m_2 , г, к исходной массе метанола, m_1 , г:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (38)$$

Выход ДМЭ, B , % масс., определяли по отношению массы ДМЭ, полученного в эксперименте, $m_{\text{пр}}$, г, к его массе по стехиометрическим расчетам, $m_{\text{теор}}$, г:

$$B = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \times 100 \quad (39)$$

2.6 ГХ–МС идентификация и определение продуктов термокаталитических превращений метанола

Идентификацию и определение продуктов термокаталитических превращений метанола осуществляли методом газовой хроматомасс–

спектрометрии на хроматографе Shimadzu GC-2010 с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Plus. Хроматомасс-спектрометрический анализ проводили на кварцевой капиллярной колонке HP ULTRA 1 (50 м × 0.20 мм × 0.33 мкм). Температурный режим: 40°C (1 мин) – 3°C/мин – 100°C (9 мин). Температура ионного источника – 250°C, инжектора – 290°C. Объем вводимой пробы 2 мкл. Идентификацию компонентов осуществляли сравнением масс-спектра определяемого соединения с библиотечным масс-спектром из компьютерных баз данных NIST.08L и WILEY8.

3 Результаты и обсуждения

3.1 Структурные характеристики, элементный и фазовый состав модифицированных силикагелевых адсорбентов

Результаты анализа теоретических и экспериментальных исследований различных авторов по конверсии метанола показывают, что 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 [44, 185].

Специфика изучаемой нами экспериментальной системы от известных заключается в том, что превращения метанола протекают в водо–метанольном отходе очистки природного газа на модифицированных силикагелевых адсорбентах в процессе регенерации на УПГТ. Для обоснования показателей, определяющих каталитическую активность адсорбентов в условиях превращения метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа, методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа и низкотемпературной адсорбции азота изучили элементный и фазовый состав, удельную поверхность и объем пор адсорбентов.

Образцы АСМ ВС и НИАП–АОС оказались кристаллическими и соответствовали бемиту с формулой $AlO(OH)$, а адсорбенты АСМ, BASF KC–Trockenperlen H и BASF KC–Trockenperlen WS рентгеноаморфными, о чем свидетельствует плато в области углов дифракции 2θ от 10 до 40° (рисунок 11). Отдельно отметим, что фазовое состояние исходных и отработавших на УПГТ адсорбентов не менялось. Дифрактограммы исходного и отработавших различное время образцов на УПГТ подтверждают стабильность и неизменность их фазового состояния в процессе эксплуатации (рисунок 11).

Поскольку термокatalитические превращения метанола в ДМЭ эффективно протекают 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 (таблица 11). Минимальная концентрация оксида алюминия наблюдается в силикагелевом адсорбенте BASF KC-Trockenperlen H ($3.1 \pm 0.6 \%$), а максимальная – в образце адсорбента на основе оксида алюминия НИАП-АОС ($98 \pm 1 \%$).

Все исследуемые адсорбенты характеризовались развитой удельной поверхностью 594–752 м²/г и близкими значениями удельного объема пор 0.28–0.34 см³/г за исключением адсорбента НИАП-АОС (таблица 11). При работе адсорбентов на УПГТ значения удельной поверхности снижались: АСМ – с 697 (исходный образец) до 505 (отработавший 33 мес.) м²/г; BASF KC-Trockenperlen H – с 684 (исходный образец) до 465 (отработавший 61 мес.) м²/г; BASF KC-Trockenperlen WS – с 594 (исходный образец) до 391 (отработавший 61 мес.) м²/г; АСМ ВС – с 752 (исходный образец) до 402 (отработавший 36 мес.) м²/г. При этом отметим, что значения удельного объема пор адсорбентов в процессе их использования не менялись.

Можно полагать, что каталитическая активность изучаемых адсорбентов в конверсионном процессе в значительной мере зависит от концентрации алюминия с поверхностными ОН-группами, а снижение удельной поверхности в процессе работы УПГТ может снизить каталитическую активность силикагелей в термокatalитических превращениях метанола при постоянстве фазового состояния образцов.

3.2 Превращения метанола в диметиловый эфир на модифицированных силикагелевых адсорбентах

Термокatalитические превращения метанола на различных адсорбентах изучили на лабораторной установке проточного типа в диапазоне 120–290°С при

атмосферном давлении и скоростях насыщенного метанолом потока азота 400–2000 мл/мин [186, 187]. Концентрации паров метанола в газовой смеси регулировали краном 5 (рисунок 16). Контроль технологического процесса осуществляли путем отбора пробы газовой фазы до и после реактора объемом 200 мкл с интервалом 10 мин с последующим ее газохроматографическим анализом по методике, описанной в п. 2.4.

3.2.1 Влияния оксида алюминия, температуры и скорости потока реакционной смеси на термокаталитические превращения метанола

Обзор литературных данных показал, что важным параметром каталитической активности адсорбентов в превращениях метанола в ДМЭ является температура. До 150°C при атмосферном давлении и скорости насыщенного метанолом потока азота 400–2000 мл/мин адсорбенты практически не проявляли каталитическую активность [188]. При дальнейшем повышении температуры увеличивался выход ДМЭ, который достигал максимума при 290°C (рисунок 17). Для адсорбентов АСМ, BASF КС–Trockenperlen Н, BASF КС–Trockenperlen WS, АСМ ВС и НИАП–АОС данный показатель в превращениях метанола существенно различается (таблица 13).

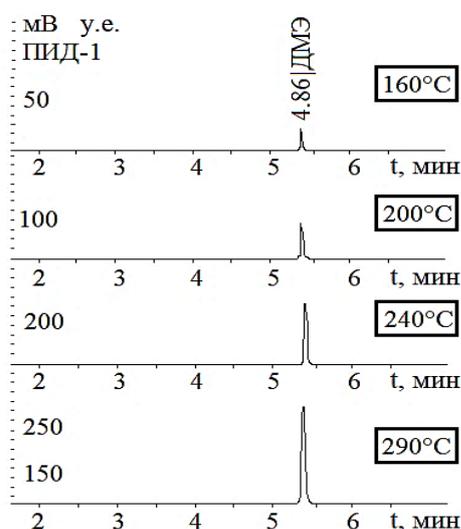


Рисунок 17 – Зависимость концентрации ДМЭ от температуры катализа на силикагелевом адсорбенте АСМ (скорость потока 1200 мл/мин)

Таблица 13 – Каталитическая активность исследуемых адсорбентов в превращениях метанола в ДМЭ*

Продолжительность работы адсорбента, мес.	$C_{Al_2O_3}$, %	Конверсия метанола, % масс.	Выход ДМЭ, % масс.
Адсорбент силикагелевый микропористый АСМ			
исходный	4.2 ± 0.4	89 ± 6	48 ± 5
4	4.2 ± 0.3	38 ± 4	14 ± 4
6	4.3 ± 0.4	29 ± 4	7.4 ± 1.4
9	4.2 ± 0.4	26 ± 4	5.1 ± 1.0
21	4.3 ± 0.3	22 ± 3	1.8 ± 0.5
33	4.2 ± 0.4	16 ± 3	0.41 ± 0.09
Адсорбент силикагелевый BASF KC–Trockenperlen H			
исходный	3.1 ± 0.6	64 ± 7	24 ± 3
33	3.1 ± 0.4	16 ± 4	0.52 ± 0.13
48	3.2 ± 0.3	12 ± 2	0.45 ± 0.12
61	3.1 ± 0.5	11 ± 2	0.44 ± 0.07
Адсорбент силикагелевый водостойкий BASF KC–Trockenperlen WS			
исходный	3.5 ± 0.9	43 ± 6	18 ± 4
21	3.4 ± 0.5	13 ± 3	0.44 ± 0.09
52	3.4 ± 0.4	7.2 ± 0.9	0
61	3.5 ± 0.6	6.4 ± 1.3	0
Адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС			
исходный	13.2 ± 0.4	63 ± 7	12 ± 2
24	13.0 ± 0.6	1.2 ± 0.4	0
36	13.2 ± 0.6	1.1 ± 0.3	0
Адсорбент на основе оксида алюминия НИАП–АОС			
исходный	98 ± 1	43 ± 4	10 ± 2

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

Графическая зависимость выхода ДМЭ от времени работы адсорбентов АСМ, BASF KC–Trockenperlen H, BASF KC–Trockenperlen WS и АСМ ВС на УПГТ представлена на рисунке 18.

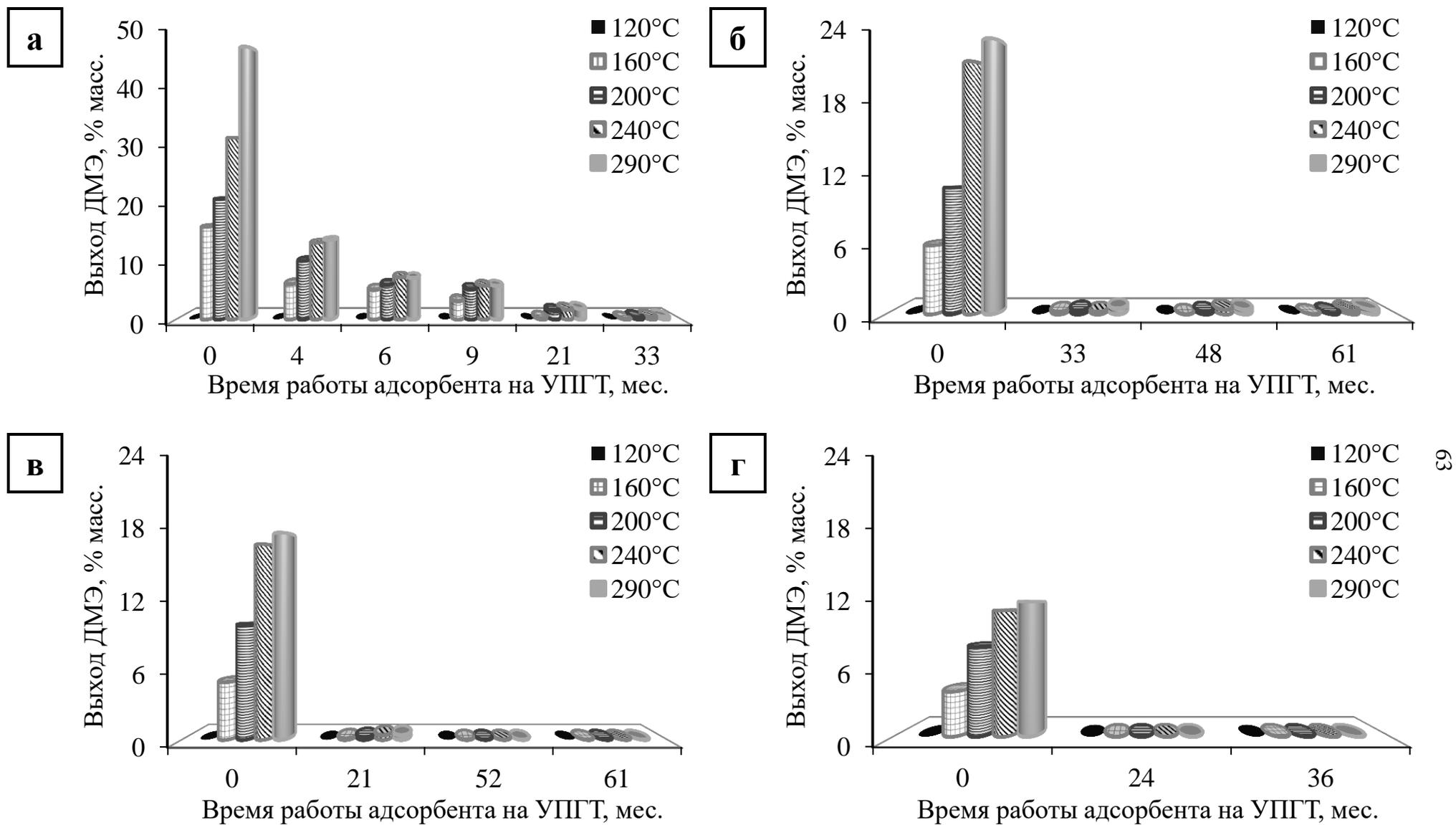


Рисунок 18 – Зависимость выхода ДМЭ от времени работы на УПГТ адсорбентов АСМ (а), BASF КС–Trockenperlen Н (б), BASF КС–Trockenperlen WS (в) и АСМ ВС (г) при 120–290°C и скорости потока 1200 мл/мин

Максимальную каталитическую активность из всех исследованных образцов проявлял аморфный адсорбент АСМ с 4.2 % оксида алюминия, который обеспечивал конверсию метанола 89 % масс. с выходом ДМЭ 48 % масс. Адсорбенты BASF КС–Trockenperlen Н ($C_{Al_2O_3} = 3.1$ %) и BASF КС–Trockenperlen WS ($C_{Al_2O_3} = 3.5$ %) обеспечивали конверсию метанола в 64 и 43 % масс. при выходах ДМЭ 24 и 18 % масс., соответственно (таблица 13). 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 могли 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 водно–метанольной среде в сравнении с реакциями в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем в безводной среде.

Экспериментальные исследования показали в качестве побочных продуктов термокatalитических превращений метанола на адсорбентах в реакционной смеси метаналь, ДЭЭ, ацетон, метилацетат и этанол [189, 190]. Хроматограмма с адсорбента АСМ в начальной стадии нагрева газовой смеси, образующейся в реакторе на всех исследованных адсорбентах (рисунок 19), оказалась типичной для всех адсорбентов. При 160, 200 и 240°C и всех скоростях потока азота, насыщенного метанолом, образование метанала, ДЭЭ, ацетона, метилацетата и этанола протекала в течение всего процесса (рисунок 19). При 290°C и скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин побочные продукты в газовой среде образовывались только на начальной стадии конверсии (таблица 14).

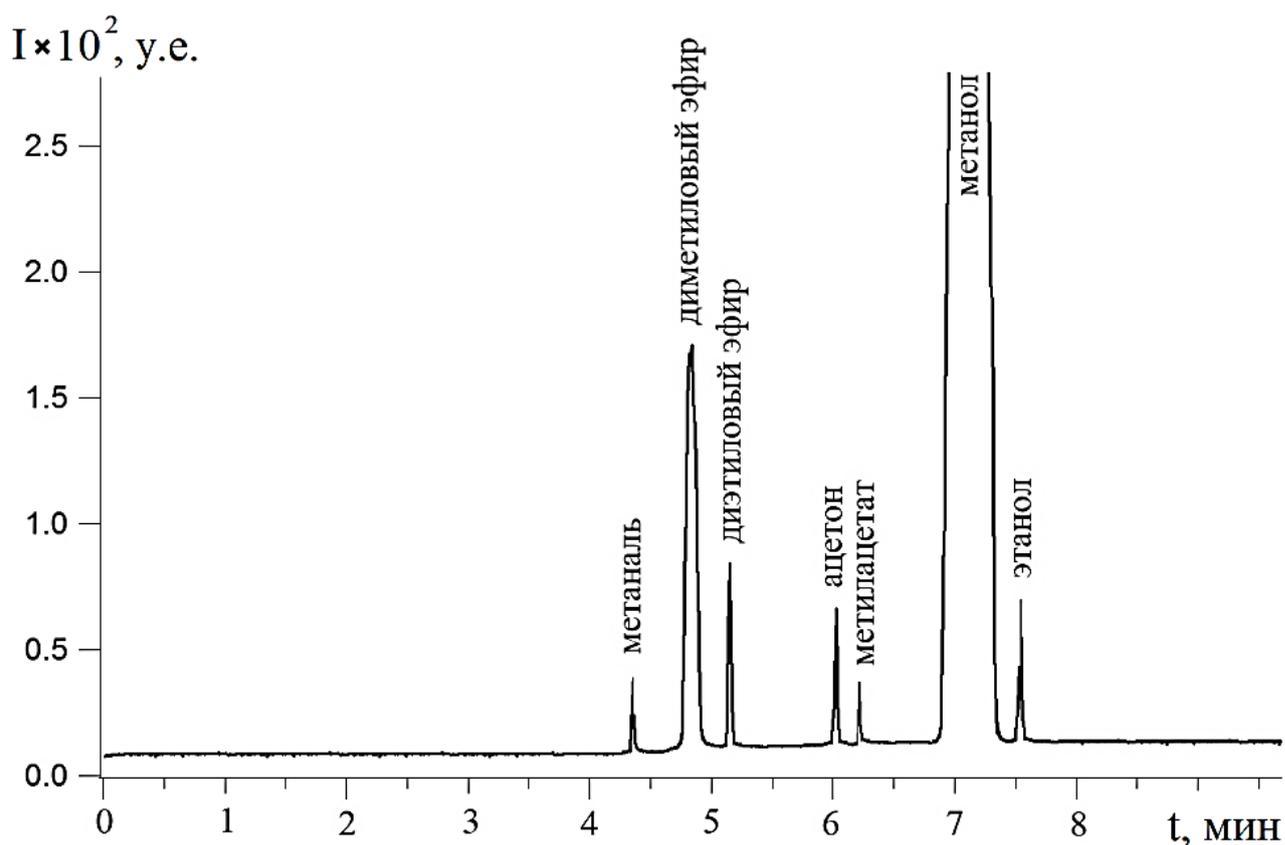


Рисунок 19 – Хроматограмма газовой смеси, образующейся в реакторе с адсорбентом АСМ в начальной стадии нагрева (до 20 мин) при 290°C и скорости потока 1200 мл/мин

Таблица 14 – Продукты превращения метанола на адсорбентах при 160–290°C и скорости потока 1200 мл/мин

Т, °С	Конверсия метанола, % масс.	Содержание продуктов превращения метанола, % масс.					
		ДМЭ	ДЭЭ	Этанол	Ацетон	Метилацетат	Метаналь
Адсорбент силикагелевый микропористый АСМ 1 $C_{Al_2O_3} = (4.6 \pm 1.0) \%$							
160	77	17	21	15	17	6	0.9
200	81	30	20	12	12	5	1.2
240	88	48	17	10	8	3	1.2
290	90	49	16	10	9	4	1.4

Продолжение таблицы 14

Т, °С	Конверсия метанола, % масс.	Содержание продуктов превращения метанола, % масс.					
		ДМЭ	ДЭД	Этанол	Ацетон	Метилацетат	Метаналь
Адсорбент силикагелевый микропористый АСМ 2 $C_{Al_2O_3} = (4.2 \pm 0.4) \%$							
160	76	14	22	20	12	6	1.2
200	80	25	20	15	12	6	1.9
240	87	47	14	9	10	5	1.3
290	89	48	15	9	9	6	1.2
Адсорбент силикагелевый микропористый АСМ 3 $C_{Al_2O_3} = (3.9 \pm 0.3) \%$							
160	75	15	20	18	13	7	1.2
200	79	19	21	17	14	7	0.9
240	84	34	17	15	11	5	1.3
290	85	38	15	12	11	7	1.2
Адсорбент силикагелевый микропористый АСМ 4 $C_{Al_2O_3} = (3.6 \pm 0.9) \%$							
160	72	14	16	21	12	7	1.5
200	76	18	17	19	11	9	1.3
240	81	33	15	13	10	7	1.3
290	83	35	15	13	9	9	1.2
Адсорбент силикагелевый BASF KC-Trockenperlen H 1 $C_{Al_2O_3} = (3.2 \pm 0.2) \%$							
160	56	10	12	16	10	6	1.5
200	61	15	14	13	12	5	1.5
240	63	24	13	10	10	3	2.1
290	64	25	13	11	9	4	1.8

Продолжение таблицы 14

Т, °С	Конверсия метанола, % масс.	Содержание продуктов превращения метанола, % масс.					
		ДМЭ	ДЭД	Этанол	Ацетон	Метилацетат	Метаналь
Адсорбент силикагелевый BASF KC–Trockenperlen H 2 $C_{Al_2O_3} = (3.1 \pm 0.6) \%$							
160	57	9	13	16	11	6	1.2
200	60	15	14	17	10	5	1.3
240	63	23	10	14	10	4	1.3
290	64	24	12	9	11	5	0.9
Адсорбент силикагелевый BASF KC–Trockenperlen H 3 $C_{Al_2O_3} = (3.1 \pm 0.5) \%$							
160	56	9	12	16	12	6	0.9
200	59	14	13	15	11	5	0.8
240	62	22	11	13	10	5	0.9
290	64	24	10	12	12	5	0.9
Адсорбент силикагелевый водостойкий BASF KC–Trockenperlen WS $C_{Al_2O_3} = (3.5 \pm 0.9) \%$							
160	41	7	13	11	5	4	0.9
200	42	11	11	10	4	5	0.9
240	43	17	9	7	5	4	0.8
290	43	18	8	8	5	3	0.5
Адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС $C_{Al_2O_3} = (13.2 \pm 0.4) \%$							
160	55	8	13	14	9	9	1.2
200	58	10	14	13	11	9	0.9
240	62	12	16	13	12	8	0.6
290	63	12	17	14	10	9	0.5

Продолжение таблицы 14

Т, °С	Конверсия метанола, % масс.	Содержание продуктов превращения метанола, % масс.					
		ДМЭ	ДЭЭ	Этанол	Ацетон	Метилацетат	Метаналь
Адсорбент на основе оксида алюминия НИАП–АОС $C_{Al_2O_3} = (98 \pm 1) \%$							
160	39	4	7	14	8	5	0.5
200	41	7	6	14	8	5	0.5
240	43	10	9	11	8	4	0.8
290	43	10	10	10	9	3	0.6

Появление на хроматограмме пика этанола можно объяснить его образованием из метанола по карбоний–ионному и метан–формальдегидному механизмам [165], а образование ДЭЭ, предположительно, происходит в результате конверсии этанола по бимолекулярному механизму, который может быть связан как с рекомбинацией этокси групп на поверхности катализатора, так и со взаимодействием поверхностной этокси группы с молекулой этанола из газовой фазы [191, 192].

