

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

На правах рукописи

РУДЕНКО АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА НА
СИЛИКАГЕЛЕВЫХ АДсорбЕНТАХ В УСТАНОВКАХ ОЧИСТКИ
ПРИРОДНОГО ГАЗА**

1.5.15 – Экология (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Темердашев Зауаль Ахлоович
доктор химических наук, профессор

Краснодар

2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	5
Введение.....	6
1 Аналитический обзор.....	10
1.1 Способы подготовки газа к транспорту.....	11
1.1.1 Подготовка природного газа к транспорту на УПГТ КС «Краснодарская»	14
1.1.2 Условия регенерации адсорбентов на УПГТ и УПГТ–2 КС «Краснодарская»	17
1.2. Метанол при добыче и транспортировке природного газа.....	18
1.2.1 Использование метанола для предотвращения образования гидратов в потоке газа.....	19
1.2.2 Применение метанола для абсорбционной осушки газа.....	20
1.2.3 Использование метанола в процессе подготовки газового конденсата к переработке	20
1.2.4 Источники загрязнения метанолом окружающей среды	21
1.3 Утилизация и очистка загрязненных метанолом сточных вод и почв	23
1.4 Превращение метанола в диметиловый эфир и углеводороды	25
1.4.1 Получение диметилового эфира реакцией межмолекулярной дегидратации метанола.....	25
1.4.2 Конверсия метанола в диметиловый эфир на кислотно-основных катализаторах.....	26
1.4.2.1 Образование побочных продуктов в процессе конверсии метанола в диметиловый эфир	31
1.4.3 Превращение метанола в процессе его конверсии	34
1.4.3.1 Влияние типа катализатора на образование углеводородов из метанола	35

1.4.3.2	Влияние температуры, потока и давления в УПГТ на конверсию метанола	39
1.5	Механизмы химических реакций с участием метанола в присутствии алюмосиликатных катализаторов.....	41
1.5.1	Изучение механизма межмолекулярной дегидратации метанола методом высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии	44
1.5.2	ЯМР спектрометрическое исследование механизмов реакций с участием метанола в процессах метилирования аренов и образования ДМЭ	47
1.6.	Влияние структуры адсорбентов на протекание физико-химических процессов на их поверхности.....	54
1.7	Утилизация образующегося при работе УПГТ жидкого отхода на стационарной установке термического обезвреживания.....	55
1.8	Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования	57
2	Экспериментальная часть.....	61
2.1	Средства измерения, вспомогательные материалы, реактивы.....	61
2.2	Объекты исследования	62
2.3	Отбор проб	63
2.4	Хроматографические методы анализа исследуемых объектов	64
2.4.1	Условия анализа исследуемых объектов методом ГХ–МСД.....	64
2.4.2	Условия анализа исследуемых объектов методом ГХ–ПИД и ГХ–ДТП.....	65
2.4.3	Условия ГХ–ПФД анализа исследуемых объектов	67
2.5	Условия рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов адсорбентов.....	68
2.6	Изучение условий дегидратации метанола на силикагелевых адсорбентах..	68
2.6.1	Схема лабораторной установки	69
2.6.2	Определение метанола и компонентов в исходной смеси и продуктах реакции	70
3	Результаты и обсуждения	71
3.1.1	Состав природного газа	71

3.1.2 Состав газового конденсата	81
3.1.3 Состав технологической (подтоварной) воды	91
3.1.4 Обобщение протекающих на УПГТ химических процессов.....	94
3.2 Содержание оксида алюминия в силикагелевых адсорбентах и изучение их структур.....	95
3.2.1 Сравнение силикатных модулей адсорбентов для УПГТ и катализаторов, используемых в промышленности	97
3.3 Моделирование каталитической конверсии метанола в ДМЭ с использованием адсорбентов, применяемых в УПГТ	98
3.3.1 Влияния концентрации оксида алюминия, скорости потока и температуры реакционной смеси на каталитический процесс	98
3.3.2 Установление закономерностей влияния параметров технологического процесса на полноту конверсии метанола.....	104
3.4 Применение полученных зависимостей для снижения содержания метанола в технологической (подтоварной) воде.....	105
Заключение	111
Список использованных источников	113
Приложение А	134
Приложение Б	135
Приложение В.....	136

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГГП – газ горючий природный

ЖУВ – жидкие углеводороды

УПГТ – установка подготовки газа к транспорту

ДМЭ – диметиловый эфир

ДМС – диметилсульфид

НТС – низкотемпературная сепарация газа

НТК – низкотемпературная конденсация

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПДУ – предельно допустимый уровень

БКЦ – бренстедовские кислотные центры

ИКС – инфракрасная спектроскопия

ВМУ – вращение под магическим углом

СУТО – стационарная установка термического обезвреживания

КИП – контрольно-измерительный прибор

АСУ ТП – автоматизированная система управления технологическим процессом

ПУО – пульт управления оператора

ГРПШ – газораспределительный пункт шкафной

$TTR_{\text{воды}}$ – температура точки росы по воде

$TTR_{\text{УВ}}$ – температура точки росы по углеводородам

КГС – конденсат газовый стабильный

МСД – масс-селективный детектор

ГХ–МСД – метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием

ПИД – пламенно-ионизационный детектор

ДТП – детектор по теплопроводности

ПФД – пламенно-фотометрический детектор

ВВЕДЕНИЕ

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

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

актуальной задачей и позволит оптимизировать технологические режимы работы УПГТ для реализации максимальной эффективности химических процессов.

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

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

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

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

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

Практическая значимость. Разработаны рекомендации по регенерации адсорбентов на УПГТ, позволяющие минимизировать содержание метанола в жидких отходах производства. Полученные автором результаты исследований по

оптимизации работы промышленной установки подготовки газа к транспорту по морским участкам газопроводов привели к снижению концентрации метанола в жидких отходах на 47.6 % в режиме эксплуатации, допустимом технологическим регламентом установки.

Положения, выносимые на защиту:

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

Достоверность результатов, научных положений и выводов, содержащихся работе, подтверждается интерпретацией литературных и экспериментальных данных по теме исследования, репрезентативностью выборки анализируемого материала, использованием современных методов исследования – хроматографии, термического анализа, рентгенографии и др., согласованностью теоретически ожидаемых и экспериментально полученных результатов, их воспроизводимостью и непротиворечивостью известным данным из литературных источников.

Результаты диссертационной работы обсуждены на: 2-й Всероссийской конференции «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения» (г. Саратов, 2020), VIII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2020), V Всероссийской научно-практической конференции

студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону; г. Таганрог, 2020), IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (г. Краснодар, 2020), VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 2021).

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

1 Аналитический обзор

Транспортируемый по морским участкам магистральных газопроводов, таких, как «Голубой поток», «Северный поток» и «Турецкий поток», природный газ подлежит специальной комплексной подготовке, включающей очистку от механических примесей, удаление паров воды и тяжелых углеводородов, а также серосодержащих соединений.

Природный газ состоит из множества компонентов, основу которого составляют газообразные углеводороды, в нем также присутствуют неорганические газообразные вещества, а также метанол и сераорганические соединения [1–4]. К поставляемому и транспортируемому по магистральным газопроводам единой системы газоснабжения в Российской Федерации природному горючему газу установлены требования [1, 2], но к поставляемому по морским участкам магистральных газопроводов газу предъявляются более высокие требования (таблица 1).

Количественный состав компонентов природного газа определяет его физико-химические показатели: плотность, температура точки росы по воде и по углеводородам, теплота сгорания, число Воббе [4–6]. Снижение температуры точки росы, концентрации сероводорода и меркаптанов достигается извлечением из природного газа паров воды, жидких углеводородов и серосодержащих компонентов.

Таблица 1 – Контролируемые показатели газа горючего природного, поставляемого и транспортируемого по магистральным газопроводам [1]

Наименование показателя	СТО Газпром 089, не более		Контрактные показатели, не более
	Умеренный макроклимат	Холодный макроклимат	
Температура точки росы по воде (ТТРв):	(P = 3.92 МПа)	(P = 3.92 МПа)	(P = 5.5 МПа)
– зимний период, °С	– 10.0	– 20.0	– 25.0
– летний период, °С	– 10.0	– 14.0	
Температура точки росы по воде (ТТРв):	от 2.5 МПа до 7.5 МПа		(P = 4.2 МПа)
– зимний период, °С	– 2.0	– 10.0	– 16.0
– летний период, °С	– 2.0	– 5.0	
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 кислорода, %	0.020		0.0010
Молярная доля диоксида углерода, %	2.5		1.4

1.1 Способы подготовки газа к транспорту

Природный газ, поступающий из скважин, предварительно требуется подготовить к транспортировке конечному пользователю – химическому заводу, котельной, тепловой электрической станции, городским газовым сетям. Необходимость подготовки газа вызвана присутствием в нем, кроме целевых компонентов (целевыми для различных потребителей являются разные компоненты), также и примесей, вызывающих затруднения при транспортировке либо применении. Так, пары содержащейся в газе воды при определенных условиях могут образовывать гидраты или, конденсируясь, скапливаться в различных местах (например, изгиб трубопровода), затрудняя продвижение газа.

Сероводород вызывает сильную коррозию газового оборудования (трубы, емкости теплообменников и т. д.) [7].

Подготовка природного газа к транспорту осуществляется на соответствующих установках с использованием сепарации, фильтрации, абсорбции, адсорбции, ректификации и экстракции.

При компрессионном методе подготовки газа к транспорту используется процесс сжатия природного газа до 2–4 МПа и последующее его охлаждение [8]. В этом случае происходит концентрирование паров жидких углеводородов, которые при охлаждении конденсируются и удаляются из газовой среды. Для извлечения паров жидких углеводородов (отбензинивание), воды из природного и попутного газов применяют компрессионный метод, который достаточно эффективен, когда в газе содержится не менее 150 г/м^3 тяжелых углеводородов [9], а при меньших концентрациях не обеспечивает приемлемую их степень извлечения из газа. Основным недостатком метода является отсутствие четкой границы разделения углеводородов, что приводит к попаданию легких углеводородов в конденсат и наоборот – унос части тяжелых углеводородов с газовой фазой, поэтому данный метод комбинируют с другими, более эффективными методами.

Низкотемпературная сепарация газа (НТС) включает однократную конденсацию газа при температурах от -10 до -25 °С и разделение образовавшихся равновесных газовой и жидкой фаз. В этом случае одновременно присутствуют все компоненты сырьевого газа, но жидкая фаза состоит преимущественно из углеводородов, а газовая – из метана и этана [10]. Впервые метод НТС газа применили в США в 1950 г., в СНГ – 1959 г. [11]. Низкую температуру сепарации достигали дросселированием газа с избыточным давлением. Метод получил широкое применение в мировой практике и на отечественных промыслах промышленного использования [12].

Для низкотемпературной сепарации газа характерны следующие недостатки [12–14]:

– низкие степени извлечения газового конденсата;

- высокая степень уноса паров жидких углеводородов с товарным газом;
- снижение эффективности процесса из-за облегчения состава газа и снижении давления в скважинах (для добычных предприятий);
- необходимость реконструкции на период исчерпания свободного перепада давления;
- применение ингибитора гидратообразования.

Низкотемпературная конденсация (НТК) имеет принципиальное отличие процесса от процесса НТС – использование более низких температур за счет дополнительного охлаждения потока сырьевого газа. Технологические схемы НТК могут различаться по числу ступеней сепарации (одно-, двух-, трехступенчатые), по виду источников холода (с внешним, внутренним или комбинированным холодильным циклом) и по виду получаемого целевого продукта. Использование внешних холодильных циклов позволило достичь степени извлечения этана 87 %, пропана – 99 %, бутана и высших – 100 %.

Абсорбционный метод подготовки газа заключается в поглощении (растворении) тяжелых углеводородов газа или воды в абсорбенте с последующей их десорбцией (отпаркой) из абсорбента. Избирательное поглощение тяжелых компонентов газа достигают жидкими абсорбентами, в качестве которых используют бензин, керосин или солярный дистиллят, чаще всего керосиновую и дизельную фракцию со средней молекулярной массой от 140 до 200 а.е.м. Растворимость компонентов газа в абсорбенте увеличивается по мере роста молекулярной массы, повышения давления и понижения температуры. Движущей силой абсорбции является разность парциальных давлений извлекаемого компонента в газовой и жидкой фазах [10].