Конверсия метанола и выход ДМЭ в термokatалитических превращениях метанола также существенно зависит от скорости насыщенного метанолом потока азота (рисунки 20 и 21). Максимальную конверсию метанола (91 % масс.) и выход 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°С. Увеличение скорости потока реакционной смеси приводило к повышению выхода ДМЭ в условиях удаления продуктов термokatалитической реакции (рисунок 21). 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) (рисунок 21).

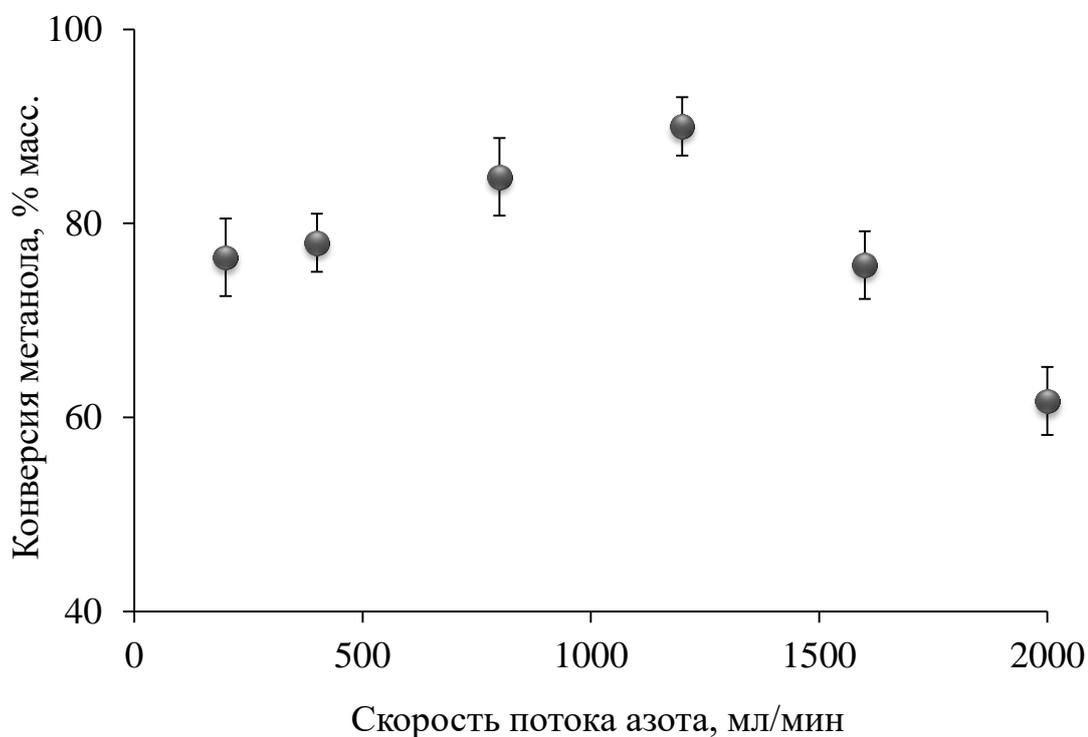


Рисунок 20 – Зависимость конверсии метанола от скорости насыщенного метанолом потока азота на силикагелевом адсорбенте АСМ при 290°С

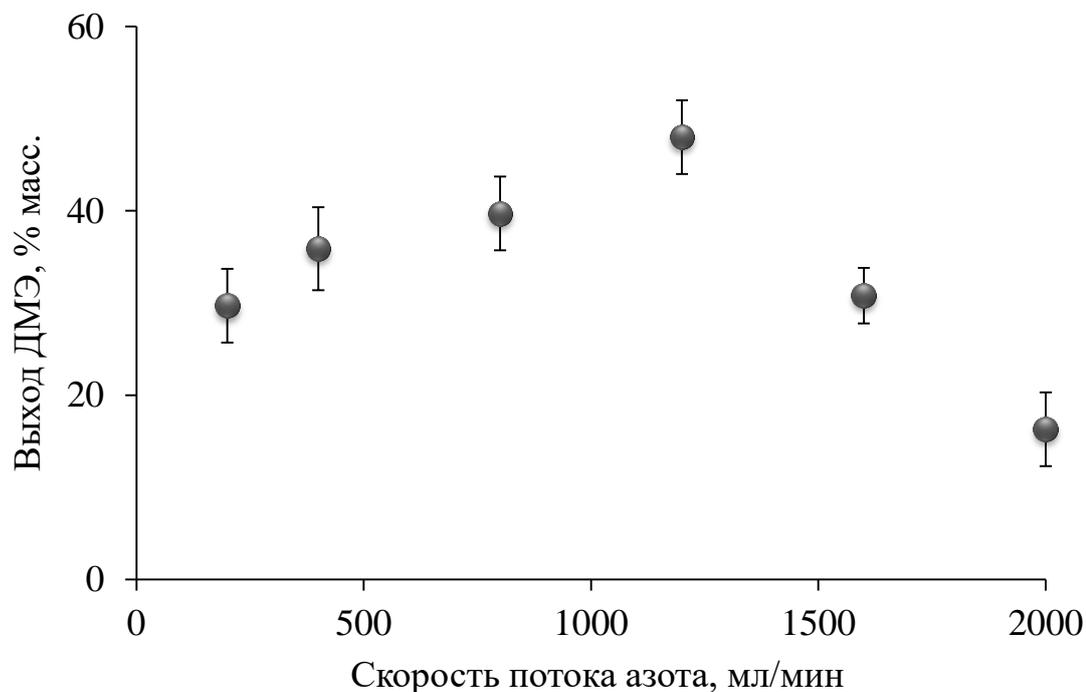
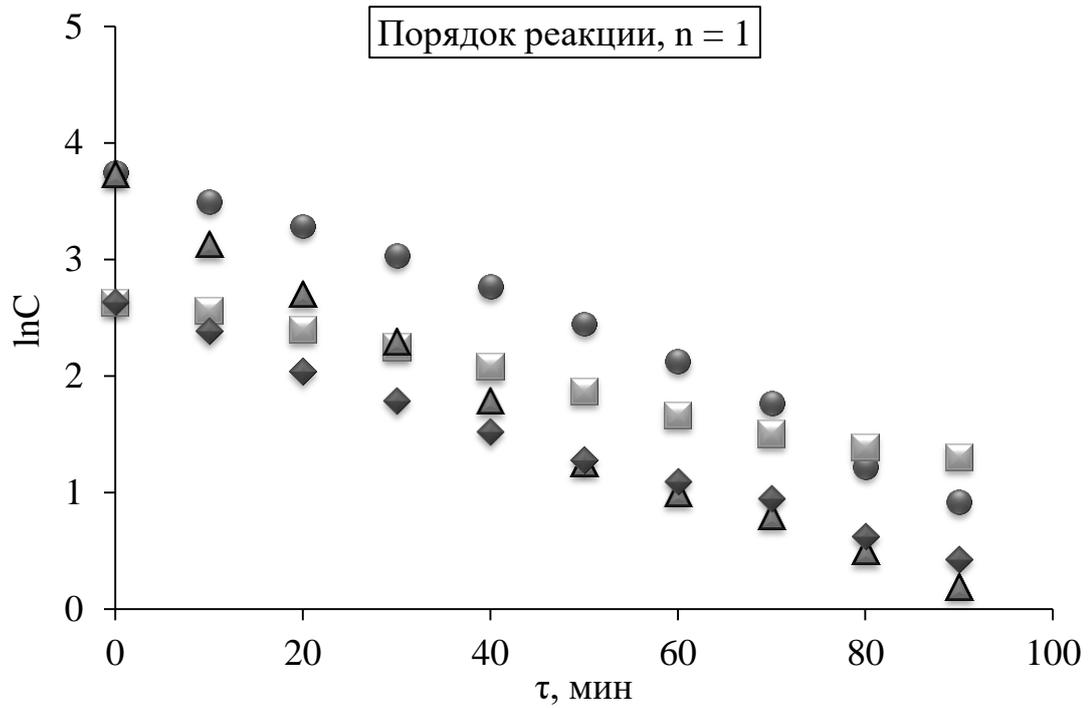


Рисунок 21 – Зависимость выхода ДМЭ от скорости насыщенного метанолом потока азота на силикагелевом адсорбенте АСМ при 290°С

3.2.2 Кинетика термokatалитических превращений метанола в диметиловый эфир на адсорбентах в водо–метанольном отходе

Весьма интересной представлялась оценка кинетических характеристик превращений метанола на адсорбентах в зависимости от их физико–химических характеристик [193]. Изучили зависимости содержания метанола от времени нахождения реакционной смеси в реакторе при 160–290°C на адсорбентах ACM, ACM BC, BASF KC–Trockenperlen H, BASF KC–Trockenperlen WS и НИАП–АОС. На рисунках 22 и 23 приведены зависимости логарифма концентрации метанола и обратного его содержания от времени нахождения реакционной смеси в реакторе на примере силикагелевых адсорбентов ACM ($C_{Al_2O_3} = 4.6 \%$), ACM BC ($C_{Al_2O_3} = 13.2 \%$), BASF KC–Trockenperlen H ($C_{Al_2O_3} = 3.2 \%$), BASF KC–Trockenperlen WS ($C_{Al_2O_3} = 3.5 \%$) и адсорбенте на основе оксида алюминия НИАП–АОС ($C_{Al_2O_3} = 98 \%$) при 290°C, скорости потока насыщенного метанолом азота 1200 мл/мин и атмосферном давлении. Полученные зависимости логарифма содержания метанола от времени контакта в реакторе при 160, 200, 240 и 290°C на адсорбентах ACM, ACM BC, BASF KC–Trockenperlen H и BASF KC–Trockenperlen WS соответствовали первому порядку реакции, а для адсорбента на основе оксида алюминия НИАП–АОС – второму.



- ACM ($C_{Al_2O_3} = 4.6\%$);
- ACM BC ($C_{Al_2O_3} = 13.2\%$);
- ▲ BASF KC-Trockenperlen H ($C_{Al_2O_3} = 3.2\%$);
- ◆ BASF KC-Trockenperlen WS ($C_{Al_2O_3} = 3.5\%$).

Рисунок 22 – Зависимость логарифма содержания метанола от времени контакта в реакторе на силикагелевых адсорбентах ACM, ACM BC, KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS (290°C , скорость потока 1200 мл/мин)

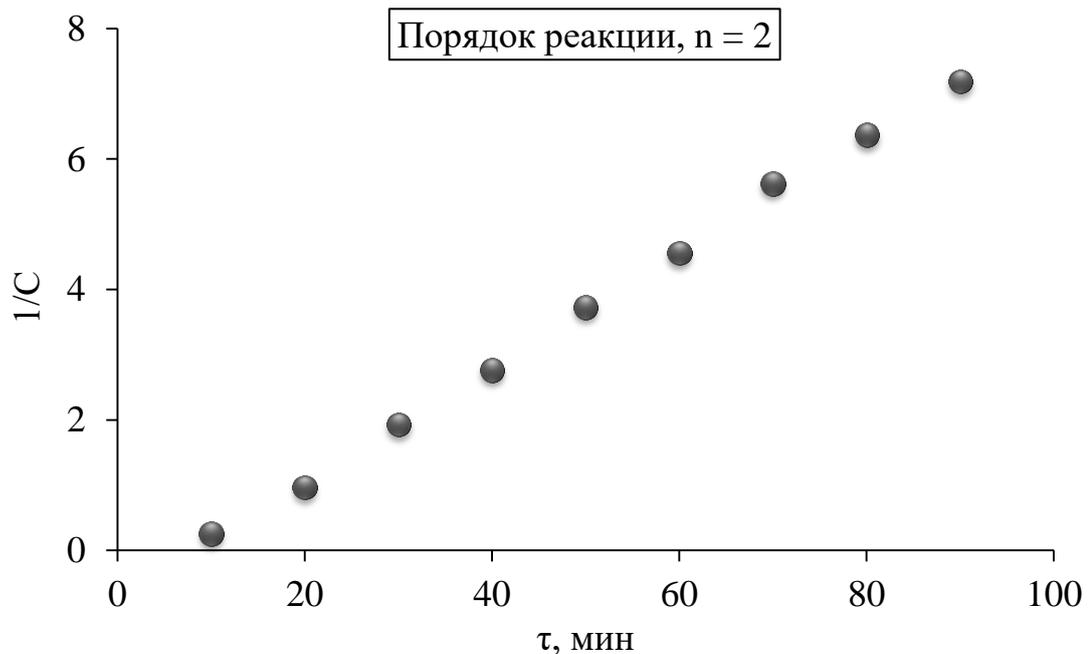


Рисунок 23 – Зависимость обратного содержания метанола от времени контакта в реакторе на образце на основе оксида алюминия НИАП-АОС (290°C , скорость потока 1200 мл/мин)

В таблице 15 представлены параметры оценки скорости превращения метанола известными моделями для выбора наиболее подходящей в условиях термokatалитических превращений метанола на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF КС–Trockenperlen Н, BASF КС–Trockenperlen WS, НИАП–АОС. Структурные характеристики адсорбентов и содержания оксида алюминия (таблица 11) оказались более близки к рассчитываемой общим уравнением химического реактора кинетической модели для цеолитов Н–MFI состава $[\text{Na}_n^+(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]^-$, где $n < 27$ [69] (таблица 15). Выбор верхней температуры и скорости потока обосновывали отсутствием в этих условиях побочных продуктов превращения метанола на кристаллических цеолитах Н–MFI различной кислотности ($\text{Si}/\text{Al}=10\text{--}25$). Максимальный выход ДМЭ на всех исследованных образцах адсорбентов достигали при атмосферном давлении и температуре 290°C.

Таблица 15 – Анализ кинетических моделей для расчета скорости превращения метанола в ДМЭ

Катализатор	T, °C	Скорость, мл/мин	Давление, бар	Si/Al	Ссылка
Н–MFI	●	●	●	●	[69]
ZSM–5	●	×	●	●	[21]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	●	×	●	×	[64]
	●	×	●	×	[71]
	●	×	●	×	[72]

Параметр учтен (●) / не учтен (×) кинетической моделью

В таблице 16 представлены рассчитанные по кинетической модели [69] значения скоростей превращения метанола при скорости потока 1200 мл/мин с использованием экспериментальных данных.

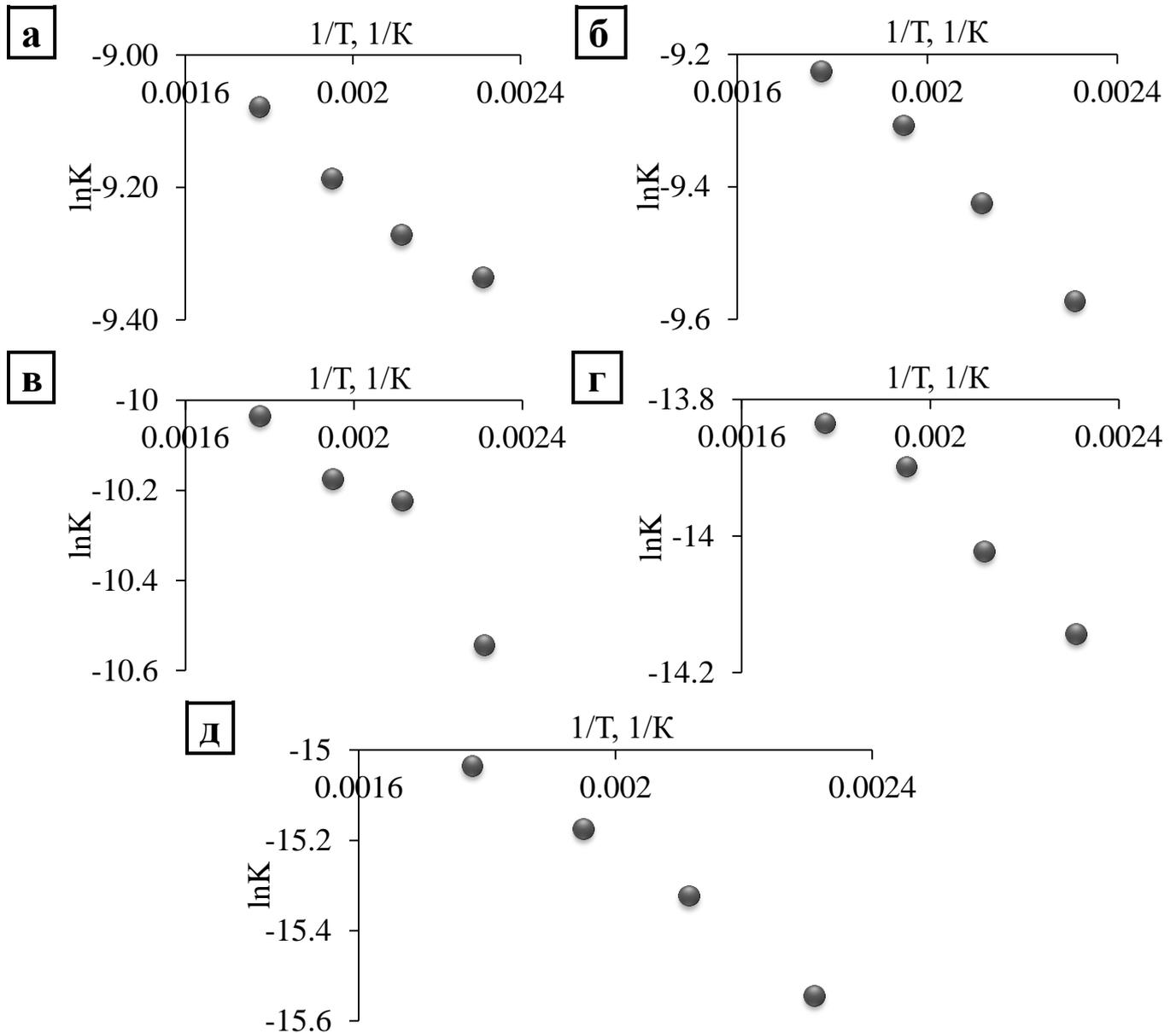
Таблица 16 – Скорости превращения метанола на адсорбентах при 160–290°C и скорости потока 1200 мл/мин, моль/кг·с

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

Рассчитанные по кинетической модели [69] значения скоростей превращения метанола на адсорбентах при скоростях насыщенного метанолом потока азота 400, 800, 1600 и 2000 мл/мин с использованием экспериментальных данных приведены в приложении Г.

Определение энергии активации термодаталитических превращений метанола на адсорбентах проводили по Аррениусовской зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры и по соотношению Si/Al в рамках кинетической модели [69]. Для всех адсорбентов характер полученных зависимостей оказался одинаковым. Аррениусовские зависимости логарифма константы скорости превращения метанола на силикагелевых адсорбентах АСМ ($C_{Al_2O_3} = 4.6\%$), АСМ ВС ($C_{Al_2O_3} = 13.2\%$), BASF KC–Trockenperlen H ($C_{Al_2O_3} = 3.2\%$) и BASF KC–Trockenperlen WS ($C_{Al_2O_3} = 3.5\%$), а также на

адсорбенте на основе оксида алюминия НИАП–АОС ($C_{Al_2O_3} = 98\%$) от обратной температуры при скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин приведены на рисунке 24. Рассчитанные значения энергий активации превращения метанола на исследуемых адсорбентах сведены в таблицу 17.



а – АСМ ($C_{Al_2O_3} = 4.6\%$);

б – BASF KC–Trockenperlen H ($C_{Al_2O_3} = 3.2\%$);

в – BASF KC–Trockenperlen WS ($C_{Al_2O_3} = 3.5\%$);

г – АСМ ВС ($C_{Al_2O_3} = 13.2\%$);

д – НИАП–АОС ($C_{Al_2O_3} = 98\%$).

Рисунок 24 – Аррениусовские зависимости логарифма константы скорости превращения метанола на адсорбентах от обратной температуры при скорости потока 1200 мл/мин

Таблица 17 – Энергии 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

Рассчитанные значения E_a для исследуемых адсорбентов при скорости потока 1200 мл/мин с использованием Аррениусовской зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры лежали в пределах (22.1–75.5) кДж/моль, а с применением модели по соотношению Si/Al – (50.5–197.4) кДж/моль (таблица 17). По полученной взаимосвязи энергии активации и скорости реакции установили, что скорость превращения метанола на силикагеле АСМ (C_{Al₂O₃} = 4.6 %) максимальна при 290°C и составила 0.661 моль/кг·с, а значения энергии активации, рассчитанные по Аррениусовской зависимости и соотношению Si/Al, оказались равными 22.1 и 50.5 кДж/моль, соответственно (таблицы 16 и 17). В приложении Д представлены рассчитанные по экспериментальным данным значения энергии активации превращения

метанола на исследуемых адсорбентах в диапазоне 160–290°C при скоростях насыщенного метанолом потока азота 400, 800, 1600 и 2000 мл/мин.

Значения энергии активации превращения метанола на адсорбентах АСМ, BASF КС–Trockenperlen Н, BASF КС–Trockenperlen WS и АСМ ВС в зависимости от отработавших различное время на УПГТ при 160–290°C и скорости потока 1200 мл/мин приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Энергии активации превращения метанола на отработавших различное время на УПГТ адсорбентах в диапазоне 160–290°C и скорости потока 1200 мл/мин

Продолжительность работы адсорбента, мес.	E_a , кДж/моль
Адсорбент силикагелевый микропористый АСМ	
исходный	22.1
4	79.7
6	100.8
9	118.5
21	135.7
33	136.3
Адсорбент силикагелевый BASF КС–Trockenperlen Н	
исходный	38.3
33	136.1
48	147.2
61	159.7
Адсорбент силикагелевый водостойкий BASF КС–Trockenperlen WS	
исходный	46.5
21	146.7
52	167.7
61	168.3
Адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС	
исходный	38.6
24	287.1
36	287.9

Рассчитанные значения энергий активации показывают рост значений E_a и снижение каталитической активности адсорбентов АСМ, BASF KC–Troockenperlen H, BASF KC–Troockenperlen WS и АСМ ВС на период работы УПГТ (рисунок 18, таблица 18).

3.3 Физико–химические процессы, протекающие на поверхности адсорбентов, в процессе работы УПГТ

Целевое назначение применяемых на УПГТ адсорбентов – удаление паров воды и тяжелых углеводородов из общего потока сырого технологического газа. Однако в ходе технологического процесса на стадии регенерации протекают реакции, приводящие к закоксовыванию адсорбента. Морфологические исследования исходных и отработавших на УПГТ образцов адсорбентов АСМ, BASF KC–Troockenperlen H, BASF KC–Troockenperlen WS и АСМ ВС методом СЭМ в характеристическом излучении кислорода, алюминия и кремния показали их равномерное распределение по поверхности образцов (рисунок 13). Анализ энергодисперсионных спектров адсорбентов показывает, что на отработавших на УПГТ образцах АСМ, BASF KC–Troockenperlen H, BASF KC–Troockenperlen WS и АСМ ВС появляется углерод (рисунок 12). По-видимому, это связано с загрязнением адсорбентов тяжелыми углеводородами и продуктами их термолиза на УПГТ, и с закоксовыванием их поверхности при регенерации.

Рентгенофлуоресцентный анализ исходных 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. Динамика ее накопления от исходного до отработавшего 33 месяца адсорбента приведена на рисунке 25. Концентрация серы от времени эксплуатации адсорбента менялась от 0.030 % (отработавший 9 мес.) до 0.137 % (отработавший 33 мес.) (таблица 12).

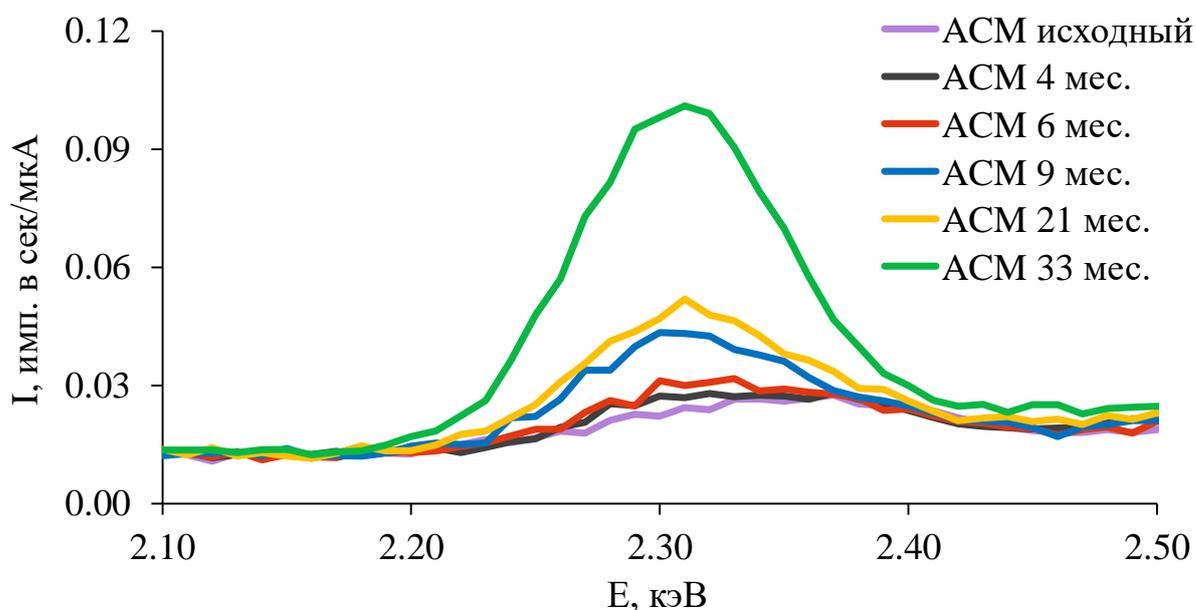


Рисунок 25 – Рентгенофлуоресцентные спектры (пик SKα) адсорбентов ACM с различным временем работы на УПГТ

Возможность заполнения поверхностей адсорбентов другими компонентами в процессе эксплуатации, природу их происхождения изучили по данным ИК–спектрометрических (рисунок 14, приложение Б) и термических исследований (рисунок 15, приложение В) на примере адсорбента ACM. ИК–спектр исходного адсорбента ACM (рисунок 14а) имеет поглощения, характерные для валентных ассиметричных (1184 и 1042 см^{-1}) и симметричных колебаний Si–O (818 см^{-1}) тетраэдров SiO_4 , а также валентных колебаний Si–OH (932 см^{-1}). На ИК–спектре отработавшего 33 месяца адсорбента ACM регистрируются валентные колебания СН–групп, характерные для ароматических соединений (3034 см^{-1}) и алканов (2995 , 2957 и 2857 см^{-1}), а также деформационных колебаний C–H в ароматических соединениях (881 см^{-1}) [194], подтверждающие факт загрязнения углеводородами (рисунок 14б). 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 превращениях метанола. На ИК–спектрах исходных и отработавших адсорбентов ACM BC, BASF KC–Trockenperlen H и BASF KC–Trockenperlen WS наблюдали аналогичные изменения (приложение Б).

Адсорбенты теряли от 7.0 до 8.5 % по массе адсорбированную воду до 200°C в атмосфере аргона (рисунок 15а). Дальнейшее снижение массы на ТГ–кривой исходного адсорбента (около 6 %) объясняется удалением кристаллизационной воды. Анализ ТГ–кривых отработавшего адсорбента показывает, что с увеличением времени их работы остаточная масса с 86.0 до 88.4 % возрастает в ряду исходный < отработавший 9 месяцев < отработавший 33 месяца, за счет возможного накопления побочных компонентов, природу происхождения которых необходимо было установить. Адсорбенты теряли адсорбированную воду до 200°C, а другие компоненты органического происхождения при 220–660°C с суммарной потерей от 11.4 до 15.4 % по массе в атмосфере воздуха (рисунок 15б). Характер ДСК–кривых при 220–660°C показывает, что убыль массы на ТГ–кривых отработавших адсорбентов протекает с экзотермическим эффектом, связанным с выгоранием компонентов органического происхождения. Загрязнителем адсорбентов компонентом органического происхождения при очистке природного газа может быть также турбинное масло ТП–22С, используемое в центробежных нагнетателях с газотурбинным приводом на магистральных газопроводах, поскольку входящие в его состав антиокислительные, антикоррозионные и деэмульгирующие присадки осаждаются на адсорбенте, даже при его высокотемпературной регенерации [182].

Отметим также, что термодеструкция компонентов в воздуха не в полной мере удаляет накопившиеся на адсорбентах органические соединения (рисунок 15б). Твердые остатки отработавших адсорбентов при 1000°C по сравнению с исходным на 3 % «тяжелее». Можно полагать, что, наряду с термодеструкцией и удалением (выгоранием) органических компонентов, протекает карбонизация адсорбентов. На ДСК–кривой исходного адсорбента экзоэффект 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 (приложение Б).

3.4 Оценка возможности химической регенерации каталитических свойств отработанных адсорбентов

Для выявления возможности частичного восстановления каталитических свойств отработанных образцов АСМ в термокаталитических превращениях метанола проводили экстракцию загрязняющих веществ ацетоном методом непрерывной экстракции в течение 5 часов [182, 195]. Динамика извлечения загрязняющих веществ из отработавшего 33 месяца адсорбента АСМ приведена на рисунке 26.

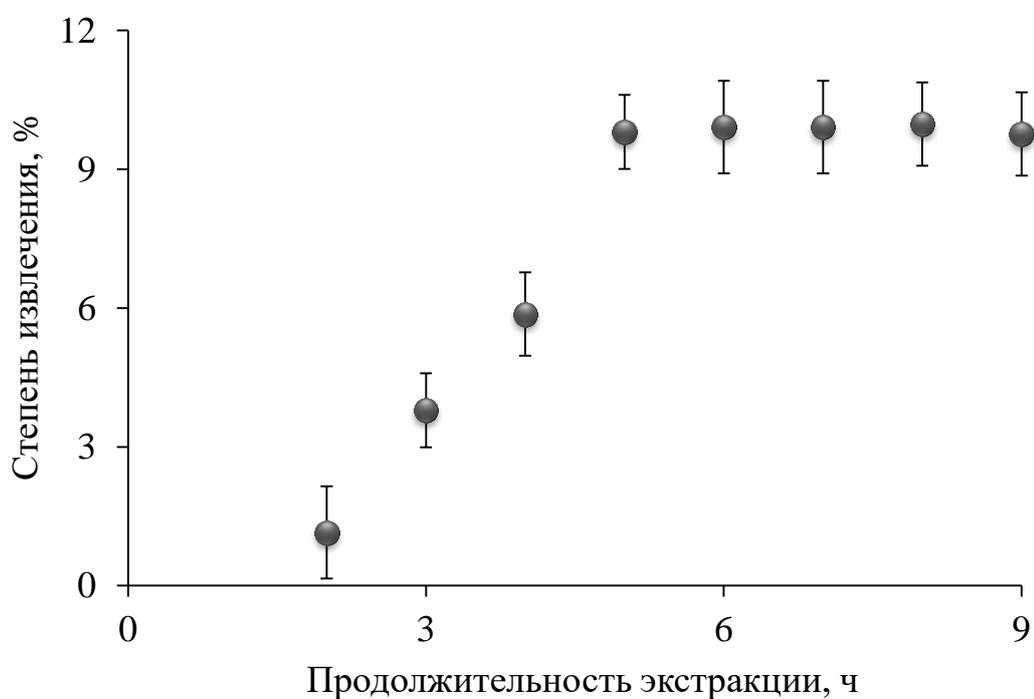


Рисунок 26 – Динамика извлечения загрязняющих веществ из отработавшего 33 месяца адсорбента АСМ в аппарате Сокслета

Конверсию метанола и выход ДМЭ изучали в проточном реакторе при атмосферном давлении в температурном диапазоне 160–290°C и скорости насыщенного метанолом (197 ± 3 мг/л) потока азота 1200 мл/мин (рисунки 27 и 28).

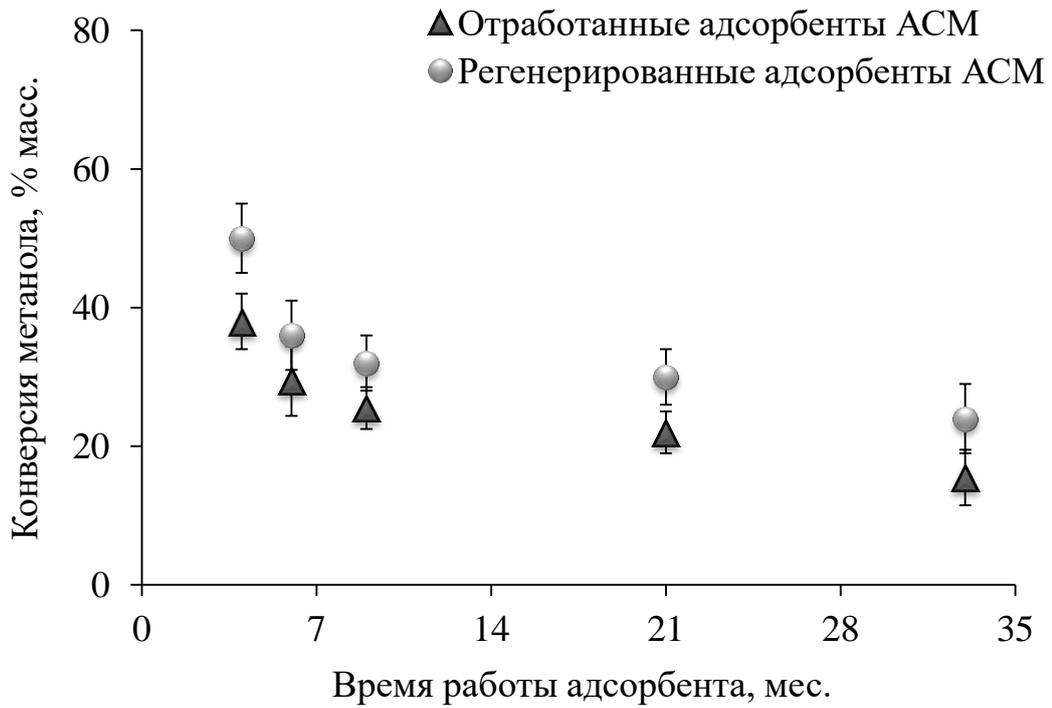


Рисунок 27 – Зависимость конверсии метанола от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ при 290°C и скорости потока 1200 мл/мин

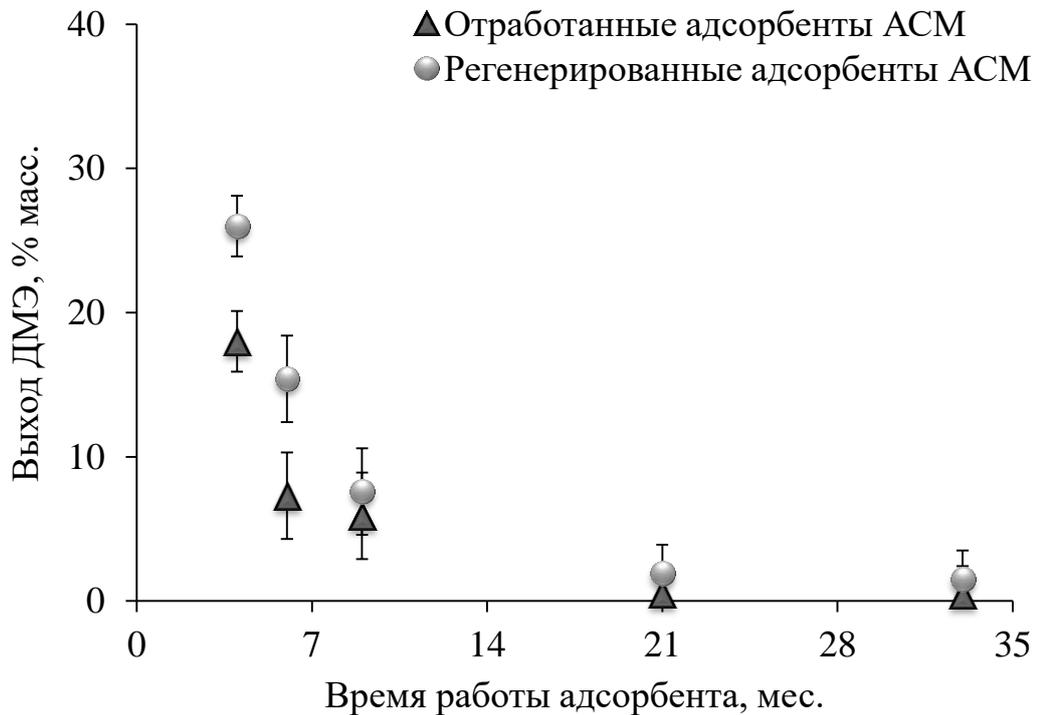


Рисунок 28 – Зависимость выхода ДМЭ от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ при 290°C и скорости потока 1200 мл/мин

Каталитическая активность адсорбентов в превращениях метанола снижалась с увеличением времени работы УПГТ при постоянстве содержания

оксида алюминия (таблица 11), фазового (аморфного) состояния (рисунок 29) и порометрических характеристик силикагелевых образцов.

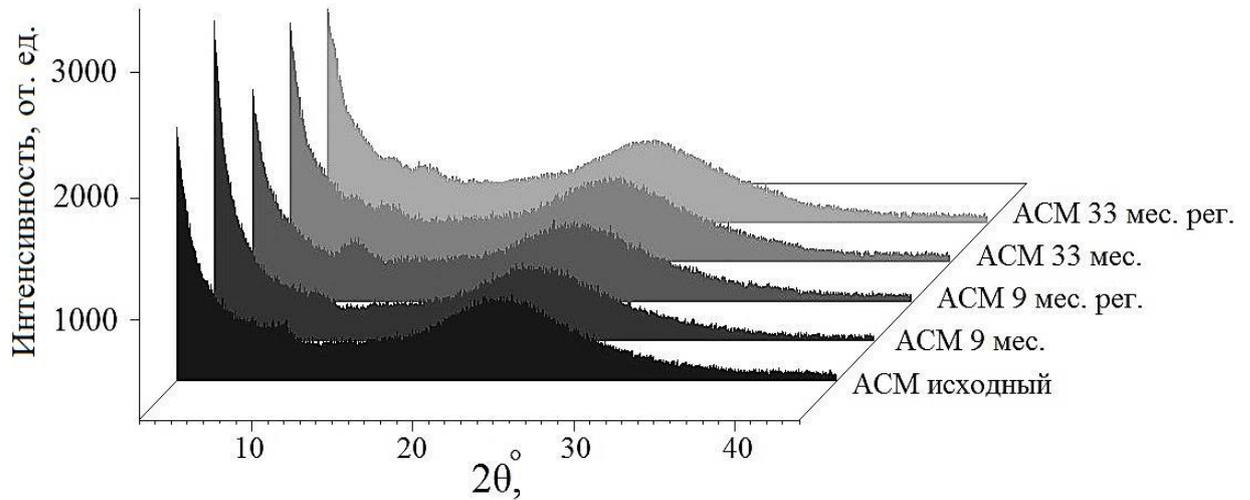


Рисунок 29 – Дифрактограммы исходных, отработанных и регенерированных ацетоном адсорбентов АСМ

После регенерации ацетоном адсорбентов 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.).

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

При удалении из природного газа паров ЖУВ на УПГТ в водо–метанольной смеси также образуется углеводородная фаза – газовый конденсат, содержащий в составе отсутствующие в исходном природном газе метантиол, этантиол, диметилсульфид (ДМС), тетраметилбензол, пентаметилбензол, гексаметилбензол [13]. На рисунке 30 представлен установленный авторами [13] компонентный состав КГС.

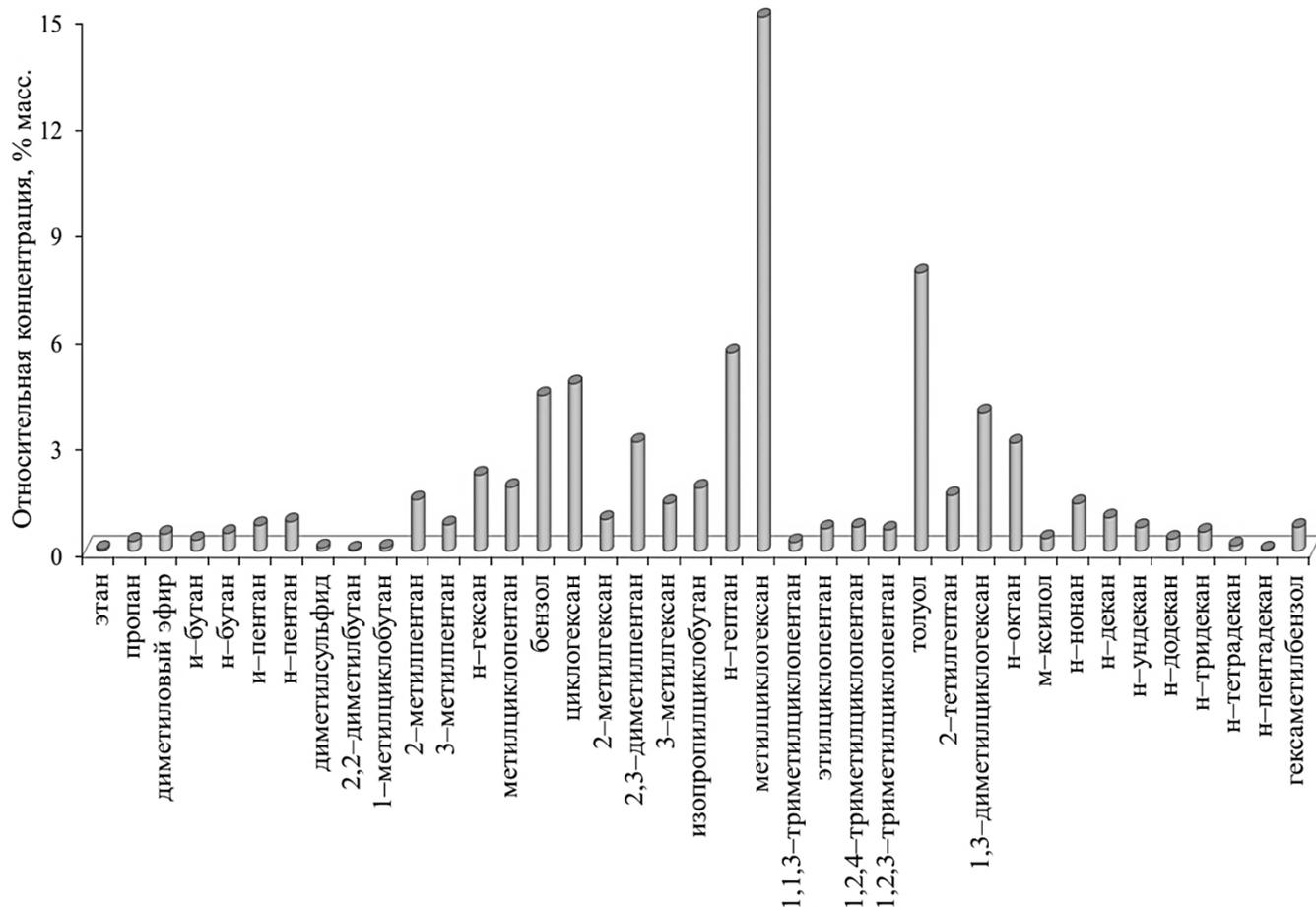


Рисунок 30 – Содержание идентифицированных компонентов КГС [13]

Углеводородная фаза – газовый конденсат, может влиять на превращения метанола [184]. Литературные данные по влиянию состава газового конденсата на протекающие на УПГТ реакции, практически отсутствуют, что вызывает научный и практический интерес.