Для осушки природного газа в качестве абсорбента широко применяют гликоли, преимущественно диэтиленгликоль и триэтиленгликоль. Если требуется осушка природного газа, в котором содержатся углеводородный конденсат со значительным количеством ароматических углеводородов, то при выборе абсорбента предпочтение отдается этиленгликолю. Эффективность работы абсорберов определяется степенью извлечения влаги из газа, потерями

применяемого гликоля с осушенным газом, а также длительностью межревизионного периода [15]. Для уменьшения потерь легких фракций абсорбента с отбензиненным газом применяют двухступенчатую абсорбцию. Для удаления из природного газа одновременно паров воды и жидких углеводородов требуется последовательная абсорбция на двух установках.

Адсорбционная подготовка газа применяется для отбензинивания больших потоков магистрального природного газа с малым содержанием извлекаемых углеводородов (1–20 г/м³). При этом используется адсорбционный процесс, к настоящему времени модифицированный в короткоцикловую адсорбцию (КЦА), при осуществлении которой одновременно с углеводородами извлекается и вода [10]. Установка состоит из нескольких колонн, предназначенных для ведения одновременно в одной колонне адсорбции, в другой – десорбции (регенерации), а в третьей – охлаждения (подготовку к адсорбции). Переключение колонн происходит автоматически с помощью программы управления. В установке имеются также два теплообменника, воздушный холодильник, конденсатоотделитель, газодувка и нагреватель.

1.1.1 Подготовка природного газа к транспорту на УПГТ КС «Краснодарская»

УПГТ на компрессорной станции «Краснодарская» предназначены для удаления паров воды и тяжелых углеводородов из природного газа, и обеспечивают исключение образования сконденсированных жидкостей (воды и газового конденсата) в процессе транспорта по подводной части газопровода «Голубой поток – Россия – Турция» [16, 17] (рисунок 1). В состав КС «Краснодарской» входят УПГТ и УПГТ-2.

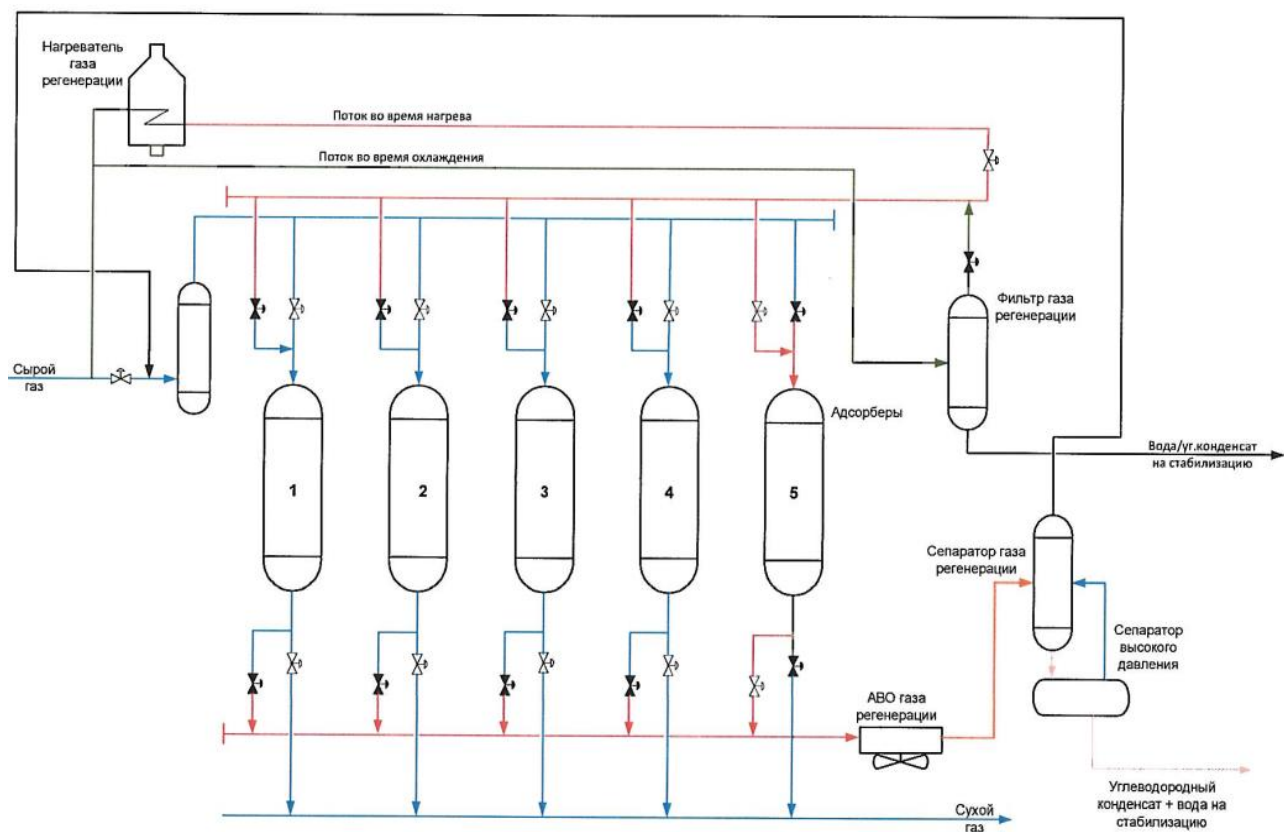


Рисунок 1 – Технологическая схема принципиальная процесса подготовки газа к транспорту на основе технологии регенерации ADAPT на УПГТ КС «Краснодарская» [18]

Технические характеристики УПГТ КС «Краснодарской»

УПГТ КС «Краснодарская» спроектирована компанией Siirtec Nigi S.p.a. (Италия) по технологии компании BASF. Проектная производительность 47.2 млн. м³/сут, пущена в эксплуатацию в 2003 г. В состав УПГТ входят две линии адсорбции, каждая из которых включает шесть адсорберов. При работе УПГТ на полную проектную производительность в каждой линии четыре адсорбера находятся в стадии адсорбции, один – в стадии нагрева, второй – стадии охлаждения. Регенерация адсорбентов осуществляется нагретым до температуры 280 °С газом регенерации.

Внутренний диаметр адсорбера 3.2 м, проектная схема загрузки: 2 т силикагелевого адсорбента защитного слоя (высота слоя 0.3 м), 40 т

силикагелевого адсорбента основного слоя (высота слоя 6.3 м). Общая загрузка УПГТ 504 тонны.

Для УПГТ предусмотрены две циклограммы работы:

1. Нормальная работа: 6 адсорберов в линии в работе по 280 мин, 2 адсорбера в регенерации (1-й – нагрев, 2-й – охлаждение) по 70 мин.

2. Альтернативная работа: 5 адсорберов в линии в работе по 280 мин, 2 адсорбера в регенерации (1-й – нагрев, 2-й – охлаждение) по 70 мин, 1 адсорбер в резерве.

Проектные требования к качеству подготовленного газа:

– температура точки росы по углеводородам не выше – 16 °С при давлении 4.2 МПа;

– температура точки росы по воде не выше – 25 °С при давлении 5.5 МПа.

Технические характеристики УПГТ–2 на КС «Краснодарская»

УПГТ спроектирована по технологии ADAPT и сдана в эксплуатацию в 2014 г. с производительностью 23.2 млн.м³/сутки. В состав УПГТ входит одна линия адсорбции, которая включает пять адсорберов. При работе УПГТ на полную проектную производительность четыре адсорбера находятся в стадии адсорбции, один – в стадии регенерации. Регенерация адсорбентов осуществляется нагретым до 280–290 °С газом регенерации. Внутренний диаметр адсорбера составляет 3.2 м, проектная схема загрузки – 6.44 м³ силикагелевого адсорбента защитного слоя (высота слоя 0.8 м), 57.84 м³ силикагелевого адсорбента основного слоя (высота слоя 7.2 м). Общая загрузка УПГТ–2 составляет 225.3 т. Для УПГТ предусмотрены две циклограммы работы:

1. Проект зима: 4 адсорбера в работе по 510 мин, 1 адсорбер в регенерации 170 мин, в том числе нагрев 37 мин, охлаждение 43 мин, 80 мин ожидание, 10 мин переключение. Общая продолжительность цикла 850 мин.

2. Проект лето: 4 адсорбера в работе по 270 мин, 1 адсорбер в регенерации 90 мин, в том числе нагрев 35 мин, охлаждение 45 мин, 10 мин переключение. Общая продолжительность цикла 450 мин. Проектные требования к качеству подготовленного газа являются температура точки росы по углеводородам не выше – 16 °С при давлении 4.2 МПа, а также температура точки росы по воде не выше – 25 °С при давлении 5.5 МПа.

1.1.2 Условия регенерации адсорбентов на УПГТ и УПГ–2 КС «Краснодарская»

УПГТ «Краснодарская» работает в циклическом режиме. Вначале газ при температуре 20 °С и давлении 6.2 МПа проходит через систему адсорберов, где происходит его очистка от влаги на адсорбентах защитного и основного слоев. Защитный слой адсорбентов изготовлен на основе оксида кремния и алюминия, к ним относятся марки НИАП–АОС, АСМ–ВС, BASF КС–Trockenperlen WS. Основной слой адсорбентов – на основе оксида кремния – марки АСМ, BASF КС–Trockenperlen Н. Проходя через слои адсорбентов, газ очищается от тяжелых углеводородов и паров воды, после насыщения силикагелевый слой термически регенерируется при 280–290 °С потоком газа, отбираемого из общего технологического потока, со скоростью 60–100 тыс. м³/ч [18].

Регенерация адсорбентов осуществляется методом Temperature Swing Adsorption – десорбции повышением температуры с помощью нагретого потока природного газа. В рамках этого метода на объектах транспорта газа по морским участкам газопроводов в России реализованы две технологии регенерации адсорбента: противоточная (классическая) регенерация и регенерация по потоку АДАРТ (рисунок 2). В первом случае разогретый газ движется в том же направлении, что и при адсорбции (сверху вниз), что отличает ее от классической противоточной регенерации, где на стадии адсорбции газ движется сверху вниз, а при десорбции в обратном направлении, то есть снизу вверх.

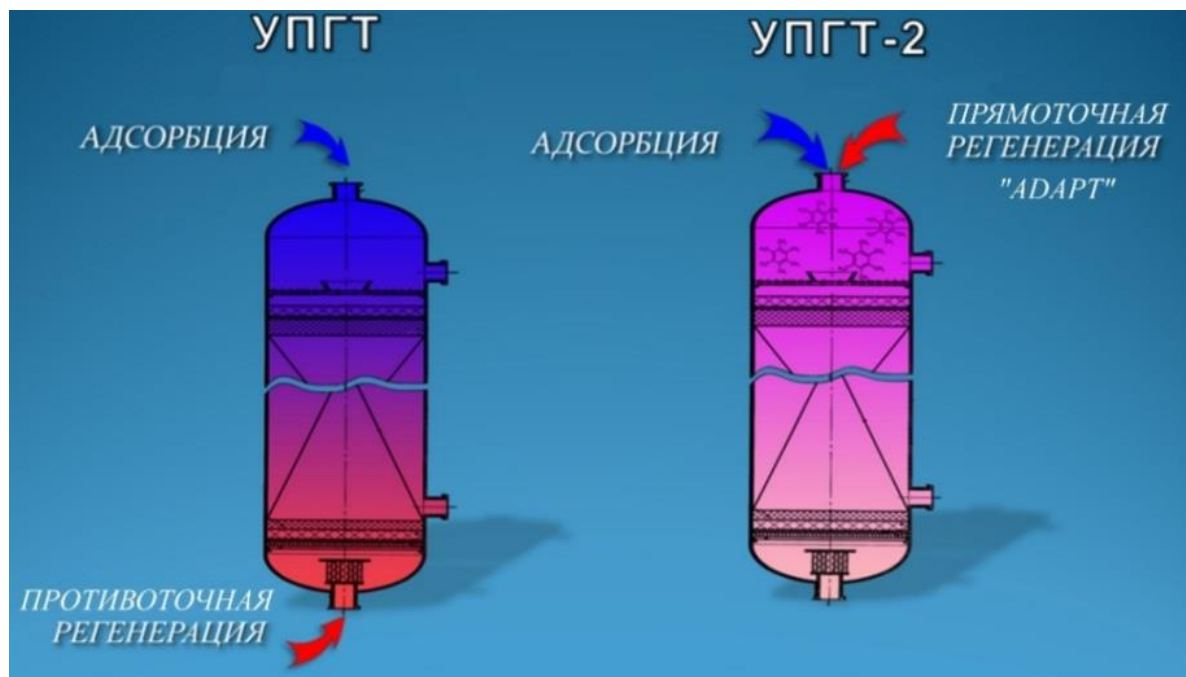


Рисунок 2 – Схема направления потоков газов при адсорбции и регенерации адсорберов на УПГТ и УПГТ-2 [19]

Стадия десорбции и охлаждения адсорбента может осуществляться по технологической схеме с замкнутым циклом газа регенерации, который после охлаждения и выделения из него углеводородов вновь возвращают на стадию десорбции.