Анализ литературных [44, 196] и экспериментальных данных позволяет полагать, что влияющими на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов факторами в условиях превращения метанола в водо-метанольном отходе очистки природного газа могут быть динамические изменения удельной поверхности, элементного и фазового состава адсорбентов, а также физико-химические процессы взаимодействия адсорбентов с компонентами исследуемого объекта.

Методом рентгенофазового анализа установили фазовый состав образцов. Все адсорбенты оказались рентгеноаморфными, о чем свидетельствует размытое

аморфное гало в диапазоне углов 2θ 10–40° (рисунок 31), при этом фазовый состав исследуемых образцов оставался стабильным.

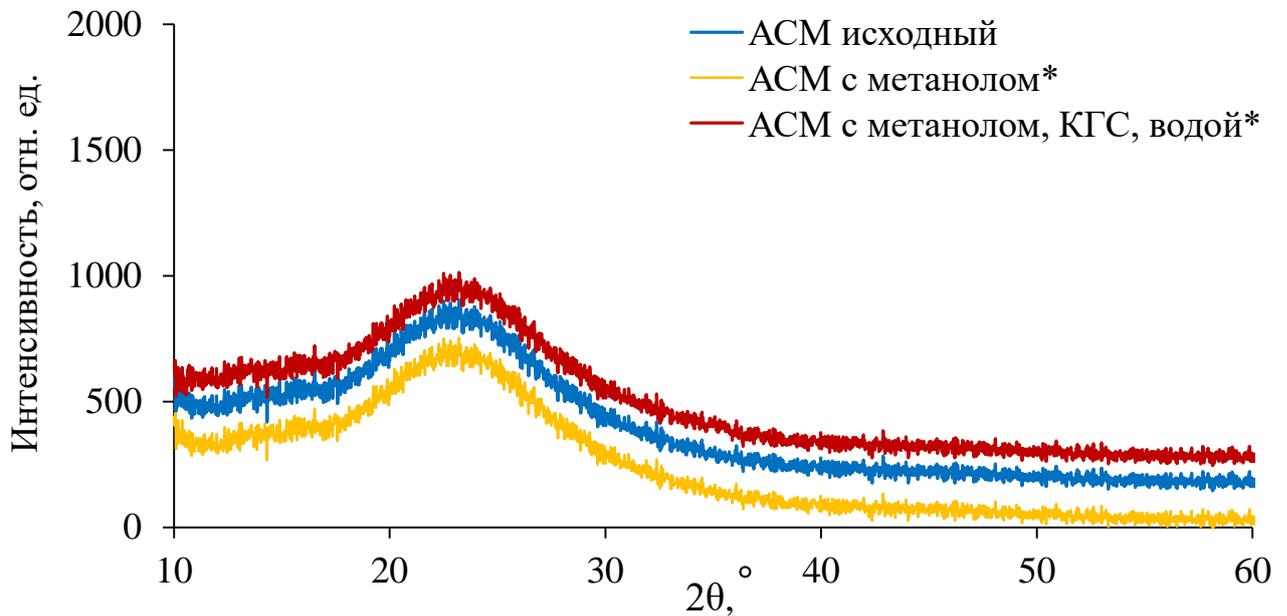


Рисунок 31 – Дифрактограммы исследуемых адсорбентов АСМ (*20 циклов работы)

Результаты определений удельной поверхности, удельного объема пор и концентрации оксида алюминия в исследуемых образцах сведены в таблицу 19.

Таблица 19 – Порометрические характеристики и содержание оксида алюминия в адсорбентах АСМ

Адсорбент	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	C _{Al₂O₃} , %
АСМ исходный	654	0.33	3.6 ± 0.9
АСМ с метанолом*	646	0.33	3.5 ± 0.5
АСМ с метанолом, КГС и водой*	619	0.32	3.6 ± 0.8

*20 циклов работы

Исходные образцы АСМ характеризуются развитой удельной поверхностью (654 м²/г) и небольшими размерами пор (0.33 см³/г). В обработанных метанолом образцах снижение удельной поверхности практически не происходило (646 м²/г),

а для адсорбентов с нанесенной смесью метанола, КГС и воды снижалась до $619 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом отметим, что значения удельного объема пор в обоих случаях оставались постоянными. По-видимому, наличие КГС в составе газовой смеси может причиной снижения каталитической активности силикагелей в превращениях метанола за счет химической активности входящих в него компонентов. Каталитическая активность адсорбентов по данным [44] 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. Исследования термокаталитических превращений метанола проводили в диапазоне $120\text{--}290^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении, скорости насыщенного метанолом ($197 \pm 3 \text{ мг/л}$) потока азота 1200 мл/мин на исходных образцах и обработанных компонентами водо-метанольной смеси (метанола, КГС и воды) адсорбентах, прошедших 20 циклов работы (рисунки 32 и 33).

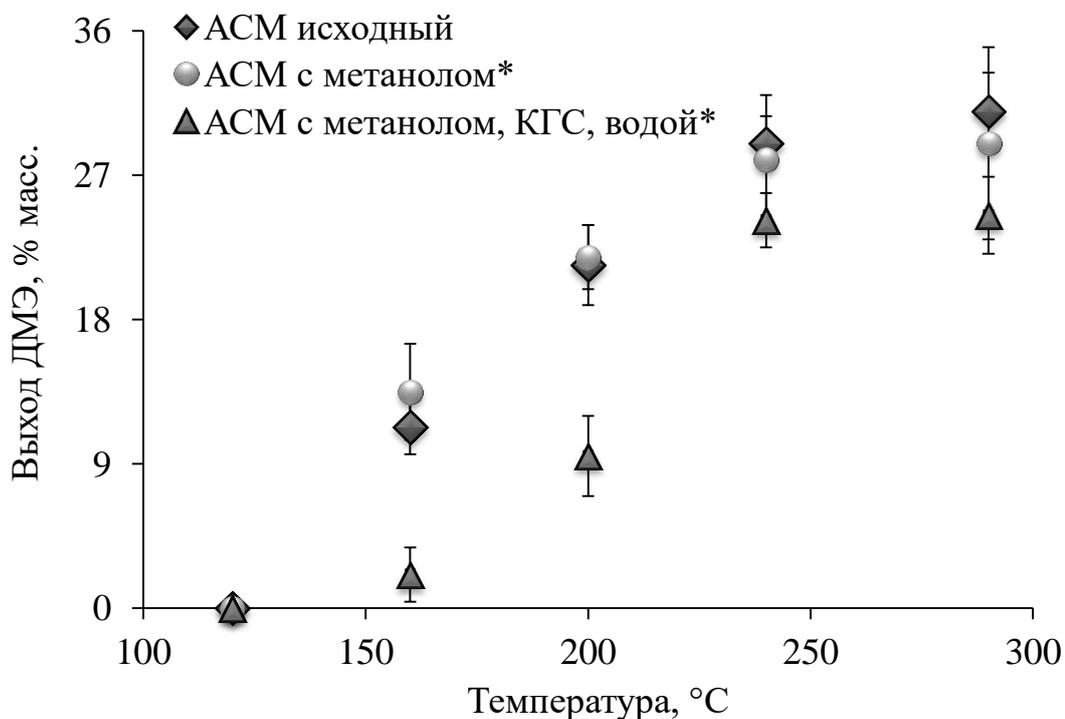


Рисунок 32 – Зависимость выхода ДМЭ от температуры ($120\text{--}290^\circ\text{C}$) на адсорбентах АСМ (скорость 1200 мл/мин , *20 циклов работы)

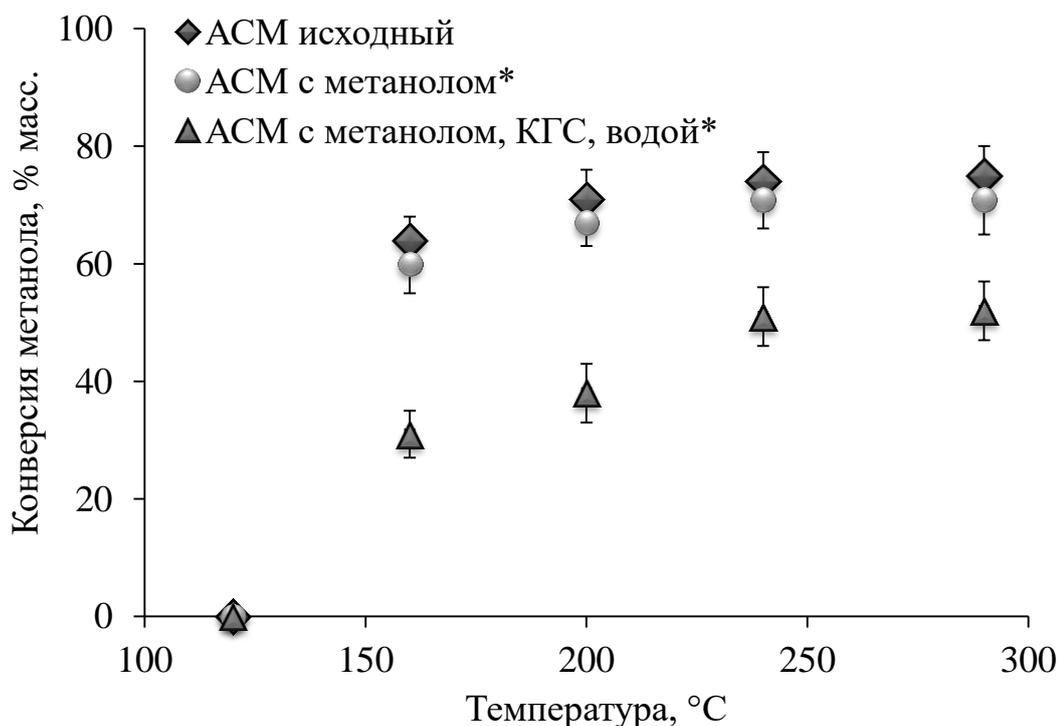


Рисунок 33 – Зависимость конверсии метанола от температуры (120–290°С) на адсорбентах АСМ (скорость 1200 мл/мин, *20 циклов работы)

Исходные и обработанные компонентами водо–метанольной смеси адсорбенты обладали различной каталитической активностью в превращениях метанола. Эффективность образцов, обработанных метанолом, схожа с показателем исходного адсорбента (рисунок 32). При обработке образцов смесью метанола, КГС и воды снижалась конверсия метанола по сравнению с исходными адсорбентами на 22–26 % масс. во всем температурном диапазоне от 160 до 290°С (рисунок 33), выход целевого продукта (ДМЭ) был также различным. Так выход ДМЭ при 160, 200°С снижался на 9–12 % масс. относительно чистого образца АСМ, а при 240, 290°С – на 4–6 % масс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 превращения 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 каталитических центров. Отработавшие 4, 6 месяцев и регенерированные ацетоном адсорбенты повышали свою каталитическую 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 каталитическую 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Dalena, F. Methanol: science and engineering / F. Dalena, A. Senatore, A. Marino. – Elsevier, 2018. – 766 p.
2. Qadeer, K. Methanol production and purification via membrane-based technology: recent advancements, challenges, and the way forward / K. Qadeer, A. Al-Hinai, L.F. Chuah, [et al.] // Chemosphere. – 2023. – Vol. 336. – ID 139007.
3. Simon Araya, S. A review of the methanol economy: the fuel cell route / S. Simon Araya, V. Liso, X. Cui, [et al.] // Energies. – 2020. – Vol. 13, № 3. – ID 596.
4. Ke, J. Microkinetic simulations of methanol-to-olefin conversion in H-SAPO-34: dynamic distribution and evolution of the hydrocarbon pool and implications for catalytic performance / J. Ke, W.D. Hu, Y.J. Du, [et al.] // ACS catalysis. – 2023. – Vol. 13, № 13. – P. 8642–8661.
5. Khadzhiev, S.N. Manufacturing of lower olefins from natural gas through methanol and its derivatives / S.N. Khadzhiev, N.V. Kolesnichenko, N.N. Ezhova // Petroleum chemistry. – 2008. – Vol. 48. – P. 325–334.
6. Холод, В.В. Роль выбора уравнения состояния в среде Hysys при определении требуемой концентрации метанола в углеводородном газе для подавления гидратообразования в низкотемпературных процессах / В.В. Холод, Ю.П. Ясьян, А.А. Живаев // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2020. – № 3. – С. 87–94.
7. Китаев, С.В. Исследование эффективности ингибиторов гидратообразования в процессе добычи и транспорта углеводородов в морских условиях / С.В. Китаев, Ю.В. Колотилов, А.Ю. Плотников, [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332, № 2. – С. 190–199.
8. Установа подготовки газа к транспорту. Инструкция по эксплуатации, контракт 548–3508/00011, 15.07.2002 / ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – М.: ООО «Полиграфический комплекс Локус Станди». – 348 с.

9. СТО Газпром 089–2010. Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия. ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – М.: ООО «Полиграфический комплекс Локус Станди», 2011. – 11 с.

10. Косулина, Т.П. Исследование твердых отходов нефтегазового комплекса и использование их в качестве ВМР: 1. Состав загрязнений, образующихся на силикагеле при подготовке природного газа к транспорту / Т.П. Косулина, Я.А. Альварис, Т.А. Солнцева // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2008. – № 1. – С. 16–20.

11. Кондауров, С.Ю. Пилотные испытания процесса адсорбционной осушки и отбензинивания природного газа на российских адсорбентах / С.Ю. Кондауров, И.И. Артемова, М.И. Никишева, [и др.] // Газовая промышленность. – 2011. – № 12. – С. 26–29.

12. Кондауров, С.Ю. Совершенствование технологии адсорбционной осушки и отбензинивания природного газа: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Кондауров Станислав Юрьевич. – СПб., 2012. – 141 с.

13. Васюков, Д.А. Особенности протекания химических процессов при различных технологиях регенерации адсорбентов на установках подготовки газа к транспорту / Д.А. Васюков, С.Г. Шабля, В.П. Петрук, [и др.] // Газовая промышленность. – 2021. – № 6. – С. 64–70.

14. Ткаченко, И.Г. Химические превращения компонентов природного газа в процессе адсорбционной осушки силикагелями / И.Г. Ткаченко, С.Г. Шабля, А.А. Шатохин, [и др.] // Газовая промышленность. – 2017. – Т. 747, № 1. – С. 36–39.

15. Catizzone, E. Hierarchical low Si/Al ratio ferrierite zeolite by sequential postsynthesis treatment: catalytic assessment in dehydration reaction of methanol / E. Catizzone, M. Migliori, A. Aloise, [et al.] // Journal of chemistry. – 2019. – Vol. 2019. – P. 1–9.

16. Rashidi, H. DME synthesis over MSU–S catalyst through methanol dehydration reaction / H. Rashidi, T. Hamoule, M. Reza Khosravi Nikou, [et al.] // Iranian journal of oil and gas science and technology. – 2013. – Vol. 2, № 4. – P. 67–73.
17. Hattori, H. Metal Oxides in heterogeneous catalysis / Hattori H., Ono Y. – Elsevier, 2018. – 596 p.
18. Carr, R.T. Catalytic consequences of acid strength in the conversion of methanol to dimethyl ether / R.T. Carr, M. Neurock, E. Iglesia // Journal of catalysis. – 2011. – Vol. 278, № 1. – P. 78–93.
19. Чукин, Г.Д. Структура оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г.Д. Чукин. – М.: Принта, 2010. – 288 с.
20. Park, J. Microkinetic modeling of DME synthesis from methanol over H–zeolite catalyst: associative vs. dissociative pathways / J. Park, J. Cho, M.J. Park, [et al.] // Catalysis today. – 2021. – Vol. 375. – P. 314–323.
21. Trypolskyi, A. A kinetic study on the methanol conversion to dimethyl ether over H–ZSM–5 zeolite / A. Trypolskyi, A. Zhokh, V. Gritsenko, [et al.] // Chemical papers. – 2021. – Vol. 75. – P. 3429–3442.
22. Brunetti, A. Methanol conversion to dimethyl ether in catalytic zeolite membrane reactors / A. Brunetti M. Migliori, D. Cozza, [et al.] // ACS sustainable chemistry & engineering. – 2020. – Vol. 8, № 28. – P. 10471–10479.
23. Buchori, L. Reaction kinetics study of methanol dehydration for dimethyl ether (DME) production using dealuminated zeolite Y catalyst / L. Buchori, D.D. Anggoro // Chemical engineering transactions. – 2021. – Vol. 86. – P. 1501–1506.
24. Huber, P. Reactivity of surface Lewis and Brønsted acid sites in zeolite catalysis: a computational case study of DME synthesis using H–SSZ–13 / P. Huber, F. Studt, P.N. Plessow // The journal of physical chemistry C. – 2022. – Vol. 126, № 13. – P. 5896–5905.
25. Moghaddam, A.L. Methanol dehydration to dimethyl ether over KFI zeolites. Effect of template concentration and crystallization time on catalyst properties

and activity / A.L. Moghaddam, M. Ghavipour, J. Kopyscinski, [et al.] // Applied catalysis A: general. – 2024. – Vol. 672. – ID 119594.

26. Viscardi, R. Effect of acidic MCM-41 mesoporous silica functionalized with sulfonic acid groups catalyst in conversion of methanol to dimethyl ether / R. Viscardi, V. Barbarossa, R. Maggi, [et al.] // Energy reports. – 2020. – Vol. 6. – P. 49–55.

27. Bedoya, J.C. Performance of Al-MCM-41 nanospheres as catalysts for dimethyl ether production / J.C. Bedoya, R. Valdez, L. Cota, [et al.] // Catalysis today. – 2022. – Vol. 388. – P. 55–62.

28. Chen, Z. Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether / Z. Chen, X. Li, Y. Xu, [et al.] // Catalysis communications. – 2018. – Vol. 103. – P. 1–4.

29. Armenta, M.A. Dimethyl ether production via methanol dehydration using Fe_3O_4 and CuO over $\gamma\text{-}\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalysts / M.A. Armenta, V.M. Maytorena, L.A. Flores-Sánchez, [et al.] // Fuel. – 2020. – Vol. 280. – ID 118545.

30. Ardy, A. Effect of phosphorus impregnation on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for methanol dehydration to dimethyl ether / A. Ardy, D. Hantoko, J. Rizkiana, [et al.] // Arabian journal for science and engineering. – 2023. – Vol. 48, № 12. – P. 15883–15893.

31. Armenta, M.A. Highly dispersed $\text{Ag}_2\text{O-CuO}$ nanospheres supported on $\gamma\text{-}\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ for methanol dehydration to dimethyl ether / M.A. Armenta, L.H. Alvarez, V.M. Maytorena, [et al.] // Fuel. – 2024. – Vol. 358. – ID 130268.

32. Al-Faze, R. Dehydration of methanol and ethanol over silica-supported heteropoly acids in the gas phase: surface-type versus bulk-type catalysis mechanism / R. Al-Faze, A. Finch, E.F. Kozhevnikova, [et al.] // Applied catalysis A: general. – 2020. – Vol. 597. – P. 117549.

33. Vanoye, L. Methanol dehydration over commercially available zeolites: effect of hydrophobicity / L. Vanoye, A. Favre-Réguillon, P. Munno, [et al.] // Catalysis today. – 2013. – Vol. 215. – P. 239–242.

34. Wang, Y. A hierarchically micro–meso–macroporous zeolite CaA for methanol conversion to dimethyl ether / Y. Wang, F.F. Ren, D.H. Pan, [et al.] // *Crystals*. – 2016. – № 6. – P. 155–165.
35. Dai, W. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over aluminophosphate and silico–aluminophosphate molecular sieves / W. Dai, W. Kong, G. Wu, [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2011. – Vol. 12, № 6. – P. 535–538.
36. Sabour, B. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al–HMS catalysts / B. Sabour, M.H. Peyrovi, T. Hamoule, [et al.] // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2014. – Vol. 20, № 1. – P. 222–227.
37. Naik, S.P. Al–MCM–41 as methanol dehydration catalyst / S.P. Naik, V. Bui, T. Ryu, [et al.] // *Applied catalysis A: general*. – 2010. – Vol. 381, № 1–2. – P. 183–190.
38. Khom–in, J. Dehydration of methanol to dimethyl ether over nanocrystalline Al_2O_3 with mixed γ – and χ –crystalline phases / J. Khom–in, P. Prasertdam, J. Panpranot, [et al.] // *Catalysis communications*. – 2008. – Vol. 9, № 10. – P. 1955–1958.
39. Armenta, M.A. Thermodynamic and catalytic properties of Cu– and Pd–oxides over mixed γ – χ – Al_2O_3 for methanol dehydration toward dimethyl ether / M.A. Armenta, V.M. Maytorena, R.G. Alamilla, [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. – 2019. – Vol. 44, № 14. – P. 7276–7287.
40. Peinado, C. Effects of support and reaction pressure for the synthesis of dimethyl ether over heteropolyacid catalysts / C. Peinado, D. Liuzzi, R.M. Ladera–Gallardo, [et al.] // *Scientific reports*. – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. 1–12.
41. Yu, Y. Heteropolyacid salt catalysts for methanol conversion to hydrocarbons and dimethyl ether: effect of reaction temperature / Y. Yu, D. Sun, S. Wang, [et al.] // *Catalysts*. – 2019. – Vol. – 9, № 4. – P. 320–332.
42. Chmielarz, L. Porous clay heterostructures intercalated with multicomponent pillars as catalysts for dehydration of alcohols / L. Chmielarz, A. Kowalczyk, M. Skoczek, [et al.] // *Applied clay science*. – 2018. – Vol. 160. – P. 116–125.