1.2. Метанол при добыче и транспортировке природного газа

При добыче природного газа и его транспортировке по магистральным газопроводам могут образовываться газовые гидраты, являющиеся твердыми кристаллическими веществами, которые отлагаются на стенках труб и уменьшают пропускную способность газопроводов. Для борьбы с гидратообразованием в скважины и трубопроводы вводятся различные ингибиторы [20–22].

1.2.1 Использование метанола для предотвращения образования гидратов в потоке газа

В условиях низких температур в качестве основного ингибитора гидратообразования в газовой промышленности России широко используется метанол [20–22]. При подготовке газа к транспорту пары метанола не удаляются полностью и транспортируются по магистральным газопроводам и системам газораспределения.

Применение метанола в качестве ингибитора гидратообразования при обработке ГПП в России нормировано Инструкцией ПАО «Газпром» по расчету нормативов потребления метанола [23]. В данной инструкции приведены сведения, позволяющие оценить максимально возможные концентрации метанола в ГПП (рисунок 3).

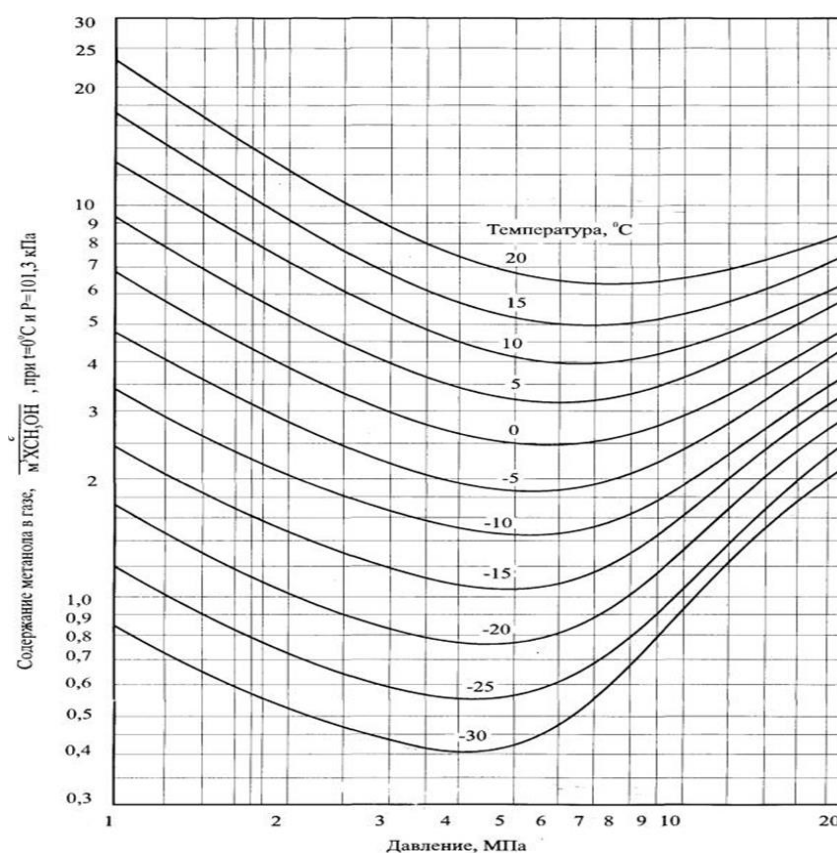


Рисунок 3 – Содержание метанола в природном газе при 0 °C и давлении 101,3 кПа [22]

1.2.2 Применение метанола для абсорбционной осушки газа

В качестве абсорбента в процессе абсорбционной осушки (в частности, для Rectisol – процесса удаления кислотного газа и очистки синтетического газа) используется охлажденный метанол. С понижением температуры абсорбционная емкость метанола резко возрастает. Обычно используется температура от - 60 до -70 °С, при этом из газа одновременно извлекаются все сернистые соединения, углекислый газ и влага. Метанол обладает высокой интенсивностью массообмена, имеет низкую температуру замерзания и обеспечивает тонкую очистку газа [12].

Для осушки природного газа с целью предотвращения образования гидратов в процессе работы установки в условиях низких температур при использовании гликолей в качестве абсорбентов метанол также вводится в низкотемпературный абсорбер и поток газа перед низкотемпературным сепаратором. Однако в ходе моделирования и анализа в программном комплексе авторы [24] установили, что введение метанола повышает температуру точки росы осушенного газа, что существенно затрудняет достижение регламентированных показателей товарного газа. Кроме того, степень извлечения метанола из газа при абсорбционной осушке диэтиленгликолем составляет 60–70 %. При осушке газа диэтиленгликолем одновременно с водой поглощается и метанол, который затем выделяется при десорбции и водного конденсата на установках регенерации метанола [25].

1.2.3 Использование метанола в процессе подготовки газового конденсата к переработке

Авторы [26] отмечают, что существующая технология подготовки газового конденсата к переработке не обеспечивает необходимую глубину очистки от метанола и воды. Это, в свою очередь, приводит к повышенному содержанию

метанола во фракциях легких углеводородов. Например, во фракции пропана содержание метанола составляет минимум 1.2 % об., что существенно превышает концентрацию метанола, допустимую по ГОСТ 20448 и на экспорт по ГОСТ 21443 и ГОСТ Р 51104. В результате существенно снижается эффективность производства этого продукта и сужается рынок сбыта.

Авторы работ [27, 28] предложили способ очистки широкой фракции легких углеводородов газового конденсата от метанола с применением конструкций статических смесителей и коалесцирующих насадок в отстойных емкостях, при этом было достигнуто снижение содержания водно-метанольной смеси с 2.7 до 0.5 % об. и ниже.

1.2.4 Источники загрязнения метанолом окружающей среды

Основными источниками загрязнения атмосферного воздуха парами метанола на установках комплексной подготовки газа (УКПГ) в соответствии с [23] являются:

1. Неорганизованные источники:

- разгружаемые транспортные емкости (авто- и железнодорожные цистерны, бочки, резервуары водного транспорта);
- приемные и технологические резервуары «чистого» метанола и водно-метанольного раствора (ВМР);
- запорно-регулирующая арматура на внешних и внутренних технологических линиях УКПГ.

2. Организованные источники:

- непрерывного действия – вытяжные трубы систем общеобменной вентиляции из помещений основного технологического оборудования;
- периодического действия – «залповые выбросы» от «свечей» при периодических продувках технологического оборудования.

Попадание метанола в атмосферу технологическими регламентами процессов добычи, транспорта и хранения газа не предусматривается. Тем не менее, возможны потери метанола на всех этапах его транспортировки, хранения и применения совместно с потерями газа, при проведении метанольно-кислотных обработок, освоении и продувке скважин при выходе их из бурения или капремонта, заполнении затрубного пространства скважин, от испарения в факельных линиях и утечек в резервуарах, трубопроводах, насосах и т.д. Оценить общие потери метанола возможно на основании норм, регламентируемых [23]. Например, потери метанола от испарения при хранении в факельных линиях на установках регенерации принимаются равными $0.003 \text{ кг}/1000 \text{ м}^3$. В реальных условиях выбросы носят случайный характер. Вследствие низкой температуры кипения метанола ($64, 65 \text{ }^\circ\text{C}$) его потери возрастают при высокой температуре воздуха. Следует учитывать, что при отдельных технологических операциях доля метанола, попадающего в атмосферу, различна. Запланировать количество аварийных выбросов или разливов метанола или промышленных сточных вод, его содержащих, не представляется возможным [29].

Метанол является сильным, нервным и сосудистым ядом с усиленным токсическим действием в результате его накопления в организме при кратных поступлениях [30]. Отравления метанолом бывают крайне тяжелыми и ведут к смертельным исходам [31, 32]. Поступление метанола в организм через кожу и дыхательные пути возможны при обливе поверхности тела, а также при продолжительном пребывании человека в атмосфере с парами метанола [33, 34].

Нормативом содержания метанола в производственных условиях являются предельно допустимые концентрации (ПДК) и предельно допустимый уровень (ПДУ) метанола на коже его рук (таблица 2) [35].

Таблица 2 – Гигиенические нормативы содержания метанола для различных сред и человека [35]

Гигиенический норматив	Среда и человек	Значение
Предельно допустимая концентрация	В воздухе рабочей зоны	5 мг/м ³
	Максимальная разовая в воздухе населенных мест	1 мг/м ³
	Среднесуточная в воздухе населенных мест	0.5 мг/м ³
Предельно допустимая концентрация	В водных объектах	3 мг/л
Предельно допустимый уровень	На коже рук	0.02 мг/см ²

1.3 Утилизация и очистка загрязненных метанолом сточных вод и почв

Сточные воды, образуемые на предприятиях газовой промышленности, содержат наряду с метанолом ряд других специфических компонентов (углеводороды, фенолы, гликоли, сероводород и другие вещества) [36]. Способ утилизации подобного рода сточных вод, например, сжиганием на так называемых газофакельных установках, не является экологически безопасным, так как опасные продукты сгорания компонентов сточных вод поступают в атмосферный воздух, затем оседают на почву и открытые водные объекты.

К другому способу утилизации сточных вод, широко практикуемому в газовой промышленности, относится их подземное захоронение. Оно осуществляется путем закачки сточных вод в глубокие надежно изолированные водоносные горизонты, не содержащие пресных, бальнеологических, минеральных и термальных вод.

Известен физико-химический способ очистки, содержащей метанол воды с использованием ультрафиолетового излучения в присутствии азотной кислоты как сильного окислителя [37]. Под воздействием ультрафиолетового излучения происходит фотолиз воды и азотной кислоты с образованием высокорепреактивных

радикалов – $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$, $\text{NO}_2\bullet$ и $\bullet\text{NO}$, которые в дальнейшем вступают в реакции с метанолом с образованием конечных продуктов CO_2 , H_2O и NH_3 .

В условиях эксперимента *in vitro* авторы [38] установили, что в метанолсодержащей воде с добавлением азотной кислоты (при соотношении $\text{CH}_3\text{OH}:\text{HNO}_3, 10:1$) под действием ультрафиолетового излучения при 172 нм концентрация метанола в воде за 16 мин снижалась с 35.0 до 2.6 мг/л, то есть в 13.5 раза. При использовании аналогичного излучения при 222 нм концентрация метанола в воде уменьшалась с 338.0 до 14.6 мг/л (в 23 раза).

Авторами [38] предложена технологическая схема извлечения метанола из производственных сточных вод газоконденсатных месторождений, заключающаяся в регенерации данного вещества ректификацией с последующим глубоким каталитическим окислением его остаточных количеств в кубовом остатке (неиспарившейся жидкости). При этом 100 %-е окисление метанола в кубовом остатке в концентрации до 1.5 % достигается при использовании медно-хромо-магниевого и хромо-магниевого катализатора на носителе из оксида алюминия. Продолжительность контакта метанолсодержащей воды с катализатором составляла не менее 0.9 с при температуре не ниже 450 °С. Между тем исследования [39] показали возможность 100 %-й очистки сточных вод от метанола на медно-хромо-цинковом катализаторе при 250 °С с начальным содержанием вещества 5 %.

Нередко используется микробиологический способ очистки воды и почвы от метанола. Так в [40, 41] даются практические рекомендации по очистке указанных сред с помощью биопрепаратов в виде высушенных активных биомасс метилотрофных бактерий (*Acinetobacter calcoaceticus* и *Methylomonas methanica*), выделенных из озерной воды и почвы. Очистка загрязненных сред от метанола происходит путем микробиологической трансформации (окисления) данного вещества через формальдегид и муравьиную кислоту до диоксида углерода и воды: $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{НСОН} \rightarrow \text{НСООН} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Методы утилизации и очистки сточных вод и почвы, содержащей метанол, различны – сжигание, захоронение, физико-химическое, каталитическое и

микробиологическое разложение вещества, а их выбор при этом выбор метода для практического применения определяется с точки зрения экологической эффективности [34].

1.4 Превращение метанола в диметиловый эфир и углеводороды

1.4.1 Получение диметилового эфира реакцией межмолекулярной дегидратации метанола

Существует несколько технологий получения ДМЭ [42]: дистилляция метанола на ионообменных смолах [43]; сларри-процесс синтеза ДМЭ из угарного газа и водорода на бифункциональном катализаторе, состоящем из промышленного катализатора синтеза метанола Katalco-58 на основе состава $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ и промышленного цеолитного катализатора Ангарского завода катализаторов; органический синтез ZSM-12, ЦВМ, Бета и морденита, используемые для дегидратации метанола [44]; одностадийный синтез ДМЭ на бифункциональном катализаторе из синтез газа, состоящий из метанольного катализатора состава $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ и дегидратирующего компонента на основе промышленного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [45]; двухстадийный метод со стадией выделения, испарения и дегидратации жидкого метанола [46]; двухстадийный метод без стадии выделения жидкого метанола [49].

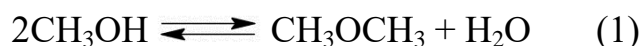
Но основным способом получения ДМЭ остается дегидратация метанола. Источником для промышленного производства метанола является синтез-газ, получаемый путем переработки природного газа. Рассматривается возможность получения ДМЭ непосредственно из синтез-газа путем объединения в единый процесс синтеза метанола и его дегидратации. Предлагается также прямой синтез ДМЭ из CO_2 и H_2 [49].

В мировой практике в производстве ДМЭ чаще всего используются катализаторы синтеза метанола в совокупности с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или молекулярными

ситами типа ZSM-5. В работах [49–51] описаны цеолитные катализаторы типа ZSM-12, ЦВМ, бета-цеолит и морденит, используемые в процессах синтеза диметилового эфира и дегидратации метанола. В [42] также представлены результаты, полученные при совмещении двух стадий процесса – синтеза и дегидратации метанола – в одном реакторе и использовании различных промышленных катализаторов.

Для прямого получения ДМЭ из синтез-газа преобладают основные катализаторы (медьцинксодержащие), нанесенные (и/или смешанные) на твердокислотный носитель (чаще всего цеолиты или γ -оксид алюминия) [52].

Изучению процессов образования ДМЭ в результате реакции межмолекулярной дегидратации метанола посвящены работы отечественных и зарубежных учёных [53–57]. В работе [57] изучение кинетики проводили с использованием варьирования объемной скорости подачи паров метанола. Проведенные по результатам кинетических измерений на катализаторе γ -Al₂O₃ (195–285 °С) расчеты показали, что кинетика реакции (1):



на используемом катализаторе описывается уравнением второго порядка $W = k \times P_{\text{CH}_3\text{OH}}^2$, а постоянные уравнения Аррениуса имели значения $B = 2,4 \times 10^8$; $E = 21800$ ккал/моль (91342 кДж/моль).

1.4.2 Конверсия метанола в диметиловый эфир на кислотно-основных катализаторах

Реакция дегидратации метанола на поверхности силикагеля известна с 50-х гг. прошлого века из работ А.В. Киселева по изучению состава и свойств структуры пористых тел [58, 59]. Как показывают исследования, такие катализаторы имеют два типа активных центров [60]:

1) кислотные центры, проявляющие свою активность благодаря наличию водорода в алюмосиликатном комплексе и участвующие в реакциях превращения углеводородов (крекинг, полимеризация, алкилирование);

2) окисные центры, активность которых обусловлена поверхностными гидроксильными группами, связанными с алюминием. Этот вид активных центров принимает участие в реакциях дегидратации спиртов.

В настоящее время использованию кислотно-основных катализаторов в процессе превращения метанола в диметиловый эфир в литературе уделяется большое внимание. Наибольшее применение в качестве таких катализаторов находят γ - Al_2O_3 [61], модифицированные и немодифицированные цеолиты типа ZSM-5 [62], гетерополикислоты [63], силикоалюмофосфаты (SAPO) [64], алюмосиликаты [65, 66] и ионообменные смолы [67]. Условия конверсии метанола в диметиловый эфир на различных катализаторах по литературным данным представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Катализаторы конверсии метанола в диметиловый эфир

Оксид алюминия						
Катализатор	T, °C	P, МПа	Скорость, мл/мин	Конверсия CH_3OH , %	Селективность получения ДМЭ, %	Ссылка
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NH}_4\text{F}$ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	400	–	150	82 90	100	[68]
γ - Al_2O_3	300	0.1	10	76	100	[69]
Алюмосиликаты						
MSU-S	380	0.1	5	75	97	[70]
HMS	300			10	–	
Al-HMS-5	300			91	94	
Al-HMS-10	300	0.1	10	89	100	[69]
Al-HMS-20	325			20	100	
Al-HMS35	375			16	100	

Продолжение таблицы 3

Алюмосиликаты						
Катализатор	T, °C	P, МПа	Скорость, мл/мин	Конверсия CH ₃ OH, %	Селективность получения ДМЭ, %	Ссылка
MCF-SO ₃ H-Al	300	0.1	20	82	100	[71]
Цеолиты						
HZSM-5/MCM-41	170-300	0.1	10	88	100	[72]
HP-CaA-1 HP-CaA-2 HP-CaA-3	400	Атмосферное	50	37.2 48.3 58.0	93 94 99	[73]
K-HZSM-5	190-400	0.1-1.0	5-20	24-92	~ 100	[74]
ZSM-5	170-270	Атмосферное	15-48	10-85	-	[75]
Гетерополикислоты						
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	250-300	Атмосферное	20	86-98 88-99	99 100	[76]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂ H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂	180		48	10-70 20-80	-	[77]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Cu H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /Cu	100-400		30	-	~ 100	[78]
SAPO-5 SAPO-11 SAPO-41 AlPO-5 AlPO-11 AlPO-41	250-400	Атмосферное	30	85-100 44-95 81-100 35-79 44-76 47-76	68 100 82 100 100 100	[79]
Силикоалюмофосфаты (SAPO)						
SAPO-34/SiC	350-400	-	80	-	~ 95	[80]

Дегидратация метанола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ широко использовали для исследования состояния поверхности катализатора в условиях реакции. Установлено [44], что основные компоненты реакционной среды – метанол, вода, ДМЭ – адсорбируются на поверхности диссоциативно с образованием метилированных и гидроксильных центров. Интерес к конверсии метанола в ДМЭ развивается в контексте тематики, связанной с промышленной разработкой компонентов моторных топлив [57, 81, 82].

Авторами [54, 55] подробно изучена адсорбция метанола и ДМЭ на поверхности окиси алюминия в интервале температур 20–450 °С, причем поверхность адсорбента в зависимости от обработки была гидратированной или дегидратированной. На основании этих исследований сделаны выводы о том, что при повышении температуры для ДМЭ характерны следующие виды адсорбции: адсорбция на связанных водородной связью гидроксильных группах поверхности, взаимодействие с образованием координационной связи, образование структур с активацией водорода метильной группой поверхности, образование карбонатно-карбоксилатных структур. При этом для метанола характерны адсорбция на связанных водородной связью гидроксильных группах поверхности, а также адсорбция с образованием поверхностного метилата, комплекса с координационной связью и образование карбонатно-карбоксилатных структур.

Сравнением спектральных данных в совокупности с полученными ранее термодесорбционными результатами установлено [83], что протекание реакции дегидратации метилового спирта до диметилового эфира идет с образованием поверхностного метилата и комплекса с координационной связью. Карбонатно-карбоксилатные структуры не являются промежуточными соединениями при дегидратации спирта, но ответственны за протекание побочных реакций. Кроме того было отмечено, что «свободные» гидроксильные группы на поверхности не принимают участия в адсорбции, а адсорбция ДМЭ на дегидратированной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает с отщеплением воды, дегидратирующей поверхность практически без энергии активации.

Авторы [83] предположили, что каталитической дегидратации спирта до эфира предшествует хемосорбция, которая протекает на оксиде алюминия с образованием метилата и координационной связи кислород спирта – алюминий решетки. Другая хемосорбционная форма, через которую протекает реакция, возникает при образовании координационной связи между атомом кислорода спирта и атомом алюминия решетки. Реакция протекает между двумя молекулами спирта, связанными с поверхностью координационной связью. В активном четырехчленном циклическом комплексе происходит одновременный изо-энергетический разрыв и образование двух связей С–О и двух связей О–Н. При этом образующийся эфир остается на поверхности, связанным координационной связью. Лимитирующей стадией процесса может быть, как реакция на поверхности через циклический активный комплекс, так и десорбция эфира с разрывом координационной связи [54]. Помимо основной реакции дегидратации метилового спирта на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекают побочные процессы, сопровождающиеся выделением монооксида углерода, водорода и углеводородов. Эти процессы являются результатом разложения карбонатно-карбоксилатных структур.

При пропускании над цеолитом марки NaX метанола, содержащего йодистый метил, интенсивность образования ДМЭ выше, чем при пропускании чистого метанола [84]. Авторы объясняют это тем, что галоидные алкилы склонны ионизироваться с образованием карбоний-ионов, способствующих образованию простых эфиров. Даже без использования активирующей добавки выход ДМЭ на цеолите NaX в интервале 250–400 °С [85] выше на 2–5 %, чем на применяемом ранее катализаторе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что составляет 90 % масс. при 250 °С, который при 400 °С линейно снижается до 75 % масс. Конверсия метанола как на NaX, так и на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, менялась от 80 до 100 % масс. при варьировании температуры от 250 до 400 °С.

В работе [86] описаны катализаторы Cu–Nect и Cu–Vent, которые также очень активны при дегидратации метанола до диметилового эфира. Их активность возрастает с увеличением кислотности среды. Свойства этих цеолитных

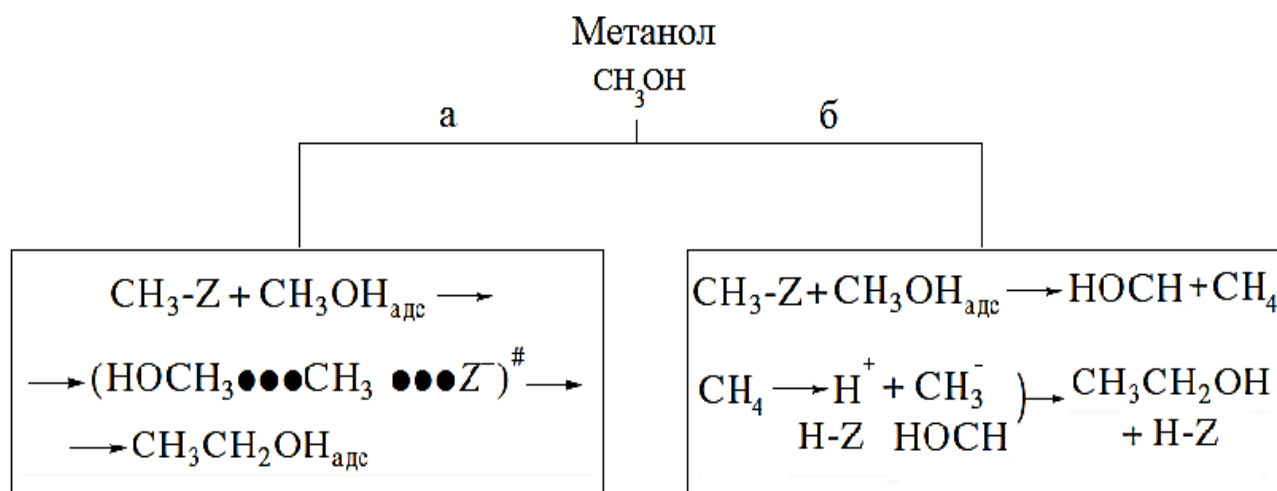
катализаторов очень похожи, причем Cu–Vent является природным минералом, а Cu–Nect искусственно полученным.