43. Bahmanpour, A.M. Selective synthesis of dimethyl ether on eco-friendly K10 montmorillonite clay / A.M. Bahmanpour, F. Héroguel, C.J. Baranowski, [et al.] // *Applied catalysis A: general.* – 2018. – Vol. – 560. – P. 165–170.
44. Bateni, H. Development of heterogeneous catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: a review / H. Bateni, C. Able // *Catalysis in industry.* – 2019. – Vol. 11, № 1. – P. 7–33.
45. Sung, D.M. Correlation between acidity and catalytic activity for the methanol dehydration over various aluminum oxides / D.M. Sung, Y.H. Kim, E.D. Park, [et al.] // *Research on chemical intermediates.* – 2010. – Vol. 36. – P. 653–660.
46. Magzoub, F. 3D-printed HZSM-5 and 3D-HZM5@SAPO-34 structured monoliths with controlled acidity and porosity for conversion of methanol to dimethyl ether / F. Magzoub, X. Li, S. Lawson, [et al.] // *Fuel.* – 2020. – Vol. 280. – ID 118628.
47. Zeng, L. Promoted catalytic behavior over γ -Al₂O₃ composited with ZSM-5 for crude methanol conversion to dimethyl ether / L. Zeng, Y. Wang, J. Mou, [et al.] // *International journal of hydrogen energy.* – 2020. – Vol. 45, № 33. – P. 16500–16508.
48. Pattnayak, A. A comparative study on mechanical properties of Al-SiO₂ composites fabricated using rice husk silica in crystalline and amorphous form as reinforcement / A. Pattnayak, N. Madhu, A.S. Panda, [et al.] // *Materials today: proceedings.* – 2018. – Vol. 5, № 2. – P. 8184–8192.
49. Boon, J. Reversible deactivation of γ -alumina by steam in the gas-phase dehydration of methanol to dimethyl ether / J. Boon, J. van Kampen, R. Hoogendoorn, [et al.] // *Catalysis communications.* – 2019. – Vol. 119. – P. 22–27.
50. Aboul-Fotouh, S.M.K. Production of dimethylether (DME) as a clean fuel using sonochemically prepared CuO and/or ZnO-modified γ -alumina catalysts / S.M.K. Aboul-Fotouh // *Journal of fuel chemistry and technology.* – 2014. – Vol. 42, № 3. – P. 350–356.
51. Said, A.E. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over nanosized WO₃/Al₂O₃ system under inert and oxidative atmosphere / A.E. Said,

M.M. Abd El-Wahab, M. Abd El-Aal // Monatshefte für chemie–chemical monthly. – 2016. – Vol. 147. – P. 1507–1516.

52. Armenta, M.A. Effect of catalytic hydrodynamics over microagglomerates of Mn_2O_3 and PdO supported on γ - χ - Al_2O_3 for dimethyl ether production / M.A. Armenta, V.M. Maytorena, D.A. Buentello–Montoya, [et al.] // Fuel. – 2022. – Vol. 317. – ID 123509.

53. Fu, Y. Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether / Y. Fu, T. Hong, J. Chen, [et al.] // Thermochemica acta. – 2005. – Vol. 434, № 1–2. – P. 22–26.

54. Aboul–Fotouh, S.M.K. Effect of ultrasonic irradiation and/or halogenation on the catalytic performance of γ - Al_2O_3 for methanol dehydration to dimethyl ether / S.M.K. Aboul–Fotouh // Journal of fuel chemistry and technology. – 2013. – Vol. 41, № 9. – P. 1077–1084.

55. Xia, J. Catalytic properties of fluorinated alumina for the production of dimethyl ether / J. Xia, D. Mao, B. Zhang, [et al.] // Catalysis communications. – 2006. – Vol. 7, № 6. – P. 362–366.

56. Macina, D. Mesoporous silica materials modified with alumina polycations as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol / D. Macina, Z. Piwowska, K. Tarach, [et al.] // Materials research bulletin. – 2016. – Vol. 74. – P. 425–435.

57. Yaripour, F. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid–acid catalysts / F. Yaripour, F. Baghaei, I.B. Schmidt, [et al.] // Catalysis communications. – 2005. – Vol. 6, № 2. – P. 147–152.

58. Wei, Y. Enhanced catalytic performance of zeolite ZSM–5 for conversion of methanol to dimethyl ether by combining alkaline treatment and partial activation / Y. Wei, P.E. de Jongh, M.L. Bonati, [et al.] // Applied catalysis A: general. – 2015. – Vol. 504. – P. 211–219.

59. Groen, J.C. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites / J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez–Ramírez // Journal of materials chemistry. – 2006. – Vol. 16, № 22. – P. 2121–2131.

60. Fan, Y. Acidity adjustment of HZSM-5 zeolites by dealumination and realumination with steaming and citric acid treatments / Y. Fan, X. Bao, X. Lin, [et al.] // *The journal of physical chemistry B*. – 2006. – Vol. 110, № 31. – P. 15411–15416.

61. El-desouki, D.S. The optimum conditions for methanol conversion to dimethyl ether over modified sulfated zirconia catalysts prepared by different methods / D.S. El-desouki, A.H. Ibrahim, S.M. Abdelazim, [et al.] // *Journal of fuel chemistry and technology*. – 2021. – Vol. 49, № 1. – P. 63–71.

62. Sahebdehfar, S. Deactivation kinetics of γ -Al₂O₃ catalyst in methanol dehydration to dimethyl ether / S. Sahebdehfar, P.M. Bijani, F. Yaripour // *Fuel*. – 2022. – Vol. 310. – ID 122443.

63. Мурзакова, Л.Р. Исследование закономерности протекания процесса конверсии метанола в присутствии силикоалюмофосфата SAPO-34 / Л.Р. Мурзакова, Л.Р. Хакимова, Я.А. Загитова, [и др.] // *Башкирский химический журнал*. – 2018. – Т. 25, № 2. – С. 94–98.

64. Moradi, G. Intrinsic reaction rate and the effects of operating conditions in dimethyl ether synthesis from methanol dehydration / G. Moradi, F. Yaripour, H. Abbasian, [et al.] // *Korean journal of chemical engineering*. – 2010. – Vol. 27. – P. 1435–1440.

65. Kim, S. Effect of reaction conditions on the catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over a K-modified HZSM-5 catalyst / S. Kim, Y.T. Kim, C. Zhang, [et al.] // *Catalysis letters*. – 2017. – Vol. 147, № 3. – P. 792–801.

66. Raoof, F. Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -alumina / F. Raoof, M. Taghizadeh, A. Eliassi, [et al.] // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87, № 13–14. – P. 2967–2971.

67. Xu, M. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts / M. Xu, J.H. Lunsford, W.D. Goodman, [et al.] // *Applied catalysis A: general*. – 1997. – Vol. 149, № 2. – P. 289–301.

68. Jun, K.W. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts / K.W. Jun, H.S. Lee, H.S. Roh, [et al.] // *Bulletin of the Korean chemical society*. – 2002. – Vol. 23, № 6. – P. 803–806.

69. Migliori, M. Methanol to dimethylether on H-MFI catalyst: the influence of the Si/Al ratio on kinetic parameters / M. Migliori, A. Aloise, G. Giordano // *Catalysis today*. – 2014. – Vol. 227. – P. 138–143.
70. Zhokh, O.O. Effect of water on the rate of methanol conversion to dimethyl ether over H-ZSM-5 zeolite / O.O. Zhokh, A.I. Trypolskyi // *Theoretical and experimental chemistry*. – 2021. – Vol. 57, № 3. – P. 220–225.
71. Tian, Y. Green process of fuel production under porous γ -Al₂O₃ catalyst: Study of activation and deactivation kinetic for MTD process / Y. Tian, A.M. Abed, A.M. Aljeboree, [et al.] // *Arabian journal of chemistry*. – 2022. – Vol. 15, № 12. – ID 104287.
72. Bercic, G. Intrinsic and global reaction rate of methanol dehydration over gammaalumina pellets / G. Bercic, J. Levec // *Industrial & engineering chemistry research*. – 1992. – Vol. 31, № 4. – P. 1035–1040.
73. Farsi, M. Modeling, simulation and control of dimethyl ether synthesis in an industrial fixed-bed reactor / M. Farsi, R. Eslamloueyan, A. Jahanmiri // *Chemical engineering and processing: process intensification*. – 2011. – Vol. 50, № 1. – P. 85–94.
74. Khademi, M.H. DME synthesis and cyclohexane dehydrogenation reaction in an optimized thermally coupled reactor / M.H. Khademi, M. Farsi, M.R. Rahimpour, [et al.] // *Chemical engineering and processing: process intensification*. – 2011. – Vol. 50, № 1. – P. 113–123.
75. Bercic, G. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether. Kinetic investigation and reactor simulation / G. Bercic, J. Levec // *Industrial & engineering chemistry research*. – 1993. – Vol. 32, № 11. – P. 2478–2484.
76. Sierra, I. Kinetic modelling for the dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -Al₂O₃ / I. Sierra, J. Ereña, A.T. Aguayo, [et al.] // *Chemical engineering*. – 2013. – Vol. 32. – P. 613–618.
77. Sierra, I. Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function (CuO-ZnO-Al₂O₃) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether / I. Sierra, J. Erena, A.T. Aguayo, [et al.] // *Applied catalysis B: environmental*. – 2011. – Vol. 106, № 1–2. – P. 167–173.

78. Aguayo, A.T. Kinetic modeling of dimethyl ether synthesis in a single step on a CuO–ZnO–Al₂O₃/γ–Al₂O₃ catalyst / A.T. Aguayo, J. Erena, D. Mier, [et al.] // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2007. – Vol. 46, № 17. – P. 5522–5530.
79. Akaike, H. A new look at the statistical model identification / H. Akaike // *IEEE transactions on automatic control*. – 1974. – Vol. 19. – P. 716–723.
80. Ortega, C. Methanol to dimethyl ether conversion over a ZSM–5 catalyst: Intrinsic kinetic study on an external recycle reactor / C. Ortega, M. Rezaei, V. Hassel, [et al.] // *Chemical engineering journal*. – 2018. – Vol. 347. – P. 741–753.
81. Banu, I. An evaluation of published kinetic models for vapor phase methanol conversion to dimethyl ether over the H–ZSM–5 catalyst / I. Banu, R. Ganea, G. Vasilievici, [et al.] // *Energy & fuels*. – 2018. – Vol. 32, № 8. – P. 8689–8699.
82. Ha, K.S. New reaction pathways and kinetic parameter estimation for methanol dehydration over modified ZSM–5 catalysts / K.S. Ha, Y.J. Lee, J.W. Bae, [et al.] // *Applied catalysis A: general*. – 2011. – Vol. 395, № 1–2. – P. 95–106.
83. Barbarossa, V. Kinetic parameter estimation for methanol dehydration to dimethyl ether over sulfonic and polymeric acid catalysts / V. Barbarossa, A. Viscardi, R. Di Nardo, [et al.] // *Journal of chemical technology & biotechnology*. – 2020. – Vol. 95, № 6. – P. 1739–1747.
84. Pop, G. Methanol conversion to dimethyl ether over H–SAPO–34 catalyst / G. Pop, G. Bozga, R. Ganea, [et al.] // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2009. – Vol. 48, № 15. – P. 7065–7071.
85. Schulz, H. About the mechanism of methanol conversion on zeolites / H. Schulz // *Catalysis Letters*. – 2018. – Vol. 148. – P. 1263–1280.
86. Van Speybroeck, V. First principle chemical kinetics in zeolites: the methanol–to–olefin process as a case study / V. Van Speybroeck, K. De Wispelaere, J. Van der Mynsbrugge, [et al.] // *Chemical society reviews*. – 2014. – Vol. 43, № 21. – P. 7326–7357.

87. Долуда, В.Ю. Каталитическая трансформация метанола в углеводороды / В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева, [и др.] // Вестник Тверского государственного университета. – 2015. – № 4. – С. 60–66.

88. Pias, S. Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons / S. Pias, A. Bhan // ACS catalysis. – 2013. – Vol. 3, № 1. – P. 18–31.

89. Lee, Y. Phosphorus induced hydrothermal stability and enhanced catalytic activity of ZSM-5 in methanol to DME conversion / Y. Lee, J.M. Kim, J.W. Bae, [et al.] // Fuel. – 2009. – Vol. 88. – P. 1915–1921.

90. Lee, Y. Novel aluminophosphate (AlPO) bound ZSM-5 extrudates with improved catalytic properties for methanol to propylene (MTP) reaction / Y. Lee, Y. Kim, N. Viswanadham, [et al.] // Applied catalysis A: general. – 2010. – Vol. 374. – P. 18–25.

91. Brogaard, R.Y. Methano-to-hydrocarbons conversion: the alkene methylation pathway / R.Y. Brogaard, R. Henry, Y. Schuurman, [et al.] // Journal of catalysis. – 2014. – Vol. 314. – P. 159–169.

92. Jamil, A.K. Selective production of propylene from methanol conversion over nanosized ZSM-22 zeolites / A.K. Jamil, O. Muraza, M. Yoshioka, [et al.] // Industrial & engineering chemistry research. – 2014. – Vol. 53. – P. 19498–19505.

93. Olsbye, U. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity / U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, [et al.] // Angewandte chemie international edition. – 2012. – Vol. 51, – № 24. – P. 5810–5831.

94. Li, Z. Conversion of methanol to olefins: stabilization of nanosized SAPO-34 by hydrothermal treatment / Z. Li, J. Martinez-Triguero, Y.J. Jihong, [et al.] // Journal of catalysis. – 2015. – Vol. 329. – P. 379–388.

95. Dessau, R. On the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 / R. Dessau, R. Lapierre // Journal of catalysis. – 1982. – Vol. 78, № 1. – P. 136–141.

96. Dahl, I.M. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34: isotopic labeling studies of the co-reaction of ethene and

methanol / I.M. Dahl, S. Kolboe // *Journal of catalysis*. – 1994. – Vol. 149, № 2. – P. 458–464.

97. Dahl, I.M. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO–34: isotopic labeling studies of the co–reaction of propene and methanol / I.M. Dahl, S. Kolboe // *Journal of catalysis*. – 1996. – Vol. 161, № 1. – P. 304–309.

98. Song, W. Methylbenzenes are the organic reaction centers for methanol–to–olefin catalysis on H–SAPO–34 / W. Song, J.F. Haw, J.B. Nicholas, [et al.] // *Journal of the American chemical society*. – 2000. – Vol. 122, № 43. – P. 10726–10727.

99. Mole, T. Conversion of methanol to hydrocarbons over ZSM–5 zeolite: an examination of the role of aromatic hydrocarbons using ¹³carbon– and deuterium–labeled feeds / T. Mole, G. Bett, D. Seddon // *Journal of catalysis*. – 1983. – Vol. 84, № 2. – P. 435–445.

100. Mikkelsen, O. Use of isotopic labeling for mechanistic studies of the methanol–to–hydrocarbons reaction. Methylation of toluene with methanol over H–ZSM–5, H–mordenite and H–beta / O. Mikkelsen, P.O. Ronning, S. Kolboe // *Microporous and mesoporous materials*. – 2000. – Vol. 40, № 1–3. – P. 95–113.

101. Svelle, S. Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H–ZSM–5: ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes / S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, [et al.] // *Journal of the American chemical society*. – 2006. – Vol. 128, № 46. – P. 14770–14771.

102. Bjørgen, M. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H–ZSM–5: on the origin of the olefinic species / M. Bjørgen, S., Svelle, F. Joensen, [et al.] // *Journal of catalysis*. – 2007. – Vol. 249, № 2. – P. 195–207.

103. Ahmad, M.S. Effect of reaction conditions on the lifetime of SAPO–34 catalysts in methanol to olefins process – a review / M.S. Ahmad, C.K. Cheng, P. Bhuyar, [et al.] // *Fuel*. – 2021. – Vol. 283. – ID 118851.

104. Tan, J. Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO–34 / J. Tan, Z. Liu, X. Bao, [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2002. – Vol. 53, № 1–3. – P. 97–108.

105. Chen, J.Q. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process / J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, [et al.] // *Catalysis today*. – 2005. – Vol. 106. – P. 103–107.

106. Zhu, X. Catalytic cracking of C₄ alkenes to propene and ethene: influences of zeolites pore structures and Si/Al₂ ratios / X. Zhu, S. Liu, Y. Song, [et al.] // *Applied catalysis A: general*. – 2005. – Vol. 288, № 1–2. – P. 134–142.

107. Jie, Z.H.U. In situ synthesis of SAPO–34 zeolites in kaolin microspheres for a fluidized methanol or dimethyl ether to olefins process / Z.H.U. Jie, C.U.I. Yu, Z. Nawaz, [et al.] // *Chinese journal of chemical engineering*. – 2010. – Vol. 18, № 6. – P. 979–987.

108. Izadbakhsh, A. Effect of SAPO–34's composition on its physic–chemical properties and deactivation in MTO process / A. Izadbakhsh, F. Farhadi, F. Khorasheh, [et al.] // *Applied catalysis A: general*. – 2009. – Vol. 364, № 1–2. – P. 48–56.

109. De Cola, P.L. Non–oxidative propane dehydrogenation over Pt–Zn–containing zeolites / P.L. De Cola, R. Gläser, J. Weitkamp // *Applied catalysis A: general*. – 2006. – Vol. 306. – P. 85–97.

110. Lee, Y.J. Methanol conversion on SAPO–34 catalysts prepared by mixed template method / Y.J. Lee, S.C. Baek, K.W. Jun // *Applied catalysis A: general*. – 2007. – Vol. 329. – P. 130–136.

111. Twaiq, F.A.A. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals / F.A.A. Twaiq, A.R. Mohamad, S. Bhatia // *Fuel processing technology*. – 2004. – Vol. 85, № 11. – P. 1283–1300.

112. Twaiq, F.A.A. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: performance of various zeolite catalysts / F.A.A. Twaiq, A.R. Mohamad, S. Bhatia // *Industrial & engineering chemistry research*. – 1999. – Vol. 38, № 9. – P. 3230–3237.

113. Bozorgian, A. Investigation of predictive methods of gas hydrate formation in natural gas transmission pipelines / A. Bozorgian // *Advanced journal of chemistry, section B*. – 2020. – Vol. 2, № 3 – P. 91–101.

114. Yang, M. Hydrate reformation characteristics in natural gas hydrate dissociation process: a review / M. Yang, J. Zhao, J.N. Zheng, [et al.] // *Applied Energy*. – 2019. – Vol. 256. – ID 113878.

115. Бешенцева, С.А. Анализ методов предупреждения гидратообразования в трубопроводах / С.А. Бешенцева // *Вестник кибернетики*. – 2012. – № 11. – С. 40–44.

116. Tavakoli, H. Modelling of methane hydrate formation pressure in the presence of different inhibitors / H. Tavakoli, A. Khoshkham, A. Baghban, [et al.] // *Petroleum science and technology*. – 2016. – Vol. 42, № 1. – P. 26–37.

117. Saberi, A. Experimental measurement and thermodynamic modeling of equilibrium condition for natural gas hydrate in MEG aqueous solution / A. Saberi, A. Alamdari, A. Shariati, [et al.] // *Fluid phase equilibria*. – 2018. – № 459. – P. 110–118.

118. Yin, Z. A review of gas hydrate growth kinetic models / Z. Yin, M. Khurana, H.K. Tan, [et al.] // *Chemical engineering journal*. – 2018. – Vol. 342. – P. 9–29.

119. Грунвальд, А.В. Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз его потребления в период до 2030 г. / А.В. Грунвальд // *Нефтегазовое дело*. – 2007. – № 2. – С. 1–25.

120. Бессонова, Н.С. Анализ способов предотвращения гидратообразования углеводородных газов / Н.С. Бессонова // *Научно–технические проблемы совершенствования и развития систем газопитания*. – 2019. – № 1. – С. 70–75.

121. Porgar, S. Methanol and sodium chloride inhibitors impact on carbon dioxide hydrate formation / S. Porgar, S.S. Fekr, M.Ghiassi, [et al.] // *South African journal of chemical engineering*. – 2018. – № 26. – P. 1–10.

122. Pohanka, M. Toxicology and the biological role of methanol and ethanol: Current view / M. Pohanka // *Biomedical papers of the medical faculty of Palacky university in Olomouc*. – 2016. – Vol. 160, № 1. – P. 54–63.

123. Kadam, D.B. Methanol poisoning / D.B. Kadam, S. Salvi, A. Chandanwale // The journal of the association of physicians of India. – 2018. – Vol. 66, № 4. – P. 47–50.
124. Ran, M. Clinical features, treatment, and prognosis of acute methanol poisoning: experiences in an outbreak / M. Ran, Y. Li, L. Zhang, [et al.] // International journal of clinical and experimental medicine – 2019. – Vol. 12, № 5. – P. 5938–5950.
125. ВРД 39–1.13–051–2001. Ведомственный руководящий документ. Инструкция по нормированию расхода и расчету выбросов метанола для объектов ОАО «Газпром». ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2001. – 21 с.
126. Севастьянов, О.М. Подземное захоронение жидких производственных отходов нефтегазовой отрасли России / О.М. Севастьянов, Е.Е. Захарова // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 10.
127. Грабовников, В.А. Подземное захоронение жидких отходов – успехи, проблемы, перспективы / В.А. Грабовников, Б.В. Боровский // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2011. – № 6. – С. 512–523.
128. Akob, D.M. Wastewater disposal from unconventional oil and gas development degrades stream quality at a West Virginia injection facility / D.M. Akob, A. Mumford, W. Orem, [et al.] // Environmental science & technology. – 2016. – Vol. 50, № 11. – P. 5517–5525.
129. Башкин, В.Н. Решение проблемы аварийных разливов и накопления отходов газового конденсата и метанола / В.Н. Башкин, Е.С. Шурупова, Р.В. Галиулин, [и др.] // Трубопроводный транспорт: теория и практика. – 2011. – № 4. – С. 48–53.
130. Галиулин, Р.В. Риск загрязнения окружающей среды метанолом в газовой промышленности / Р.В. Галиулин, Р.А. Галиулина // Проблемы анализа риска. – 2018. – Т. 15, № 4. – С. 54–60.
131. Галиулин, Р.В. Проблема безопасного применения метанола в газовой промышленности: экспертиза и инновации / Р.В. Галиулин, В.Н. Башкин,

Р.А. Галиулина // *Инноватика и экспертиза: научные труды.* – 2017. – № 2. – С. 101–110.

132. Чернявская, Л.А. Проблема безопасного применения метанола в нефтегазовой промышленности / Л.А. Чернявская, И.Н. Рыжиков // *Фундаментальные и прикладные аспекты развития современной науки.* – 2020. – С. 31–39.

133. Бухгалтер, Э.Б. О двух типах экологических рисков в газовой промышленности / Э.Б. Бухгалтер, В.Н. Башкин, И.Е. Калинина, [и др.] // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.* – 2009. – № 3. – С. 3–7.

134. Медведев, Ю.В. Облучение метанольных растворов Xe^{2-} и KrCl эксилампами барьерного разряда / Ю.В. Медведев, Ю.И. Польшгалов, В.И. Ерофеев // *Газовая промышленность.* – 2005. – № 2. – С. 63–65.

135. Сыроватка, В.А. Оптимизация технологического режима на установке стабилизации конденсата / В.А. Сыроватка, Ю.П. Ясьян, В.В. Сапрыкин // *Перспективы науки.* – 2015. – № 11. – С. 213–216.

136. Темердашев, З.А. Влияние условий регенерации алюмосиликатных адсорбентов на дегидратацию метанола, извлеченного из природного газа / З.А. Темердашев, А.В. Руденко, И.А. Колычев, [и др.] // *Экология и промышленность России.* – 2020. – № 8. – С. 17–21.

137. 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, [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2021. – Т. 21, № 2. – С. 153–160.

138. Martinez–Espin, J.S. Benzene co–reaction with methanol and dimethyl ether over zeolite and zeotype catalysts: Evidence of parallel reaction paths to toluene and diphenylmethane / J.S. Martinez–Espin, K. De Wispelaere, M.W. Erichsen, [et al.] // *Journal of catalysis.* – 2017. – Vol. 349. – P. 136–148.

139. Zhou, J. Mass transfer advantage of hierarchical zeolites promotes methanol converting into para–methyl group in toluene methylation / J. Zhou, Y. Wang,

W. Zou, [et al.] // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2017. – Vol. 56, № 33. – P. 9310–9321.

140. Xie, J. Directly synthesized V-containing BEA zeolite: acid-oxidation bifunctional catalyst enhancing C-alkylation selectivity in liquid-phase methylation of phenol / J. Xie, W. Zhuang, N. Yan, [et al.] // *Chemical engineering journal*. – 2017. – № 328. – P. 1031–1042.

141. Erichsen, M.W. How zeolitic acid strength and composition alter the reactivity of alkenes and aromatics towards methanol / M.W. Erichsen, K. De Wispelaere, K. Hemelsoet, [et al.] // *Journal of catalysis*. – 2015. – № 328. – P. 186–196.

142. Sad, M.E. Study of the phenol methylation mechanism on zeolites H-BEA, H-ZSM-5 and H-MCM-22 / M.E. Sad, C.L. Padró, C.R. Apesteguía // *Journal of molecular catalysis A: chemical*. – 2010. – Vol. 327, № 1. – P. 63–72.

143. Ahn, J.H. Tailoring p-xylene selectivity in toluene methylation on medium pore-size zeolites / J.H. Ahn, R. Kolvenbach, O.Y. Gutiérrez, [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2015. – Vol. 210. – P. 52–59.

144. Помахина, Е.Б. Механизм алкилирования ароматических соединений метанолом на цеолитных катализаторах по данным спектроскопии ЯМР IN SITU: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Помахина Елена Борисовна. – М., 2004. – 21 с.

145. Иванова, И.И. Механизм метилирования анилина на цеолитных катализаторах по данным ЯМР спектроскопии in situ / И.И. Иванова, Е.Б. Помахина, А.Л. Ребров, [и др.] // *Кинетика и катализ*. – 2003. – Т. 44. – С. 764–773.

146. Mashkina, A.V. The features of the catalytic synthesis of methanethiol from dimethyl sulfide / A.V. Mashkina // *Petroleum chemistry*. – 2009. – Vol. 49, № 5. – P. 420–426.

147. Pei, L. Thiolation behaviors of methanol catalyzed by bifunctional ZSM-5@t-ZrO₂ catalyst / L. Pei, J. Cao, F. Liu, [et al.] // *Catalysis today*. – 2022. – Vol. 397. – P. 379–388.

148. Weber–Stockbauer, M. Cesium induced changes in the acid–base properties of metal oxides and the consequences for methanol thiolation / M. Weber–Stockbauer, O.Y. Gutiérrez, R. Bermejo–Deval, [et al.] // *ACS catalysis*. – 2019. – Vol. 9, № 10. – P. 9245–9252.

149. Chen, S. Study on methanethiol synthesis from H₂S and dimethyl sulfide over Al₂O₃ catalysts promoted with phosphorus / S. Chen, Y. Zhang, M. Wu, [et al.] // *Applied catalysis A: general*. – 2012. – Vol. 431. – P. 151–156.

150. Matsumoto, A. ESR spectroscopic pursuit of radical accumulation processes in the proliferous benzyl methacrylate/neopentyl glycol dimethacrylate copolymerizations in the presence of lauryl mercaptan as chain transfer agent / A. Matsumoto, R. Tanno, H. Aota, [et al.] // *European polymer journal*. – 2001. – Vol. 37, № 5. – P. 1071–1074.

151. Wang, Y. High selectivity in methanethiol synthesis over a coated composite comprising ZSM–5 with t–ZrO₂ / Y. Wang, T. Yang, F. Liu, [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2020. – Vol. 305. – ID 110358.

152. Plaisance, C.P. Zeolite and metal oxide catalysts for the production of dimethyl sulfide and methanethiol / C.P. Plaisance, K.M. Dooley // *Catalysis letters*. – 2009. – Vol. 128, № 3. – P. 449–458.

153. Trejda, M. Various hexagonally ordered mesoporous silicas as supports for chromium species – the effect of support on surface properties / M. Trejda, A. Wojtaszek, M. Ziolk, [et al.] // *Applied catalysis A: general*. – 2009. – Vol. 365, № 1. – P. 135–140.

154. Trejda, M. Iron modified MCM–41 materials characterised by methanol oxidation and sulphurisation reactions / M. Trejda, J. Kujawa, M. Ziolk // *Catalysis letters*. – 2006. – Vol. 108, № 3. – P. 141–146.

155. Lamonier, C. Specific tuning of acid/base sites in apatite materials to enhance their methanol thiolation catalytic performances / C. Lamonier, J.F. Lamonier, B. Aellach, [et al.] // *Catalysis today*. – 2011. – Vol. 164, № 1. – P. 124–130.

156. Weber–Stockbauer, M. The role of weak Lewis acid sites for methanol thiolation / M. Weber–Stockbauer, O.Y. Gutiérrez, R. Bermejo–Deval, [et al.] // *Catalysis science & technology*. – 2019. – Vol. 9, № 2. – P. 509–516.

157. Pashigreva, A.V. Methanol thiolation over Al_2O_3 and WS_2 catalysts modified with cesium / A.V. Pashigreva, E. Kondratieva, R. Bermejo–Deval, [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2017. – Vol. 345. – P. 308–318.

158. Bermejo–Deval, R. On the role of the alkali cations on methanol thiolation / R. Bermejo–Deval, R.M. Walter, O.Y. Gutiérrez, [et al.] // *Catalysis science & technology*. – 2017. – Vol. 7, № 19. – P. 4437–4443.

159. Zhang, Y. Promoting effect of SiO_2 on the $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for methanethiol synthesis from methanol and H_2S / Y. Zhang, S. Chen, M. Wu, [et al.] // *Catalysis communications*. – 2012. – Vol. 22. – P. 48–51.

160. Yermakova, A.V. Kinetic model of the reaction of methanol with hydrogen sulfide / A.V. Yermakova, A.V. Mashkina // *Kinetics and catalysis*. – 2004. – Vol. 45, № 4. – P. 522–529.

161. Travert, A. Effect of hydrogen sulfide and methanethiol adsorption on acidic properties of metal oxides: an infrared study / A. Travert, O.V. Manoilova, A.A. Tsyganenko, [et al.] // *The Journal of physical chemistry B*. – 2002. – Vol. 106, № 6. – P. 1350–1362.

162. Mashkina, A.V. Synthesis of methyl mercaptan from methanol and hydrogen sulfide on acidic catalysts / A.V. Mashkina, E.A. Paukshtis, V.N. Yakovleva // *Kinetics and catalysis*. – 1988. – Vol. 29, № 3. – P. 596–602.

163. Maugé, F. Modification of the acidic properties of NaY zeolite by H_2S adsorption—an infrared study / F. Maugé, A. Sahibed–Dine, M. Gaillard, [et al.] // *Journal of catalysis*. – 2002. – Vol. 207, № 2. – P. 353–360.

164. Кошелев, С.Н. Каталитическое превращение диметилсульфида в метилмеркаптан / С.Н. Кошелев, Е.А. Паукштис, Н.А. Верхотурова, [и др.] // *Кинетика и катализ*. – 1988. – Т. 29, № 2. – С.376–380.

165. Хаджиев, С.Н. Механизм реакции синтеза олефинов из метанола и диметилового эфира на цеолитных катализаторах / С.Н. Хаджиев,

М.В. Магомедова, Е.Г. Пересыпкина // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 4. – С. 243–269.

166. Tajima, N. A new mechanism for the first carbon–carbon bond formation in the MTG process: a theoretical study / N. Tajima, T. Tsuneda, F. Toyama, [et al.] // Journal of the American chemical society. – 1998. – Vol. 120, № 32. – P. 8222–8229.

167. Машкина, А.В. Катализ реакций органических соединений серы / А.В. Машкина. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2005. – 297 с.

168. Ziólek, M. The role of cations in the reaction between alcohols and hydrogen sulfide on X–type zeolites / M. Ziólek, D. Szuba, R. Leksowski // Studies in surface science and catalysis. – 1988. – Vol. 37. – P. 427–434.

169. Ziólek, M. Reactions of alcohols with hydrogen sulfide over zeolites: the role of divalent cations in the reaction of C₂ and C₃ alcohols with H₂S over X–type zeolite catalysts / M. Ziólek, J. Kujawa // Zeolites. – 1990. – Vol. 10, № 7. – P. 657–661.

170. Mashkina, A.V. Heterogeneous catalytic synthesis of alkanethiols and dialkyl sulfides from alcohols and hydrogen sulfide / A.V. Mashkina // Russian chemical reviews. – 1995. – Vol. 64, № 12. – P. 1131–1147.

171. Palcic, A. Application of nanosized zeolites in methanol conversion processes: a short review / A. Palcic, E. Catizzone // Current opinion in green and sustainable chemistry. – 2021. – Vol. 27. – P. 100393–100400.

172. Nazarova, G. Modeling of the catalytic cracking: catalyst deactivation by coke and heavy metals / G. Nazarova, E. Ivashkina, E. Ivanchina, [et al.] // Fuel processing technology. – 2020. – Vol. 200. – ID 106318.

173. Pinilla–Herrero, I. Effect of framework topology of SAPO catalysts on selectivity and deactivation profile in the methanol–to–olefins reaction / I. Pinilla–Herrero, U. Olsbye, C. Marquez–Alvarez, [et al.] // Journal of catalysis. – 2017. – Vol. 352. – P. 191.

174. Olsbye, U. Mechanistic insight into the methanol–to–hydrocarbons reaction / U. Olsbye, M. Bjørgen, S. Svelle, [et al.] // Catalysis today. – 2005. – Vol. 106, № 1–4. – P. 108–111.

175. Janssens, T.V.W. Kinetic modeling of deactivation profiles in the methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction: a combined autocatalytic-hydrocarbon pool approach / T.V.W. Janssens, S. Svelle, U. Olsbye // *Journal of catalysis*. – 2013. – Vol. 308. – P. 122–130.

176. Olsbye, U. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity / U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, [et al.] // *Angewandte chemie international edition*. – 2012. – Vol. 51, № 24. – P. 5810–5831.

177. Chen, D. A methanol to olefins review: diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts / D. Chen, K. Moljord, A. Holmen // *Microporous and mesoporous materials*. – 2012. – Vol. 164. – P. 239–250.

178. Ткаченко, И.Г. О качественном составе продуктов превращения компонентов природного газа, полученных в ходе адсорбционной осушки на силикагеле / И.Г. Ткаченко, С.Г. Шабля, А.А. Шатохин, [и др.] // *Газовая промышленность*. – 2018. – № 4. – С. 36–40.

179. Шумяцкий, Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы / Ю.И. Шумяцкий. – М.: Колосс, 2009. – 183 с.

180. Лисичкин, Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.

181. Темердашев, З.А. Хроматографическое разделение и определение функциональных присадок в турбинном масле / З.А. Темердашев, Ю.А. Иванова, И.А. Колычев, [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2019. – Т.74, № 12. – С. 922–929.

182. Иванова, Ю.А. Аналитический контроль загрязненности силикагелевого адсорбента компонентами турбинного масла в процессе очистки природного газа / Ю.А. Иванова, З.А. Темердашев, И.А. Колычев, [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2020. – Т. 24, № 3. – С. 195–200.

183. Темердашев, З.А. Утилизация метанола из природного газа на силикагелевом адсорбенте, модифицированном оксидом алюминия / З.А. Темердашев., А.В. Руденко, И.А. Колычев, [и др.] // *Экология и промышленность России*. – 2019. – Т. 23, № 11. – С. 4–9.

184. 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.

185. Alharbi, W. Dehydration of methanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: the relationship between reaction rate and catalyst acid strength / W. Alharbi, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov // ACS catalysis. – 2015. – Vol. 5, № 12. – P. 7186–7193.

186. Kostina, A.S. Methanol conversion to dimethyl ether over modified silica gel adsorbents / A.S. Kostina, Z.A. Temerdashev, I.A. Kolychev, [et al.] // XII International conference on chemistry for young scientists «MENDELEEV 2021», Saint Petersburg, 2021, p. 77.

187. 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.

188. Темердашев, З.А. Каталитическая активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола из водометанольного 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.

189. 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 др.] // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, № 5. – С. 570–579.

190. Костина, А.С. Конверсия метанола на используемых при очистке природного газа модифицированных силикагелевых адсорбентах / А.С. Костина, З.А. Темердашев, А.В. Руденко, [и др.] // Материалы VI Всероссийского

симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, г. Краснодар, 2021, с. 119.

191. Phung, T.K. Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: acid catalysis and reaction paths / T.K. Phung, G. Busca // *Chemical engineering journal*. – 2015. – № 272. – P. 92–101.

192. DeWilde, J.F. Kinetics and mechanism of ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: the critical role of dimer inhibition / J.F. DeWilde, H. Chiang, D.A. Hickman, [et al.] // *ACS catalysis*. – 2013. – Vol. 3, № 4. – P. 798–807.

193. 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.

194. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Издательство иностранной литературы. – 1963. – 590 с.

195. Темердашев, З.А. Жизненный цикл используемых при очистке природного газа силикагелевых адсорбентов / З.А. Темердашев, А.С. Костина, Э.Г. Рядно, [и др.] // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2022. – Т. 58, № 4. – С. 388–392.

196. Gao, S. Insight into the deactivation mode of methanol-to-olefins conversion over SAPO-34: coke, diffusion, and acidic site accessibility / S. Gao, S. Xu, Y. Wei, [et al.] // *Journal of catalysis*. – 2018. – Vol. 367. – P. 306–314.

Приложение А

Изотермы адсорбции азота на адсорбентах, полученных
многоточечным методом БЭТ

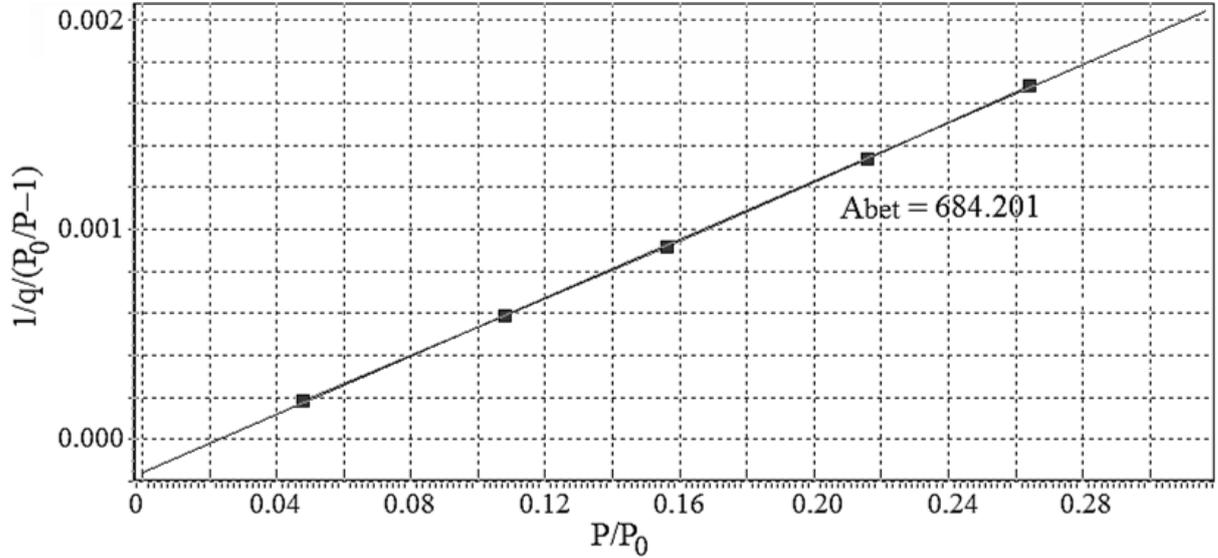


Рисунок А.1 – Изотерма адсорбции азота на адсорбенте
BASF KC–Trockenperlen H ($C_{Al_2O_3} = 3.1 \%$)

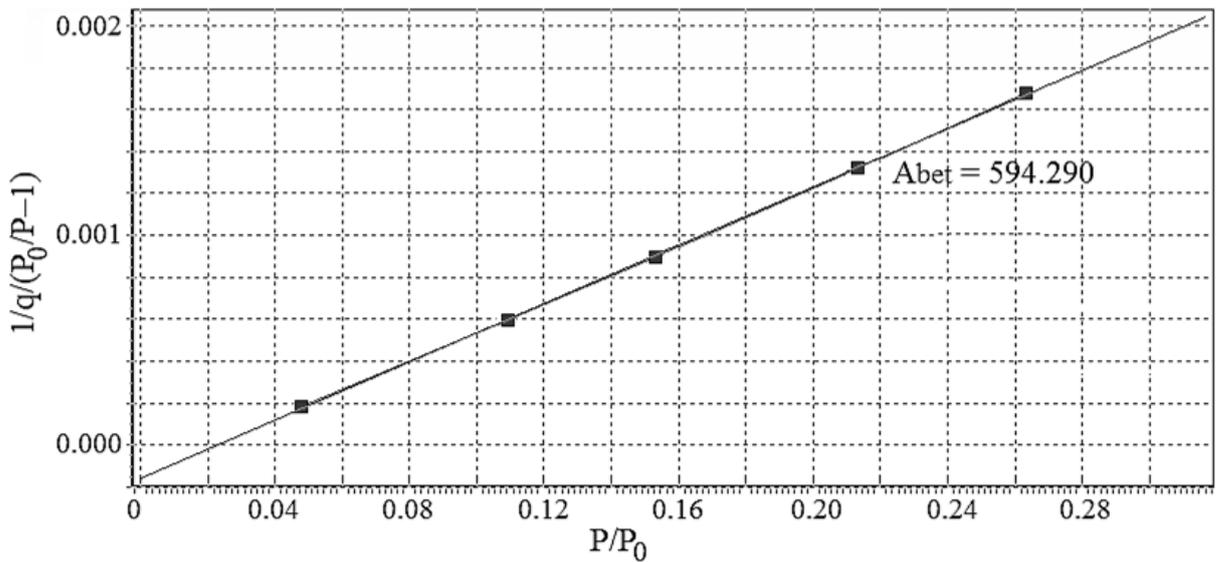


Рисунок А.2 – Изотерма адсорбции азота на адсорбенте
BASF KC–Trockenperlen WS ($C_{Al_2O_3} = 0.9 \%$)