Кроме цеолитов разрабатывается также различные модификации катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако окись алюминия в ходе гидротермического процесса дегидратации за счет спекания подвергается довольно быстрому старению, что приводит к заметному снижению конверсии спирта в ДМЭ через 200 часов работы катализатора [87]. Авторы в своей работе предлагают модифицировать поверхность оксида алюминия слоем двуокиси кремния в количестве 8–18 % от веса катализатора. Такая модификация позволяет проводить процесс до 500 часов без заметного снижения конверсии, которая находится в пределах 75–79 % все время работы катализатора.

1.4.2.1 Образование побочных продуктов в процессе конверсии метанола в диметиловый эфир

В литературе описаны механизмов образования этанола и метилэтилового эфира из метанола в процессе получения низших олефинов на цеолитах при 270–300 °С и давлении 2 МПа [88, 89].

Образование этанола из метанола может осуществляться по двум механизмам: «карбоний-ионному» и «метан-формальдегидному» (рисунок 4).



а – «карбоний-ионный» механизм;

б – «метан-формальдегидный» механизм.

Рисунок 4 – Образование этанола в процессе конверсии метанола [88]

В первом случае образовавшаяся на поверхности цеолита метоксигруппа CH₃-Z превращается в карбонийионное переходное состояние, которое либо непосредственно переходит в этанол, либо приводит к образованию промежуточных соединений – метана и формальдегида.

«Метан-формальдегидный» механизм включает две стадии:

- 1) образование метана и формальдегида в результате перехода водорода H от молекулы метанола к поверхностной метоксигруппе CH₃-Z;
- 2) формирование молекулы этанола вследствие распада метана на ионы H⁺ и CH₃⁻ и их перенос к атому кислорода цеолита и углерода формальдегида соответственно.

Параллельно возможно образование метилэтилового эфира, при этом вначале происходит образование ДМЭ, который взаимодействует с брэнстедовскими кислотными центрами катализатора с формированием метилэтилоксониевого иона и его последующим переходом в метилэтиловый эфир в результате реакции элиминирования [88].

Что касается диэтилового эфира, то его образование, предположительно, происходит в результате дегидратации этанола (рисунок 5).

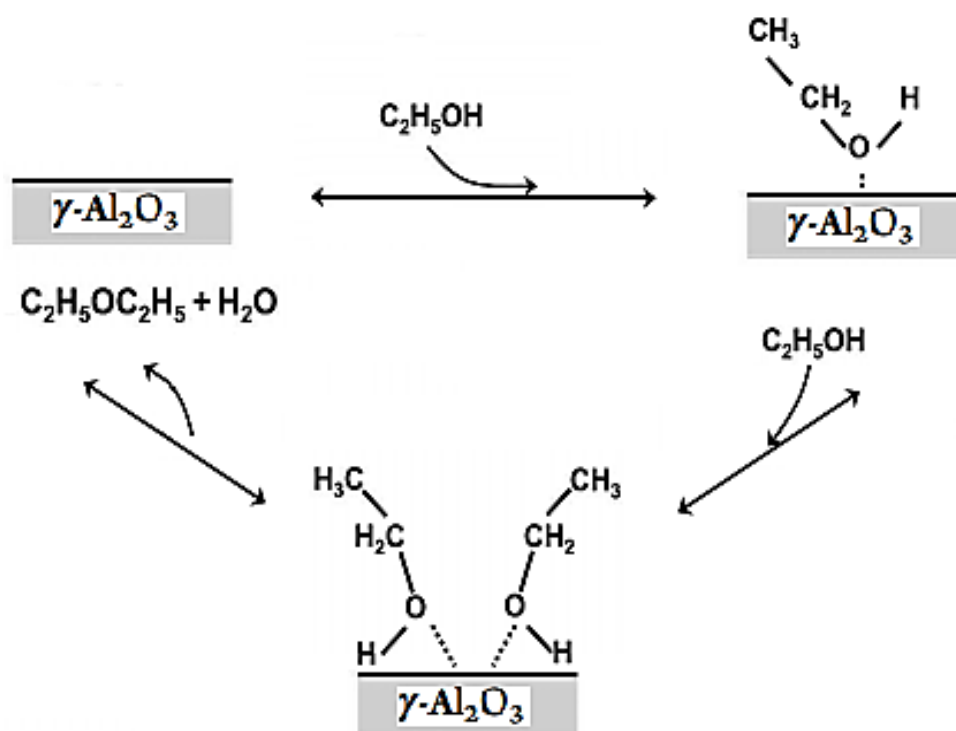


Рисунок 5 – Механизм образования диэтилового эфира в процессе дегидратации этанола [89]

Образование бимолекулярного механизма может быть связано как с рекомбинацией этокси групп на поверхности катализатора, так и с взаимодействием поверхностной этокси группы с молекулой этанола из газовой фазы [90–92].

Параллельно с реакцией межмолекулярной дегидратации могут протекать реакции, в результате которых образуются углеводороды (алканы, олефины, цикланы, арены), что приводит к закоксуыванию сорбента, в результате чего селективность образования ДМЭ снижается. Авторы работы [93] проводили изучение влияния состава катализатора на выход ДМЭ, для чего готовили ряд алюмосиликатных катализаторов путем модифицирования кремнеземом исходного коммерческого сорбента DME–SCAT (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние состава модифицированных кремнеземом катализаторов на выход ДМЭ [93]

Катализатор	Площадь поверхности, м ² /г	Размер пор, нм	Фаза	$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, %	ДМЭ, % масс.	СН ₄ , % масс.
DME–SCAT	250.2	10.18	Орторомбический бемит	30.7	63.2	2.5
DME–AlS1	252.4	6.75	Кубический оксид алюминия	23.3	58.6	0.033
DME–AlS2	286.7	6.48		22.1	64.7	0.013
DME–AlS3	333.8	6.75		20.2	71.3	–
DME–AlS4	363.5	5.32	Аморфная	19.1	73.4	–
DME–AlS5	383.2	5.63		17.2	75.6	–

Исследования показали, что при увеличении массовой доли модификатора SiO₂ и, соответственно, уменьшении содержания Al₂O₃ скорость образования ДМЭ и его выход повышаются, при этом наблюдается снижение содержания метана в продуктах конверсии метанола.

1.4.3 Превращение метанола в процессе его конверсии

С каждым годом растет производство метанола, это связано с его использованием в качестве сырья для получения разнообразных химических продуктов и материалов, включая такие основные химические вещества, как формальдегид, уксусная кислота, диметиловый эфир, метил-трет-бутиловый эфир, олефины, полимерные материалы краски, клеи и строительные материалы, а также другие продукты [94].

Переработка метанола в углеводороды позволяет получать не только олефины и низшие парафины, но и углеводороды с числом атомов углерода бóльшим, чем в исходном спирте. Так фирмами «UOP» и «Norsk Hydro» были разработаны процессы получения олефиновых углеводородов (МТО), фирмой

«Lurgi» – получение пропилена (МТР), фирмами «Mobil» и «Lurgi» – парафиновых и ароматических углеводородов (MTG) [95].

При проведении процессов по вышеуказанным технологиям, на первой стадии метанол при катализе (катализатор $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) дегидратируется в ДМЭ. На второй стадии происходит дальнейшая потеря воды с получением этилена и пропилена, которые, участвуя в последующих реакциях полимеризации и изомеризации, дают широкий спектр продуктов, состоящих из олефинов, парафинов и алкилароматических соединений. Состав и содержание продуктов зависит от условий проведения процесса и от типа используемого катализатора. Обычно, в качестве катализаторов используют цеолиты, выбором структуры и размером пор которых, в зависимости от целевого назначения процесса, можно регулировать его селективность [95].

1.4.3.1 Влияние типа катализатора на образование углеводородов из метанола

В результате каталитической конверсии метанола возможно образование углеводородов. Традиционными катализаторами таких процессов являются цеолиты [96–100]. В литературе представлены результаты исследований процессов образования углеводородов из метанола в присутствии цеолита Y , цеолита β , морденита, SAPO–11, AlPO₄–5, SAPO–5 и MeAPO–5, цеолитов EU–2 и SAPO–34 [101–104], цеолита H–ZSM–22 [105, 106], а также цеолитов ZSM–5 и его различных модификаций [107–108].

В [124] отмечается, что проведение процесса на катализаторе SAPO–34 при низких значениях парциального давления метанола (разбавление парами воды) позволяет увеличить селективность по олефинам и, главным образом, по пропилену. Конверсия метанола в углеводороды в присутствии стационарного слоя кремний-алюмофосфат SAPO–34 показала, что максимальная селективность по углеводородам C₂–C₄ (90 %) при 100 %-ной степени конверсии метанола достигала при 400°C при подаче в реактор метанола, содержащего 70 % паров

воды, и приведенной объемной скорости подачи сырья 5.5–7.7 г сырья/гКт × час [125]. При низких температурах степень конверсии метанола мала и с высокой селективностью образуются CO, CO₂, CH₄ [126]. С ростом температуры до определенного значения селективность процесса по олефинам увеличивается, но затем начинает постепенно снижаться вследствие дезактивации катализатора [127, 128].

Проведение процесса на пилотной установке UOP/Norsk Hydro в присутствии псевдооживленного слоя катализатора SAPO–34 позволяет получать углеводороды C₂–C₃ с селективностью 75–80 % и при отношении этилен:пропилен в продуктах 0.5–1.5 [118, 124]. В отличие от катализатора SAPO–34 на ZSM–5 при 370 °С и степени конверсии метанола 85 % основными продуктами являются пропилен, бутены и различные углеводороды C₅–C₁₀ [118]. Суммарная селективность по легким углеводородам C₂–C₃ составляет 39 %.

На длину углеродной цепи молекул образовавшихся углеводородов также влияет размер пор катализатора. При меньших размерах пор цеолита SAPO–34 образуются преимущественно легкие линейные олефины по сравнению с ZSM–5 (рисунок 6). Это связано с тем, что малый размер пор препятствует диффузии тяжелых или разветвленных углеводородов (рисунок 7) [124].

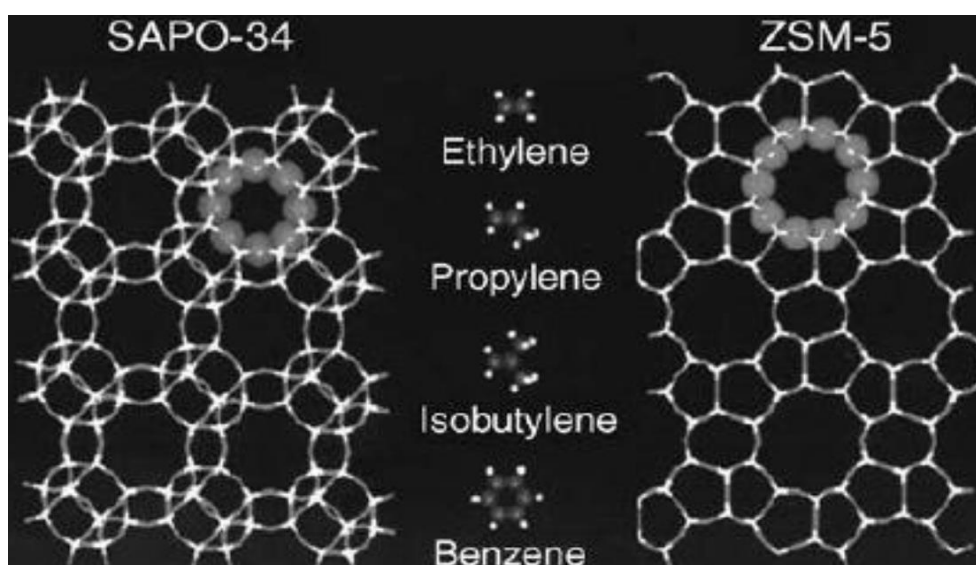


Рисунок 6 – Зависимость пор катализатора и образующихся веществ [124]

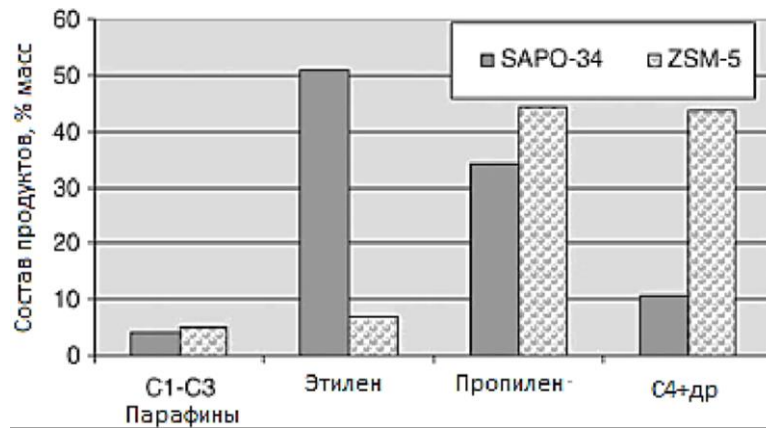


Рисунок 7 – Сравнительный состав продуктов конверсии на катализаторах с различным размером пор [124]

Конверсия метанола протекает на катализаторах различного состава – цеолитах типа SAPO-34, MCM-22 и MCM-36, EU-1, ZSM-5 и других, при этом существенным для выхода продукта и селективности на цеолитах является значение силикатного модуля в катализаторах [95]. Для наиболее эффективного катализатора – цеолита ZSM-5, на котором менее всего происходит отложение кокса значение силикатного модуля Si/Al, равного 220, является оптимальным по выходу продуктов и стабильности катализатора.