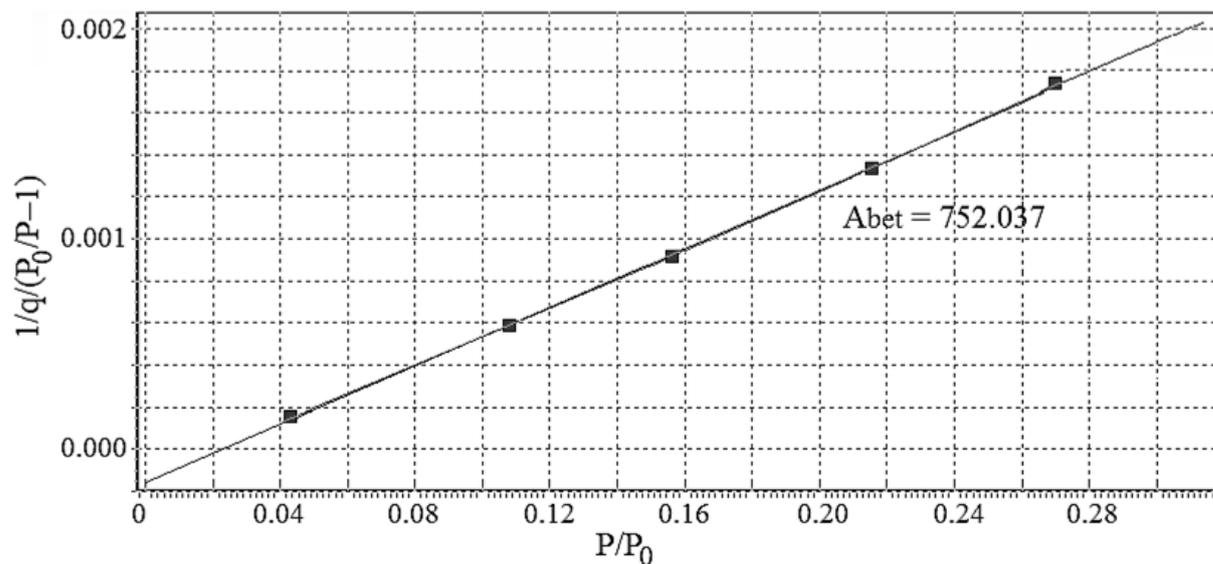


Рисунок А.3 – Изотерма адсорбции азота на адсорбенте
АСМ ВС ($C_{Al_2O_3} = 13.2 \%$)

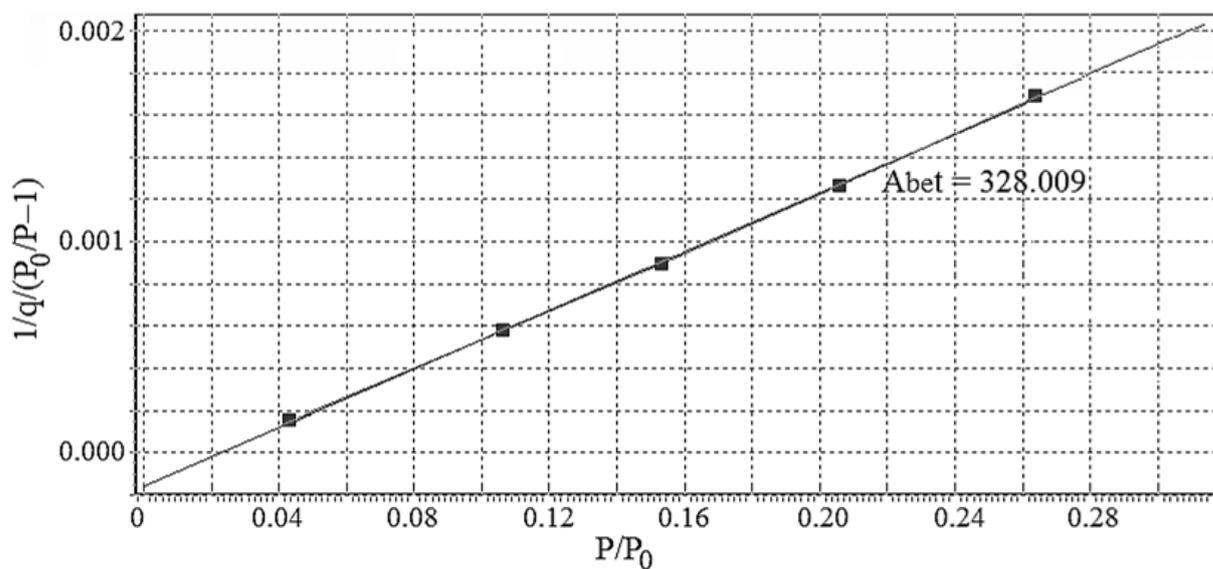
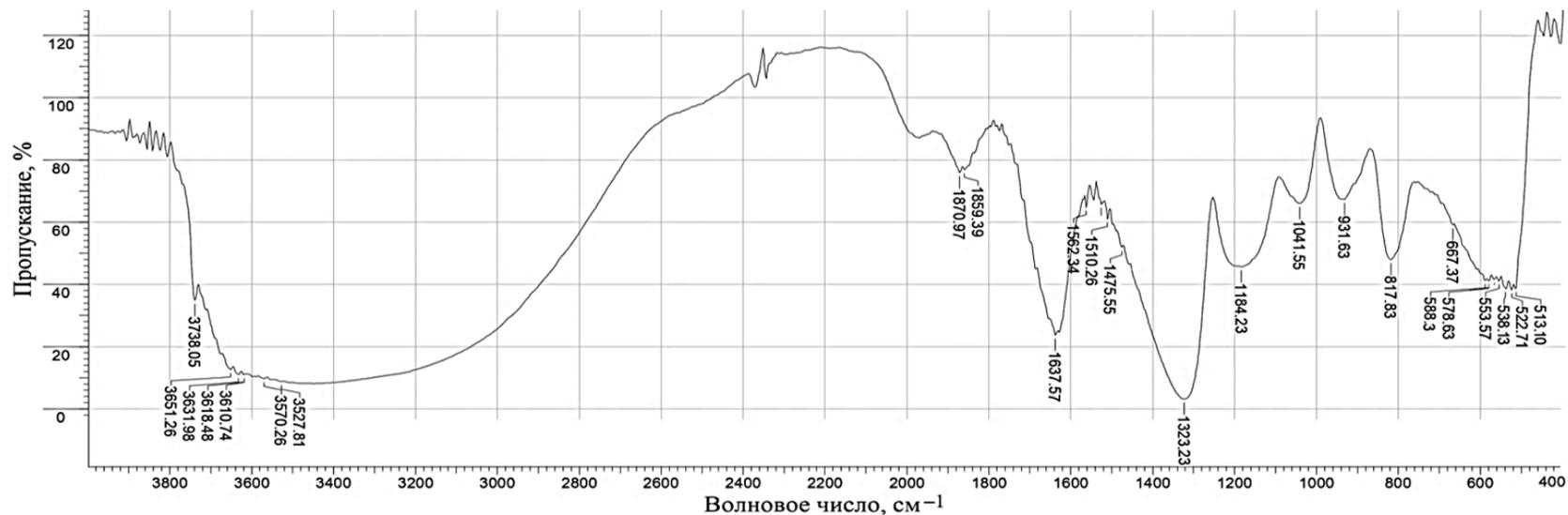


Рисунок А.4 – Изотерма адсорбции азота на адсорбенте
НИАП-АОС ($C_{Al_2O_3} = 98 \%$)

Приложение Б

ИК–спектры исходных и отработавших адсорбентов

а



б

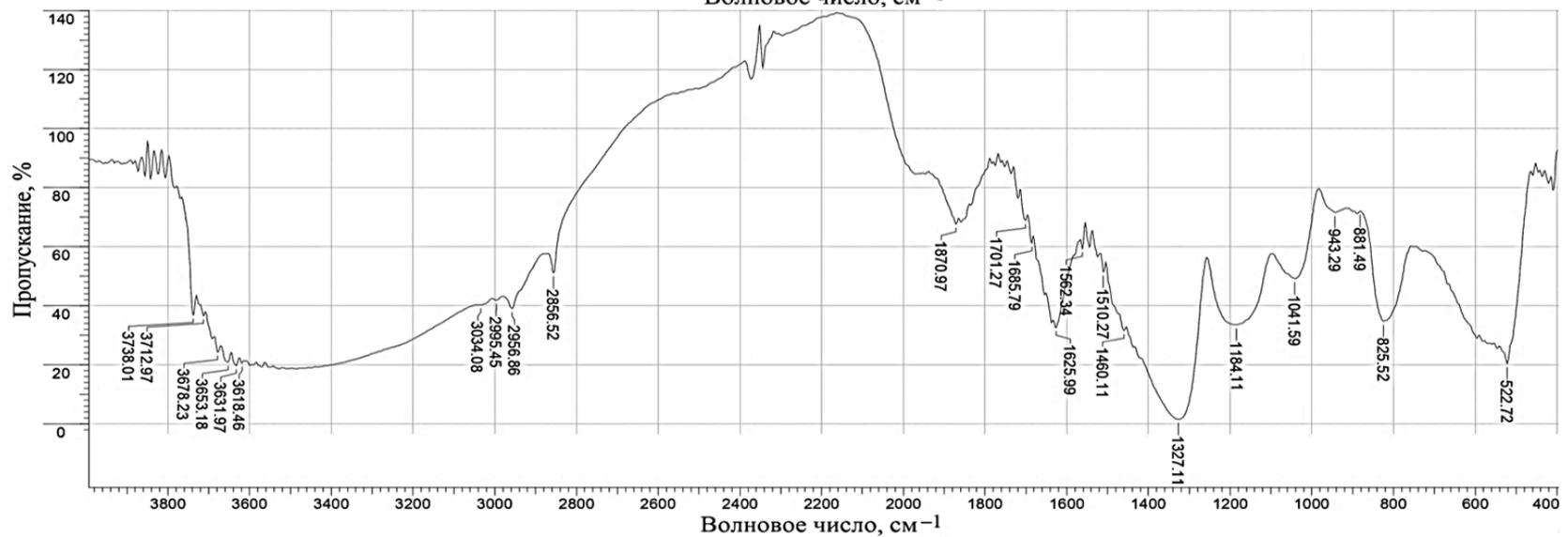


Рисунок Б.1 – ИК–спектры исходного (а) и отработавшего 61 месяц (б) адсорбента BASF KC–Trockenperlen H

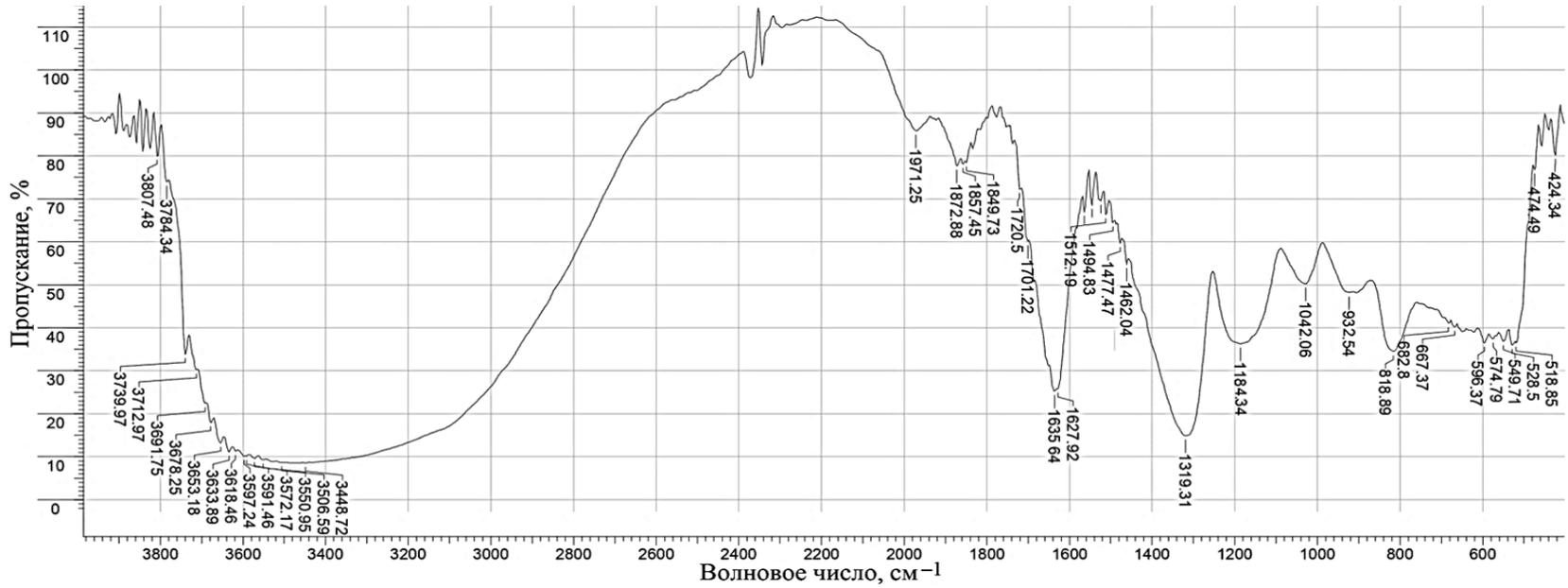
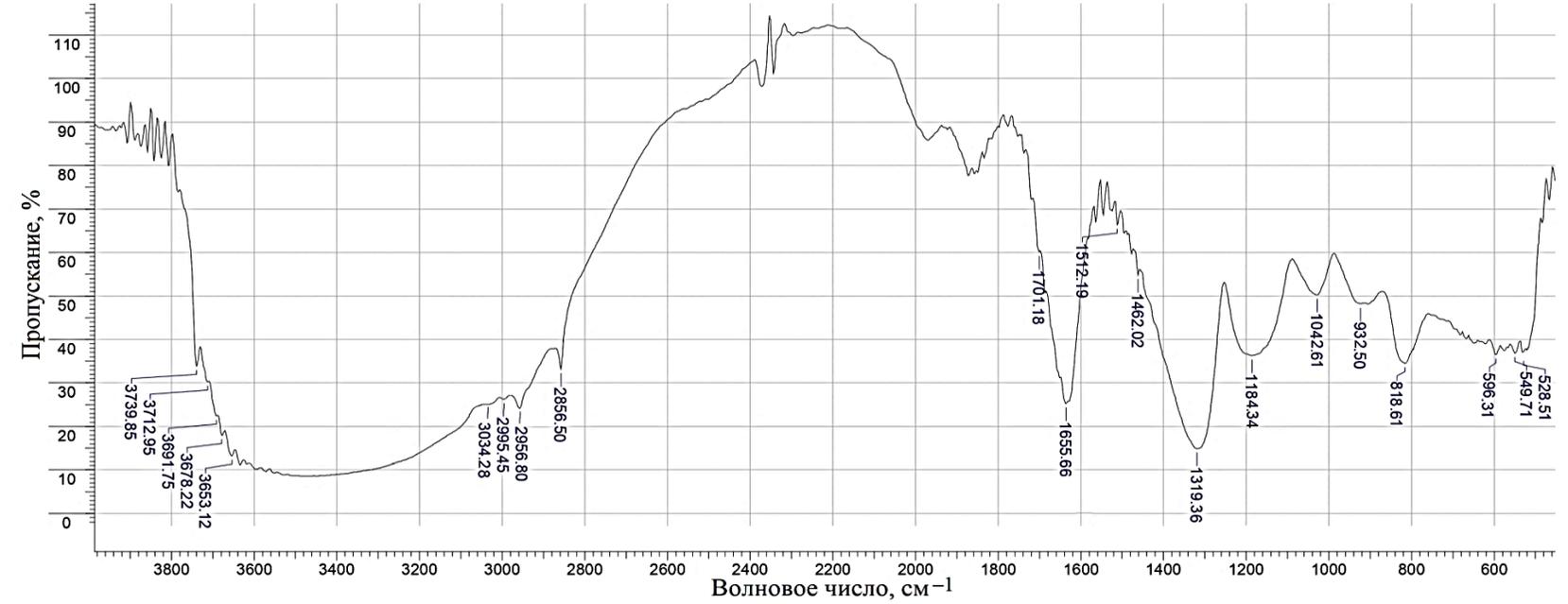
а**б**

Рисунок Б.2 – ИК–спектры исходного (а) и отработавшего 61 месяц (б) адсорбента BASF KC–Trockenperlen WS

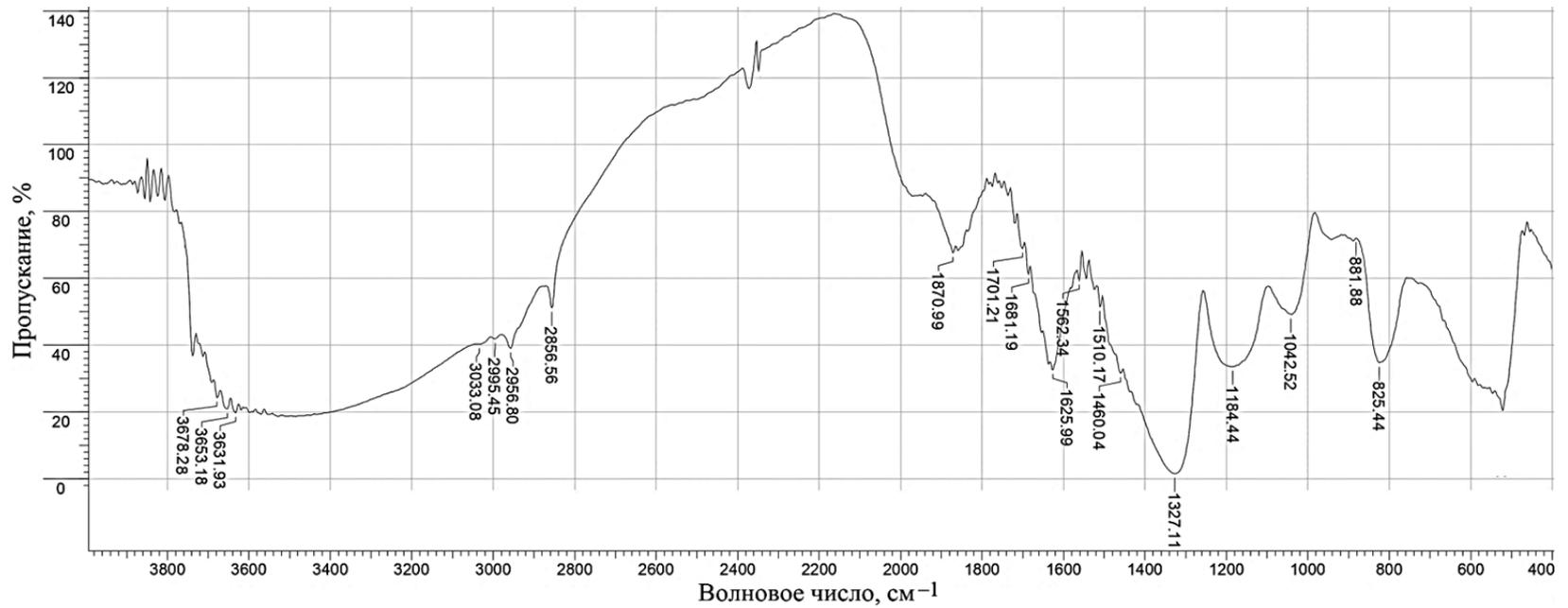
а**б**

Рисунок Б.3 – ИК–спектры исходного (а) и отработавшего 36 месяцев (б) адсорбента АСМ ВС

Приложение В

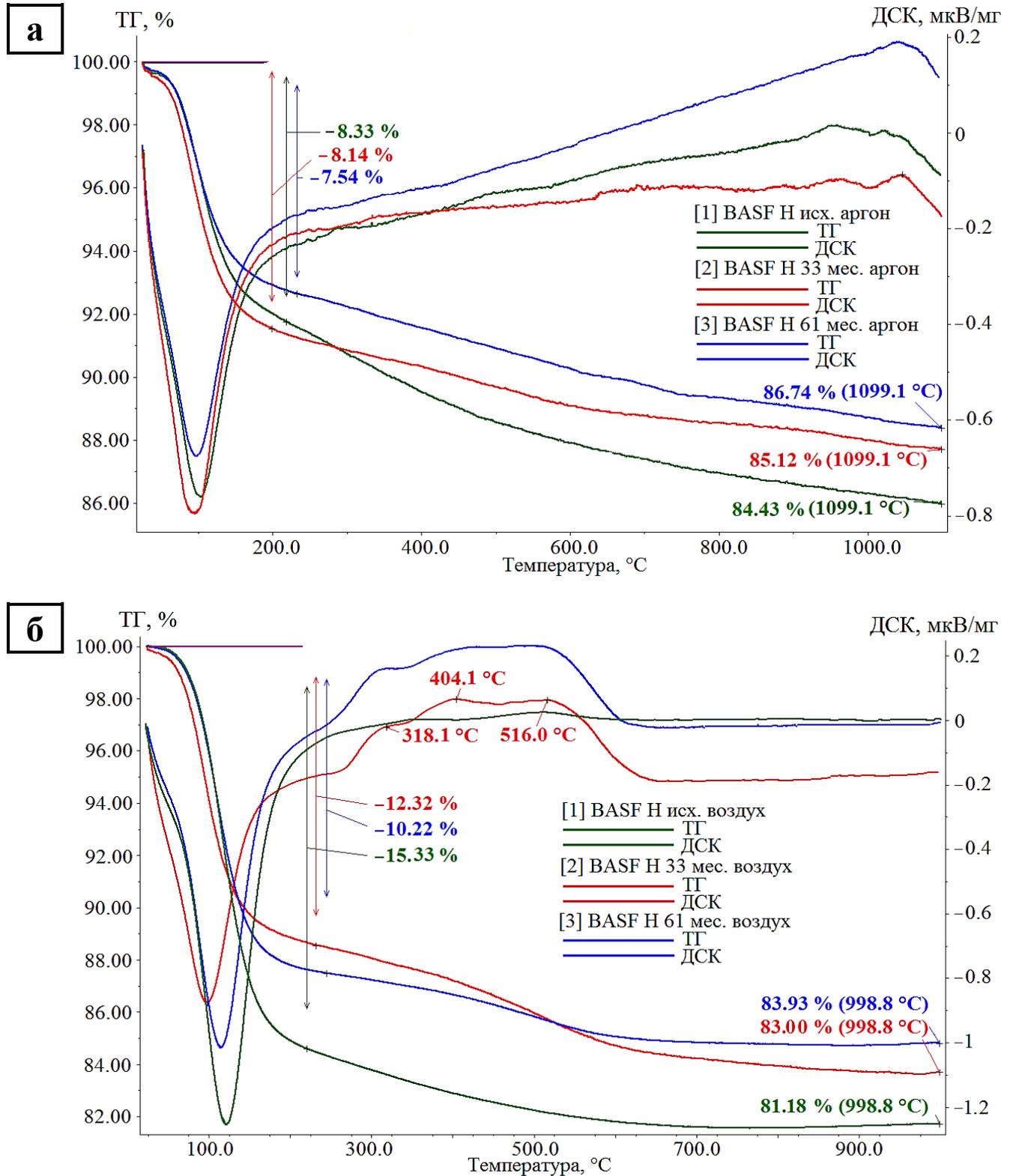
Термограммы исходных и отработавших адсорбентов в атмосферах
аргона и воздуха

Рисунок В.1 – Термограммы исходного и отработавшего 33 и 61 месяцев адсорбента BASF KC–Trockenperlen H в атмосфере аргона (а) и воздуха (б)

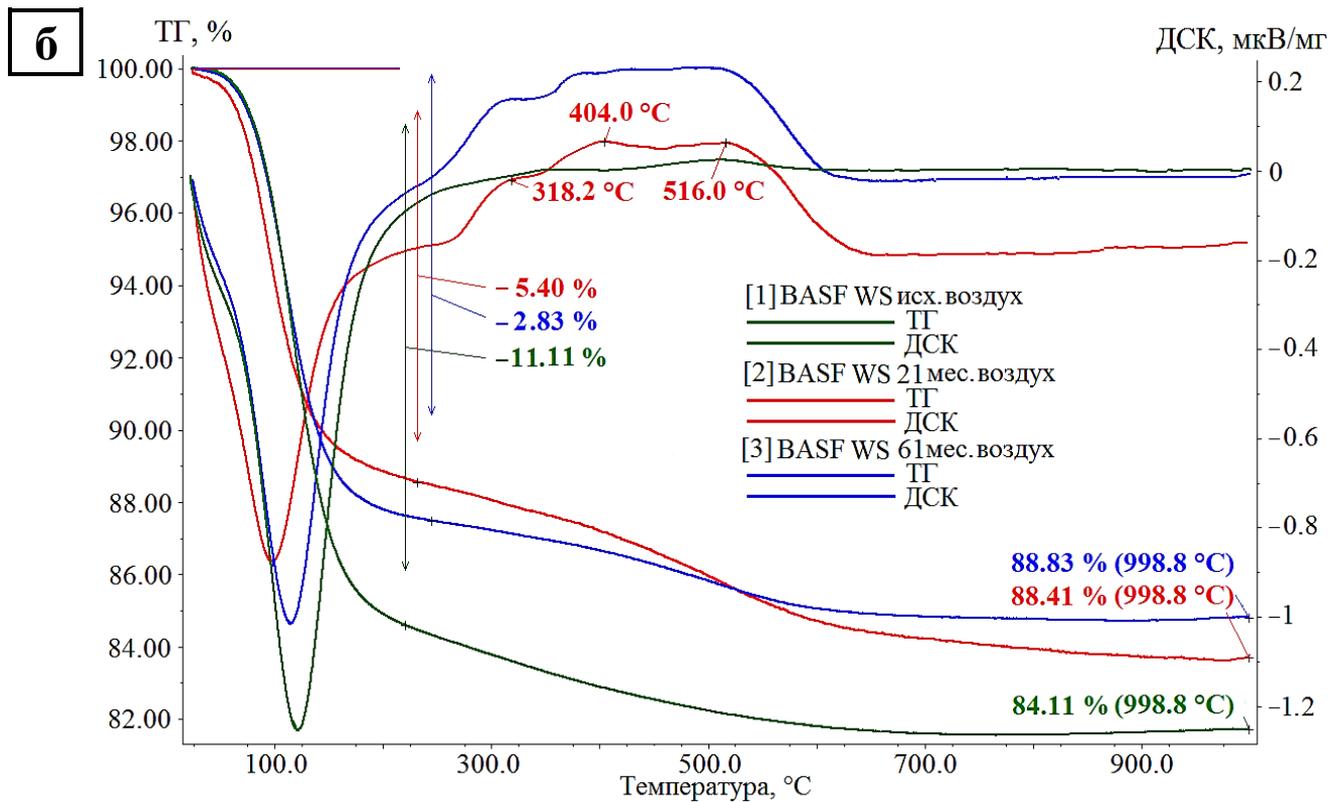
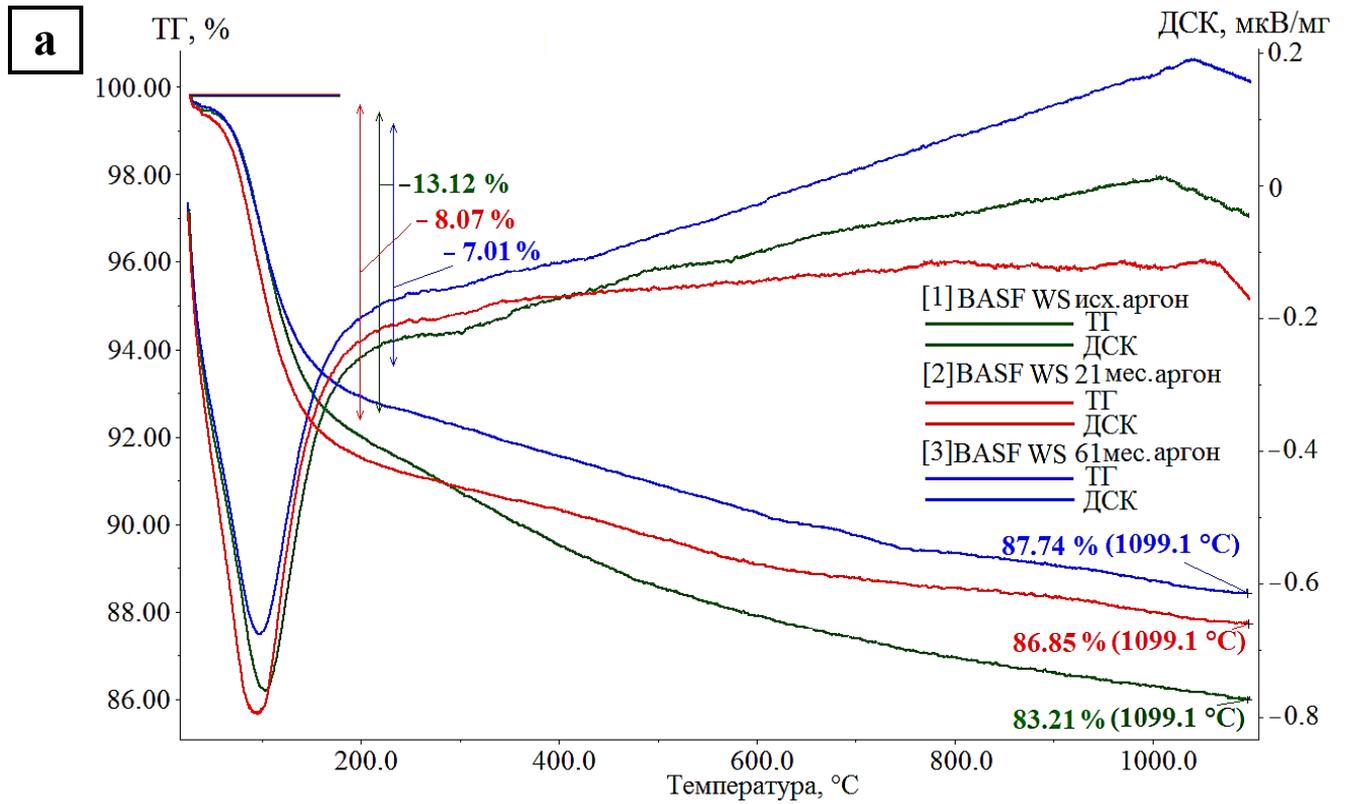


Рисунок В.2 – Термограммы исходного и обработавшего 21 и 61 месяцев адсорбента BASF KC–Trockenperlen WS в атмосфере аргона (а) и воздуха (б)

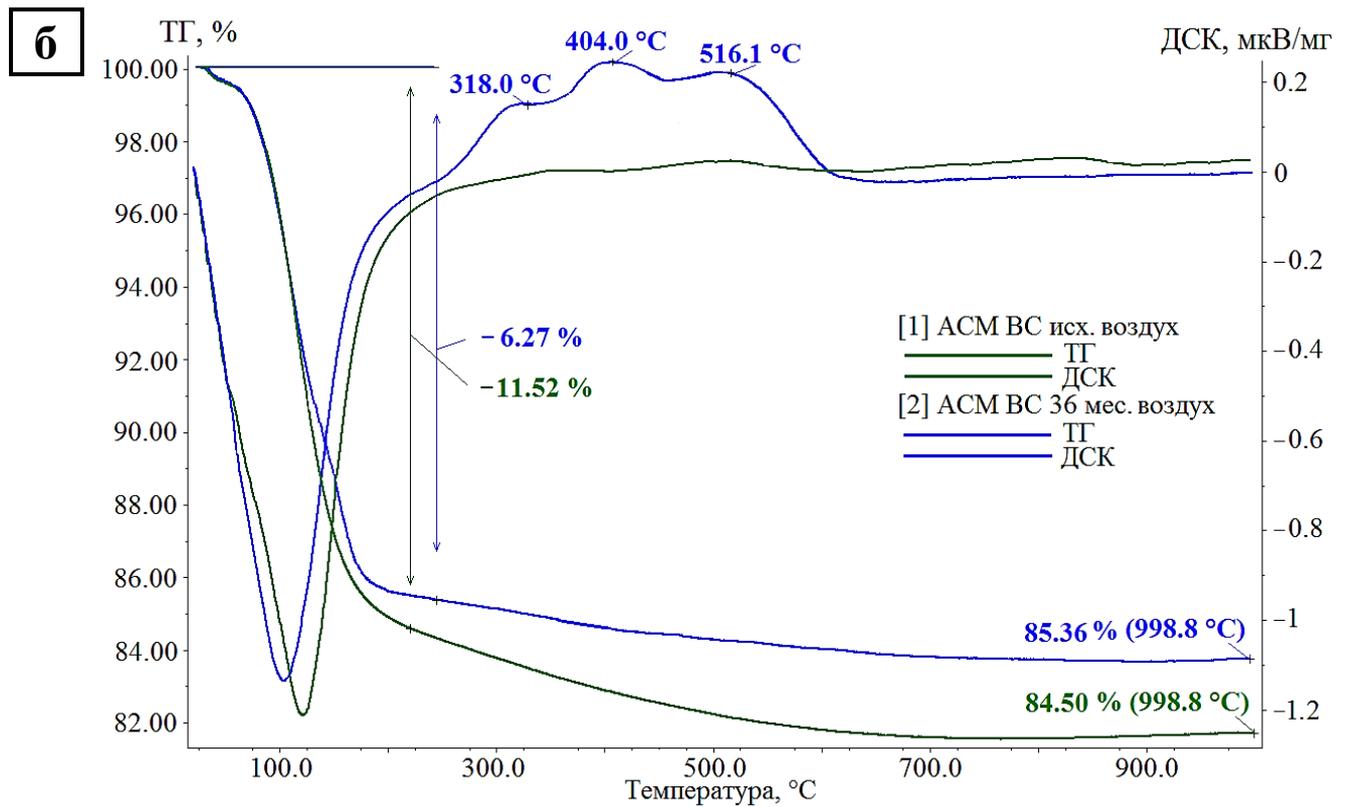
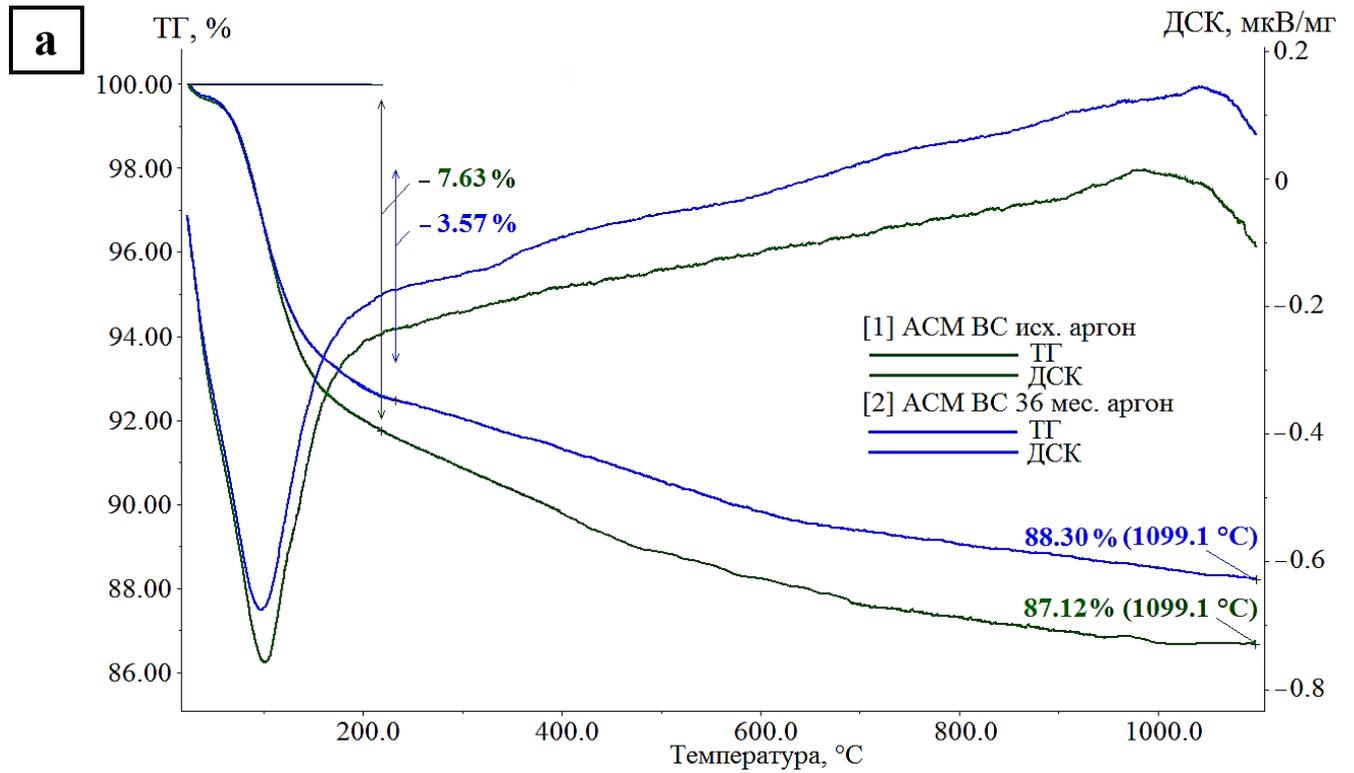


Рисунок В.3 – Термограммы исходного и отработавшего 36 месяцев адсорбента АСМ ВС в атмосфере аргона (а) и воздуха (б)

Приложение Г

Превращения метанола на модифицированных адсорбентах

Таблица Г.1 – Скорости превращения метанола при скорости потока 400 мл/мин, моль/кг·с

Марка адсорбента / концентрация Al ₂ O ₃ , %	Температура, °С			
	160	200	240	290
АСМ 1 / 4.6 ± 1.0	0.176	0.196	0.208	0.218
АСМ 2 / 4.2 ± 0.4	0.171	0.184	0.193	0.202
АСМ 3 / 3.9 ± 0.3	0.171	0.183	0.191	0.193
АСМ 4 / 3.6 ± 0.9	0.166	0.173	0.183	0.186
АСМ ВС / 13.2 ± 0.4	0.134	0.139	0.149	0.151
BASF KC–Trockenperlen H 1 / 3.2 ± 0.2	0.139	0.146	0.153	0.153
BASF KC–Trockenperlen H 2 / 3.1 ± 0.6	0.137	0.144	0.149	0.151
BASF KC–Trockenperlen H 3 / 3.1 ± 0.5	0.136	0.144	0.151	0.153
BASF KC–Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	0.094	0.099	0.104	0.106
НИАП–АОС / 98 ± 1	0.092	0.099	0.104	0.106

Таблица Г.2 – Скорости превращения метанола на адсорбентах при скорости потока 800 мл/мин, моль/кг·с

Марка адсорбента / концентрация Al ₂ O ₃ , %	Температура, °С			
	160	200	240	290
АСМ 1 / 4.6 ± 1.0	0.371	0.391	0.416	0.421
АСМ 2 / 4.2 ± 0.4	0.351	0.386	0.408	0.411
АСМ 3 / 3.9 ± 0.3	0.347	0.376	0.406	0.406
АСМ 4 / 3.6 ± 0.9	0.347	0.371	0.396	0.401
АСМ ВС / 13.2 ± 0.4	0.238	0.248	0.302	0.307
BASF KC–Trockenperlen H 1 / 3.2 ± 0.2	0.274	0.292	0.307	0.307
BASF KC–Trockenperlen H 2 / 3.1 ± 0.6	0.273	0.297	0.310	0.312
BASF KC–Trockenperlen H 3 / 3.1 ± 0.5	0.274	0.297	0.307	0.312
BASF KC–Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	0.183	0.190	0.210	0.213
НИАП–АОС / 98 ± 1	0.188	0.193	0.199	0.203

Таблица Г.3 – Скорости превращения метанола на адсорбентах при скорости потока 1600 мл/мин, моль/кг·с

Марка адсорбента / концентрация Al ₂ O ₃ , %	Температура, °С			
	160	200	240	290
АСМ 1 / 4.6 ± 1.0	0.165	0.176	0.200	0.203
АСМ 2 / 4.2 ± 0.4	0.157	0.173	0.193	0.195
АСМ 3 / 3.9 ± 0.3	0.151	0.168	0.189	0.192
АСМ 4 / 3.6 ± 0.9	0.149	0.165	0.186	0.186
АСМ ВС / 13.2 ± 0.4	0.092	0.134	0.141	0.146
BASF KC–Trockenperlen H 1 / 3.2 ± 0.2	0.130	0.146	0.143	0.143
BASF KC–Trockenperlen H 2 / 3.1 ± 0.6	0.132	0.141	0.143	0.146
BASF KC–Trockenperlen H 3 / 3.1 ± 0.5	0.132	0.143	0.146	0.146
BASF KC–Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	0.054	0.059	0.070	0.073
НИАП–АОС / 98 ± 1	0.065	0.057	0.080	0.081

Таблица Г.4 – Скорости превращения метанола на адсорбентах при скорости потока 2000 мл/мин, моль/кг·с

Марка адсорбента / концентрация Al ₂ O ₃ , %	Температура, °С			
	160	200	240	290
АСМ 1 / 4.6 ± 1.0	0.163	0.171	0.191	0.193
АСМ 2 / 4.2 ± 0.4	0.154	0.157	0.175	0.177
АСМ 3 / 3.9 ± 0.3	0.134	0.143	0.169	0.169
АСМ 4 / 3.6 ± 0.9	0.120	0.131	0.147	0.159
АСМ ВС / 13.2 ± 0.4	0.097	0.126	0.147	0.150
BASF KC–Trockenperlen H 1 / 3.2 ± 0.2	0.103	0.117	0.133	0.139
BASF KC–Trockenperlen H 2 / 3.1 ± 0.6	0.106	0.114	0.135	0.138
BASF KC–Trockenperlen H 3 / 3.1 ± 0.5	0.103	0.120	0.135	0.138
BASF KC–Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	0.043	0.046	0.057	0.058
НИАП–АОС / 98 ± 1	0.034	0.040	0.048	0.049

Приложение Д

Кинетические исследования превращения метанола

Таблица Д.1 – Энергии активации превращения метанола на адсорбентах в температурном диапазоне 160–290°C, кДж/моль

Марка адсорбента / концентрация Al ₂ O ₃ , %	Скорость потока, мл/мин			
	400	800	1600	2000
АСМ 1 / 4.6 ± 1.0	27.8	23.7	28.1	28.6
АСМ 2 / 4.2 ± 0.4	33.9	31.0	34.1	34.9
АСМ 3 / 3.9 ± 0.3	39.3	32.7	39.6	40.3
АСМ 4 / 3.6 ± 0.9	39.6	35.4	39.7	40.4
АСМ ВС / 13.2 ± 0.4	42.1	40.6	42.4	42.9
BASF KC–Trockenperlen H 1 / 3.2 ± 0.2	41.5	40.3	41.8	42.3
BASF KC–Trockenperlen H 2 / 3.1 ± 0.6	41.3	40.3	41.6	42.1
BASF KC–Trockenperlen H 3 / 3.1 ± 0.5	41.3	40.2	41.6	42.1
BASF KC–Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	50.5	48.5	50.8	51.3
НИАП–АОС / 98 ± 1	78.9	76.1	79.2	79.7