Экспериментальные данные показывают, что константа скорости реакции превращения метанола в углеводороды и ДМЭ также значительно зависит от силикатного модуля катализатора [129] (рисунок 8).

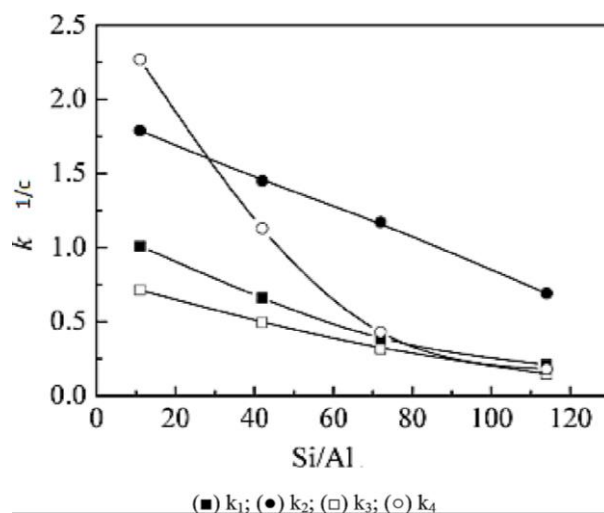


Рисунок 8 – Зависимость констант скоростей реакции конверсии метанола в углеводороды от значений силикатного модуля (Si/Al) [129]

Протекающие процессы описываются следующими уравнениями [129]

$$-\frac{d[MeOH/DME]}{d\tau} = k_{obs}[MeOH/DME] \quad (2)$$

где k_{obs} – константа скорости расходования метанола и ДМЭ,

$$\frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = k_1[MeOH/DME] - k_3[C_2H_4] \quad (3)$$

$$\frac{d[C_3H_6]}{d\tau} = k_2[MeOH/DME] - k_4[C_3H_6] \quad (4)$$

где k_i ($i = 1, 2, 3, 4$) – константа скорости i -стадии процесса,

$$\frac{[C_2H_4]}{[MeOH/DME]} = \frac{k_1/k_{obs} \left[1 - (1 - X_{MeOH/DME})^{k_3/k_{obs}-1} \right]}{\frac{k_3}{k_{obs}} - 1} \quad (5)$$

$$\frac{[C_3H_6]}{[MeOH/DME]} = \frac{k_2/k_{obs} \left[1 - (1 - X_{MeOH/DME})^{k_4/k_{obs}-1} \right]}{\frac{k_4}{k_{obs}} - 1} \quad (6)$$

где $X_{MeOH/DME}$ – степень конверсии равновесной смеси метанола и ДМЭ.

С ростом Si/Al снижается Бренстедовская кислотность, наблюдается уменьшение констант скоростей образования этилена и пропилена. Немаловажное влияние на каталитические свойства оказывает мезопористость катализатора, характеризующаяся наличием полостей и каналов с эквивалентным диаметром от 2 до 50 нм. Увеличение мезопористости катализатора приводит к увеличению скорости диффузии образующихся низших олефинов в порах катализатора (пропилена и бутилена) и, как следствие, увеличивает скорость их отвода от реакционных кислотных центров катализатора [129]. Результатом этого является снижение доли реакций последующего превращения низших олефинов в высшие углеводороды (высшие олефины, парафины, ароматические соединения), возможные схемы конверсии метанола представлены на рисунке 9.

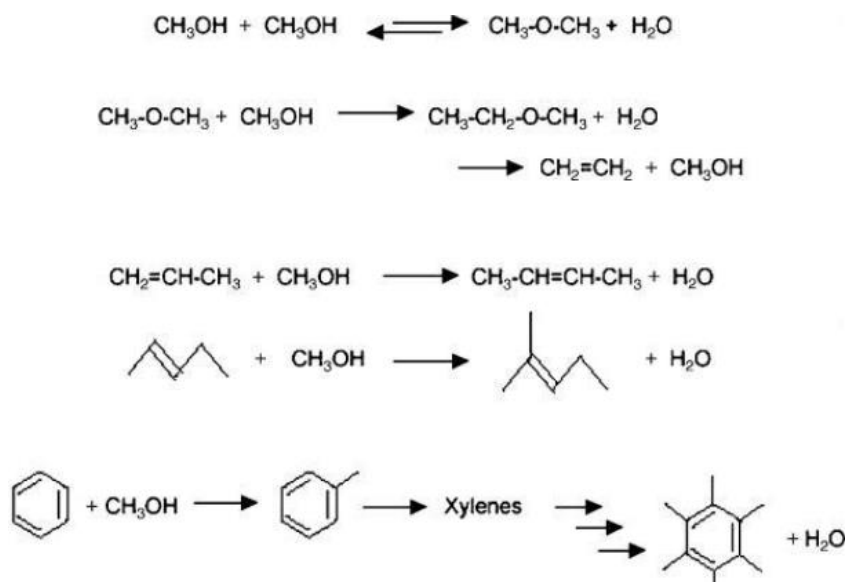


Рисунок 9 – Общая схема протекания конверсии метанола [130]

Рассматривая каталитическую активность в аспекте ее стабильности (TON), в частности при образовании углеводородов из метанола следует учитывать, что процесс может затухать по ряду причин: наличие примесей в исходном сырье, которые адсорбируются на активных центрах и дезактивируют их; протекание процессов коксования; отравление каталитическими ядами в результате необратимых химических реакций с гидроксилными группами на поверхности. В случае алюмосиликатного катализатора достаточно заблокировать каталитическим ядом 4 % поверхности, чтобы его активность в реакции крекинга углеводородов упала до нуля [131].

1.4.3.2 Влияние температуры, потока и давления в УПГТ на конверсию метанола

Соотношение пропилен/этилен в продуктах конверсии метанола возможно регулировать изменением условий процесса. При 350–400 °С образуется пропилен с выходом до 40 %, с повышением температуры до 450 °С выход пропилена снижается и возрастает выход этилена. При этом проведение процесса

при минимальной (300 °С) и максимальной (450 °С) температурах дезактивация катализатора происходит быстрее, чем при средних значениях [95].

В работе [132] показано, что реакция конверсии метанола протекает последовательно: при температурах до 300 °С метанол превращается в ДМЭ, выше 350 °С – степень конверсии метанола достигает 100 % с соотношением парафины : арены в диапазоне 1.5–2.3, зависящем от объемной скорости и температуры. Повышение температуры с 300 до 400 °С приводит к снижению содержания неароматических соединений C_{5+} и олефинов. Наименьшая дезактивация катализатора наблюдается при 400 °С, а в присутствии воды селективность по пропилену и этилену составляет около 100 %. Авторы [132] полагают, что это связано с более быстрой десорбцией олефинов в присутствии воды, конкурирующей за те же сорбционные центры катализатора, уменьшая, таким образом, скорость реакции превращения низших олефинов. Отмечается, что с ростом силикатного модуля катализаторы быстрее дезактивируются. Оптимальным с точки зрения селективности по легким олефинам и устойчивости к дезактивации является катализатор ZSM–8 с силикатным модулем Si/Al, равным 110 [95].

Исследование превращения метанола на катализаторе ZSM–48 показало [133], что при 450 °С и объемной скорости подачи метанола $1,5 \text{ ч}^{-1}$ степень конверсии составила 100 %, селективность по олефинам $C_2\text{--}C_4$ – 71 %, при соотношении пропилена к этилену в продуктах 9:1, селективность по ароматическим соединениям – 1.5 %. В [134] приведены результаты исследования конверсии метанола на катализаторах MCM–22 (Si/Al = 18) и MCM–36 (Si/Al = 54). При 450 °С и подаче смеси метанола с водой с мольным соотношением 1:4 использование цеолитов типа ZSM–5 (MFI) позволяет получать продукт с селективностью по пропилену, бутилену и C_{5+} углеводородам 51; 21.5 и 15.5 %, соответственно [95, 135]. При этом соотношение пропилена к этилену в продуктах реакции равно 12. При 450 °С и атмосферном давлении, с использованием в качестве исходного потока смеси метанол-азот с парциальным давлением метанола 20 кПа, селективность по олефинам $C_2\text{--}C_4$ составляет 69 %, в

том числе по пропилену 40 %. Степень конверсии метанола при этом оставалась на уровне 99 % после 100 часов работы [95, 136]. Выход ароматических соединений на цеолите ZSM-5 при использовании метанола (без разбавления парами воды) составляет 21 %, а при использовании катализатора, модифицированного ZnO и CuO, достигает 69 % [113].

Авторы [137] процесс превращения метанола осуществляли в стальном реакторе, наполненном катализатором Fe-Zn-Zr при атмосферном давлении, и температуре 280–360 °C. В реактор подавался азот, содержащий 8 % метанола. При повышении температуры с 280 до 300 °C степень превращения метанола увеличивалась с 89.0 до 92.6 %, но дальнейшее повышение температуры до 360 °C приводило к снижению степени конверсии метанола до 88.6 %. По мере протекания конверсии, происходит изменение состава первоначально образующихся углеводородов – низкомолекулярных (C₁–C₆) парафинов и олефинов, которые далее образуют ароматические соединения. Повышение температур от 270–300 °C до 350–400 °C ведет к снижению количества неароматических соединений C₅₊ и олефинов [95].

Влияние давления на конверсию метанола и выход продуктов реакции в присутствии цеолита ZSM-5B описывается в работе [138]. По результатам исследований сделан вывод о том, что с ростом давления, в основном, увеличивается скорость реакций превращения.

1.5 Механизмы химических реакций с участием метанола в присутствии алюмосиликатных катализаторов

В литературе [139] широко используется представление о кислотной природе действия алюмосиликатов, с привлечением понятий центров Бренстеда и Льюиса, но встречается и критическая оценка этих представлений. Эти представления уточняются с расширением области знаний о кристаллохимии твердых тел, с позиций теории катализа полиэдрам. Закономерности

исследования гетерогенных каталитических процессов основаны на учете процессов адсорбции и десорбции молекул реагентов на активных центрах твердых катализаторов. Процессы адсорбции разделяют на физическую, активированную и хемосорбцию. Физическая адсорбция определяет повышение концентрации молекул реагирующих веществ на поверхности твердых катализаторов, с закреплением их на активных центрах. Активные центры под действием электростатического поля переводят молекулы реагентов в состояние активированной адсорбции или хемосорбции [139].

В результате детального изучения превращений метанола на цеолитных катализаторах выдвинуты два механизма образования ДМЭ – ассоциативный и диссоциативный [140]. Адсорбция молекул спирта на поверхности катализатора посредством водородных связей с кислотными центрами Бренстеда [141] указывает на то, что взаимодействия происходят через ассоциативный путь (рисунок 10). Данное предположение подтверждается появлением сигналов гидроксильной группы интермедиатов адсорбции на спектрах диффузионного отражения. Большое количество этих групп на поверхности цеолитов приводит к возникновению промежуточных соединений с последующим их взаимодействием с молекулами метанола из газовой фазы и образованием ДМЭ.

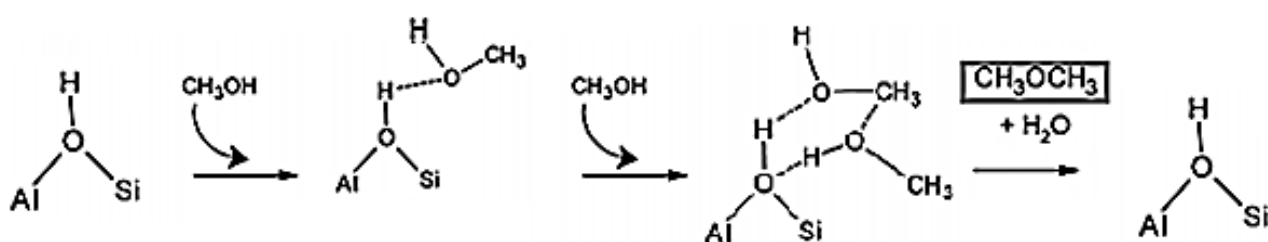


Рисунок 10 – Ассоциативный механизм образования диметилового эфира при конверсии метанола [141]

Другой подход предполагает, что адсорбированная молекула метанола сначала дегидратируется по пути с образованием поверхностной метоксигруппы, которая может взаимодействовать с такой же молекулой спирта из газовой фазы

(рисунок 11). Этот путь назван диссоциативным и подтверждается широкими пиками ОН–групп, а также СН–групп в спектрах диффузионного отражения.

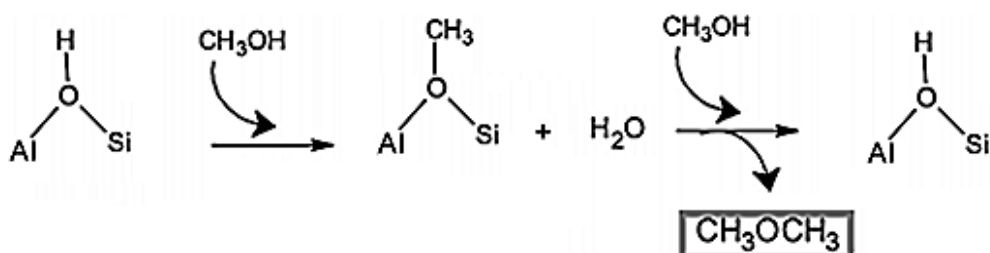


Рисунок 11 – Диссоциативный механизм образования диметилового эфира при конверсии метанола

В [142] на основании экспериментальных данных при 498–623 К и давлении 200 кПа на оксиде алюминия рассчитаны термодинамические параметры процесса дегидратации метанола системы «метанол – ДМЭ – вода»:

$$\ln K_p = \frac{2835.2}{T} + 1.68 \times \ln T - 2.39 \times 10^{-4} \times T - 0.21 \times 10^{-6} \times T^{-2} - 13.36 \quad (7)$$

где K_p – константа равновесия,

T – температура опыта, К.

Константа равновесия, связанная с моделью G. Vergic и J. Levec [143–140], нашла широкое применение для моделирования процессов конверсии метанола в проточных реакторах с неподвижным слоем.

$$\ln K_p = \frac{3138}{T} + 0.86 \lg T + 1.33 \times 10^{-3} \times T - 1.23 \times 10^{-5} \times T^2 + 3.5 \quad (8)$$

В [146] описана модель дегидратации метанола в ДМЭ с использованием термодинамических параметров чистых веществ и установлена взаимосвязь константы равновесия (K) с величиной конверсии метанола (X).

$$K = \frac{X^2}{4 \times (1 - X)^2} \quad (9)$$

Реакция дегидратации метанола в ДМЭ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является экзотермической, а температурный интервал 570–620 К можно назвать оптимальным, поскольку выход ДМЭ близок к 100 %.

1.5.1 Изучение механизма межмолекулярной дегидратации метанола методом высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии

Дегидратация метанола с образованием ДМЭ происходит на кислотных центрах поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, наличие которых подтверждено методом ИК-спектроскопии [147]. Метод высокотемпературной ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения позволил проанализировать состав поверхностных кислотных центров гидроксильных групп на цеолитных катализаторах в зависимости от температуры прокаливания и типа модифицирования цеолита. Постоянный поток паров метанола в аргоне создавался через образец декатионированного цеолита HZSM-5 при 30 °С, затем постепенно поднимая температуру, регистрировали спектры через каждые 20 °С до температуры 360 °С. Полученные при 30 °С интенсивные полосы 3620–3400 см^{-1} свидетельствуют о присутствии на поверхности цеолита сорбированного метанола, причем метанол на поверхности цеолита присутствует и в мономерной форме (полоса 3616 см^{-1}), и в виде ассоциатов в виде широкой расщепленной полосы в области (3500–3400 см^{-1}). Кроме полос адсорбированного метанола в спектре поверхности при 30 °С появляются новые полосы от формальдегида (1710 см^{-1}), метана (2500–2400 см^{-1}), CO_2 (2349 см^{-1}) и этанола (880–900 см^{-1}). Вместе с тем меняется характер спектра в области изолированных Al-OH связей цеолита (исчезает полоса 3720 см^{-1} и появляется полоса 3738 см^{-1}). Валентные колебания связей C-H при этом расщепляются и смещаются. С повышением температуры интенсивность полос формальдегида и метана снижается, а при температуре выше 260 °С уже полностью отсутствуют в спектре. Полосы этанола растут по интенсивности до 220 °С, а затем резко падают. Характерные для ДМЭ полосы 1180–1100 см^{-1}

возникают в спектре поверхности цеолита в токе паров метанола уже при 30°C, однако до 260 °C интенсивность этих полос в спектре незначительна. При температуре выше 260 °C интенсивность этих полос резко возрастает. Одновременно в спектре появляются и растут отнесенные к связям С–О в интермеднатах полосы 1340–1280 см⁻¹: оксониевых катионах и илидных частицах. Все полосы олефинов (этилена, пропилена, изобутилена) фиксируются в спектрах при 160 °C и выше. Такие изменения в спектрах явно указывают на то, что при низких температурах 30–260 °C на поверхности изученных образцов цеолита реализуется метан-формальдегидный механизм превращения метанола [147]. Взаимодействие метанола с изолированными связями Al–ОН (полоса 3720 см⁻¹) и формирование метокси-группы приводит к последующему образованию метана, формальдегида и этанола. После 260 °C формальдегид и этанол не фиксируются спектрально на поверхности катализатора, зато резко возрастает интенсивность полос ДМЭ и интермедиатов: оксониевых катионов и илидных частиц.

В присутствии катионов H₃O⁺ на поверхности цеолитов метанол превращается в ДМЭ уже при 30–50 °C, то есть гидроксониевые катионы в этих условиях выступают в качестве суперкислотных центров, при этом метан-формальдегидный механизм получения олефинов не реализуется [147].

Наличие в составе катализатора оксида алюминия при температуре выше 350 °C приводит к превращению катионов гидроксония в брэнстедовские кислотные центры (БКЦ) [147] (рисунок 12).

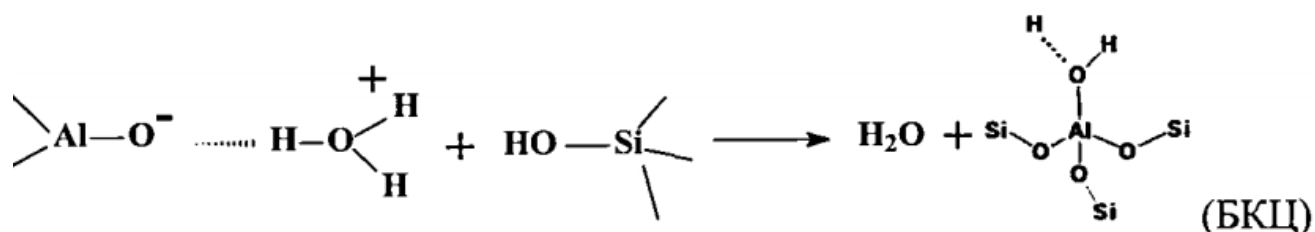


Рисунок 12 – Образование БКЦ при переходе H₃O⁺ катионов в БКЦ

Нагревание катализатора до более высоких температур приводит к смещению и резкому уменьшению интенсивности полос и валентных и деформационных колебаний катиона гидроксония, при этом сильно возрастает интенсивность от полосы БКЦ (3594 см^{-1}). Наиболее вероятно это происходит по причине того, что ионы гидроксония, в условиях высоких температур легко переходят в кислотные центры типа БКЦ (рисунок 13). Присутствие нескольких отнесенных к H_3O^+ широких полос ($3300\text{--}2990 \text{ см}^{-1}$) и их смещение в зависимости от температуры можно объяснить способностью таких катионов ассоциироваться с одной или двумя молекулами воды.

Известно, что на поверхности прокаленного оксида алюминия сохраняются изолированные Al–OH группы, которые проявляют основные свойства. Такие группы взаимодействуют с катионом гидроксония с образованием нового БКЦ (рисунок 14), что подтверждается тем, что в спектре HZSM интенсивность полосы от БКЦ (3594 см^{-1}) заметно возрастает.

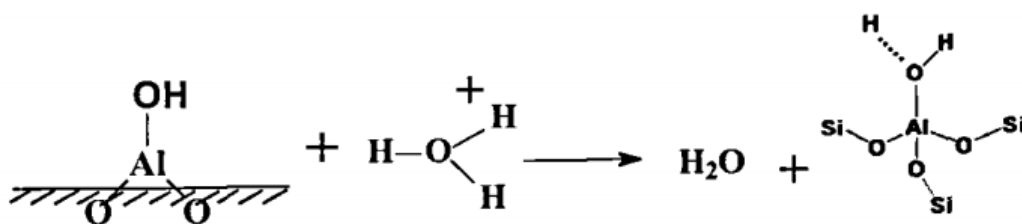
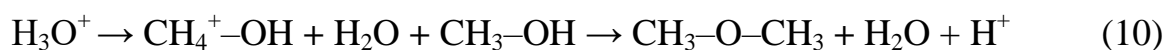


Рисунок 13 – Взаимодействие поверхностной Al–OH группы с катионом гидроксония с образованием БКЦ [147]

Данные для разных образцов алюмосиликатных катализаторов показывают, что при определенных условиях на их поверхности могут существовать гидроксониевые катионы, которые выступают как суперкислотные центры.

Высокое содержание ДМЭ на поверхности цеолитов (алюмосиликатов) указывает на то, что при низких температурах реализуется схема процесса (10):



По-видимому, при достаточной концентрации на поверхности цеолита суперкислотных центров подавляется образование формальдегида и превращение метанола идет как показано на схеме с образованием ДМЭ. При 260–320 °С концентрация катионов H_3O^+ снижается, и происходит образование олефинов по оксоний – илидному механизму.

Авторы [147] показали, что катионы H_3O^+ на поверхности цеолитных катализаторов выступают как суперкислотные центры, превращая метанол в ДМЭ и этанол уже при 30–50 °С, при этом метан – формальдегидный механизм получения олефинов не реализуется, а олефины образуются из этанола, образующегося при взаимодействии метанола с катионами гидроксония H_3O^+ .

В проведении вышеописанных исследований авторы [147] использовали аналог декатионированного цеолита типа ZSM–5 с мольным отношением (силикатным модулем) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равным 37.

1.5.2 ЯМР спектроскопическое исследование механизмов реакций с участием метанола в процессах метилирования аренов и образования ДМЭ

Авторы [148–155] описали процессы алкилирования метанолом и ДМЭ ароматических соединений на цеолитных катализаторах методом спектроскопии ЯМР *in situ*. В работах использовали образцы катализаторов, представленные в таблице 5. Состав цеолитных катализаторов авторы определяли атомно-абсорбционным методом. Структурные характеристики получали методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии (ИКС). Пористую структуру изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Кислотные и основные свойства катализаторов исследовали методами термопрограммированной десорбции аммиака и диоксида углерода, соответственно. Каталитическую активность модифицированных цеолитов определяли в проточном реакторе при атмосферном давлении, температуре 523–673 К и массовой скорости подачи сырья 1–2 г/г × ч. Исследование

механизма метилирования проводили методом ЯМР спектроскопии *in situ* в статических и проточных условиях.

Таблица 5 – Характеристика цеолитных катализаторов [140]

Образец	Состав элементарной ячейки цеолита	Объем пор, см ³ /г	Количество центров, ммоль/г		Метилирование анилина при 673 К		
			Кислотных	Основных	Конверсия анилина, %	Выход метиланилина, %	Выход толуидина, %
HY	H ₄₀ Na ₁₂ Al ₅₂ Si ₁₄₀ O ₃₈₄ ×200H ₂ O	0.370	1670	–	94	42	50
CsNaY	Cs ₃₃ Na ₁₉ Al ₅₂ Si ₁₄₀ O ₃₈₄ ×160H ₂ O	0.230	34	0	68	44	23
CsNaY/ CsOH	Cs ₃₃ Na ₁₉ Al ₅₂ Si ₁₄₀ O ₃₈₄ ×11CsOH×100H ₂ O	0.080	32	190	99	99	0

При проведении эксперимента в статических условиях воздушно-сухие образцы катализаторов помещали в ампулы ЯМР, вакуумировали до 10⁻⁵ Торр при 673 К и охлаждали до 298 К, а затем проводили адсорбцию реагентов. В экспериментах варьировалось заполнение поверхности реагентами от 1 до 50 молекул на элементарную ячейку (молекул/э.я.) цеолита. Ампулы ЯМР после адсорбции охлаждали до 77 К и оттаивали. Оттаявшие ампулы с катализатором и реагентами помещали в стандартный 7-мм ротор, используемый для регистрации спектров ЯМР с вращением под магическим углом (ВМУ). Методика проведения реакции включала нагревание ампулы до нужной температуры в течение фиксированного времени в печи, позволяющей быстро поднимать температуру. Спектры ЯМР регистрировали при температуре 298 К после быстрого охлаждения ампул с образцами. После записи спектра ампулу снова помещали в печь и продолжали эксперимент. Моделирующий реактор представлял собой стандартный ротор с аксиальным отверстием и стеклянной трубкой, расположенной точно вдоль оси вращения ротора. Слой катализатора имел форму полого цилиндра. Реагенты подавались по аксиальной трубке.

Скорость подачи реагентов варьировали от 0.5 до 4 г/г × ч. а мольное соотношение метанол/ароматическое соединение было 4:1–2:1. Регистрация спектров ЯМР проводилась непосредственно в ходе каталитической реакции. Спектры ЯМР ^{13}C получали на спектрометрах MSL–300 и MSL–400 Bruker как с подавлением спин-спинового взаимодействия ^{13}C – ^1H так и без него. Скорость вращения образцов под магическим углом составляла 3 кГц. В качестве меченых реагентов использовали ^{13}C – CH_3OH , ^{13}C – CH_3 – O – CH_3 .

Полученные экспериментальные данные позволили установить [148–155]:

- механизмы образования соединений и промежуточных продуктов, образующихся на поверхности цеолитов в ходе алкилирования ароматических углеводородов метанолом на кислотных и основных цеолитах;

- роль промежуточных соединений в целевых и побочных процессах;

- первичные и вторичные продукты алкилирования и последовательность их образования;

- побочные процессы, приводящие к дезактивации катализатора.

Результаты ЯМР исследований для метанола, адсорбированного на цеолите НУ, показывают, что первой стадией реакции является дегидратация метанола (рисунок 14).

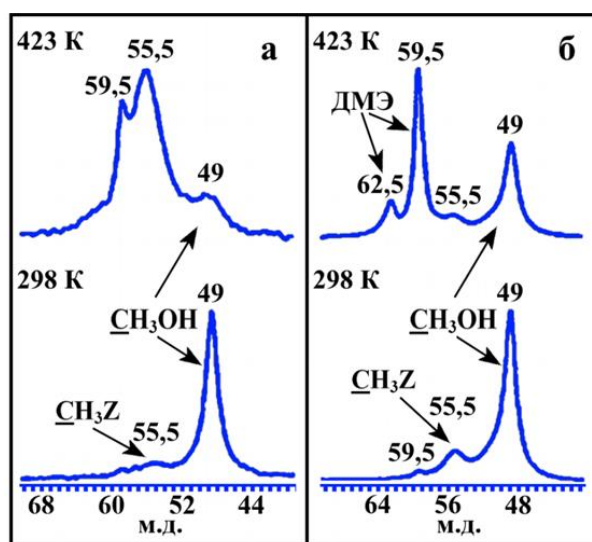


Рисунок 14 – Спектры ЯМР, полученные после адсорбции (298 К) и реакции в течение часа (423 К) в пробах с низкой (а) и высокой (б) концентрацией метанола [140]

Появление поверхностных метоксигрупп, образующихся в результате взаимодействия брэнстедовских кислотных центров с метанолом, и следов ДМЭ наблюдали уже при комнатной температуре в виде сигналов с химическими сдвигами $\delta = 56$ и 59.5 м.д., соответственно. В диапазоне $423\text{--}473$ К в случае малых заполнений адсорбента метанолом растёт содержание метоксигрупп ($\delta = 56$ м.д.), а в случае больших заполнений – содержание диметилового эфира, который наблюдается в виде двух адсорбционных комплексов с боковой и концевой ориентацией к поверхности катализатора. По всей видимости, на поверхности катализатора устанавливается равновесие между метанолом, метоксигруппами и диметиловым эфиром, которое смещается при малом содержании метанола в сторону метоксигрупп, а при увеличении концентрации – в сторону образования ДМЭ [140] (рисунок 15).

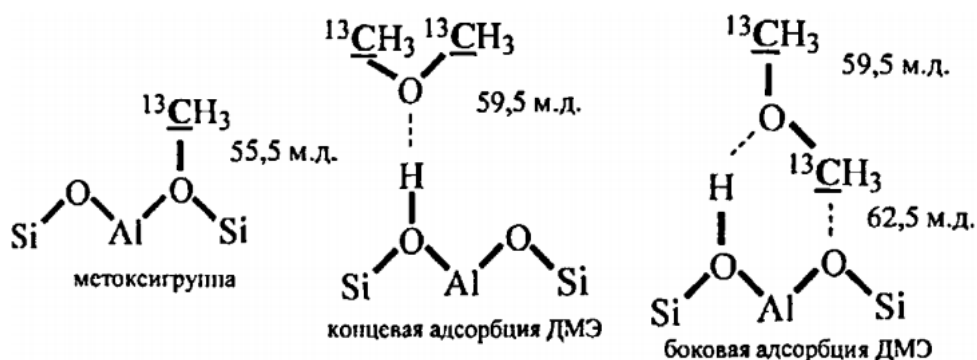


Рисунок 15 – Строение поверхностных соединений и адсорбционных комплексов, образующихся в ходе превращения метанола на цеолите [140]

С повышением температуры до 573 К происходит полное превращение всех наблюдаемых соединений в углеводороды.

Последовательность образования продуктов в реакциях алкилирования толуола, фенола и анилина метанолом на кислотном цеолите НУ авторами исследовались как в проточных, так и в статических условиях [140], причем в последнем случае количество адсорбированных реагентов и их соотношение варьировали в широком интервале. Результаты экспериментов, представленные

на рисунке 16 для реакции метилирования анилина, свидетельствуют в пользу того, что вид спектров ЯМР сильно зависит от условий проведения реакции.

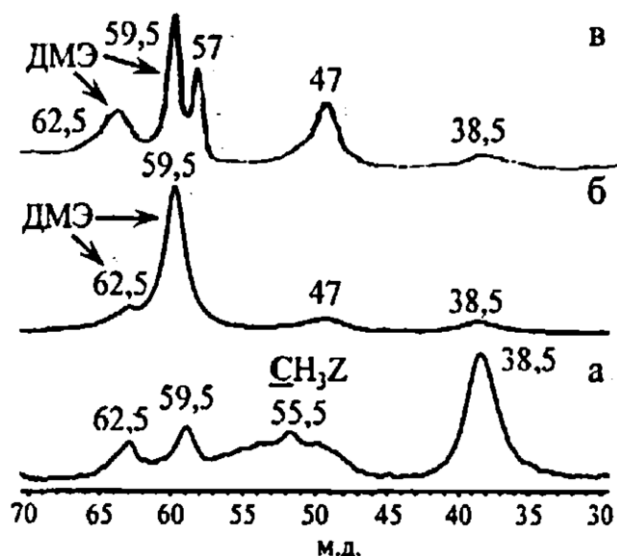


Рисунок 16 – Спектры ЯМР с мечеными атомами ^{13}C , полученные в процессе метилирования анилина при 473 К в течение часа в статических условиях после адсорбции ^{13}C – метанола и анилина (а, б), в проточных условиях при скорости подачи реагентов 2 г/г×ч, мольное соотношение ^{13}C -метанол/анилин 2:1 (в) [140]

При низких заполнениях поверхности катализатора реагентами и избытке анилина в реакционной смеси появлению сигналов от продуктов метилирования $\delta = 38.5$ м.д. предшествует образование метоксигрупп и незначительных количеств диметилового эфира, наблюдаемого в виде наблюдаемого в виде двух адсорбционных комплексов с боковой и концевой ориентацией к поверхности (рисунок 16).

При высоких заполнениях и избытке метанола продукты метилирования $\delta = 38.5$ м.д., 47 м.д., 57 м.д. появляются после практически полного превращения метанола в диметилвый эфир (рисунок 16в). При проведении реакции в проточных условиях наблюдаемая картина аналогична таковой в экспериментах с высокими заполнениями.

Анализ распределения продуктов реакции при разных температурах показал, что при высоких заполнениях и избытке метанола диметилвый эфир может являться промежуточным продуктом алкилирования ароматических

соединений. Этот вывод был подтвержден дополнительными экспериментами по алкилированию диметилowym эфиром. Напротив, в случае низких запылений основным алкилирующим агентом является метанол [140].

Таким образом, на кислотных цеолитах алкилирование анилина осуществляется по двум маршрутам: путем прямого взаимодействия метанола с ароматическим соединением и через промежуточное образование диметилowego эфира. Наблюдаемые метоксигруппы могут выступать в качестве промежуточных соединений в обоих случаях.

В отличие от анилина, основным направлением алкилирования толуола является метилирование ароматического кольца. В качестве первичных продуктов в ЯМР спектрах зарегистрированы орто и параксиллолы, характеризующиеся сигналами с $\delta = 19$ м.д. и 20 м.д., соответственно (рисунок 17). Повышение температуры приводило к изомеризации орто и параксиллолов в метаксиллолы и к дальнейшему алкилированию и диспропорционированию с образованием полиметилбензолов, характеризующихся сигналами с $\delta = 15$ –17 м.д. Такая последовательность образования продуктов реакции при метилировании аренов на цеолите НУ, оказалась общей для всех рассматриваемых веществ.

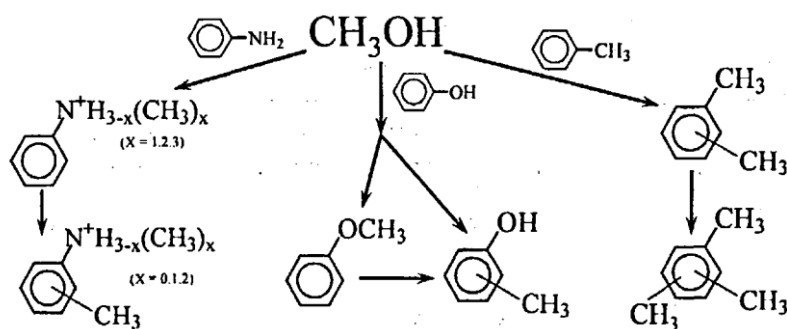


Рисунок 17 – Первичные и вторичные продукты метилирования анилина, фенола и толуола на кислотном цеолите [140]

В случае толуола, где метильная группа не проявляет ярко выраженных кислотно-основных свойств, электрофильный метилирующий агент взаимодействует с π -системой, образуя продукты замещения в ароматическом

кольце. В то же время, в случае анилина, в котором основность аминогруппы значительно выше, чем у бензольного кольца, метилирование протекает по функциональной группе. В случае фенола основность ароматической π -электронной системы сравнима с основностью гидроксильной группы, и поэтому наблюдается метилирование как в бензольного кольца, так и в функциональной группы. При повышенных температурах продукты алкилирования функциональной группы претерпевают изомеризацию с переносом метильной группы в ароматическое кольцо.

На основании данных ЯМР исследований [140, 154], а также с учетом известных представлений о природе активных центров кислотного цеолита, об адсорбции на них метанола и диметилового эфира, образовании и строении метокси-групп, теоретических представлений о механизме дегидратации метанола, предложены два параллельных механизма алкилирования ароматических соединений – стадийного и синхронного (рисунок 18).

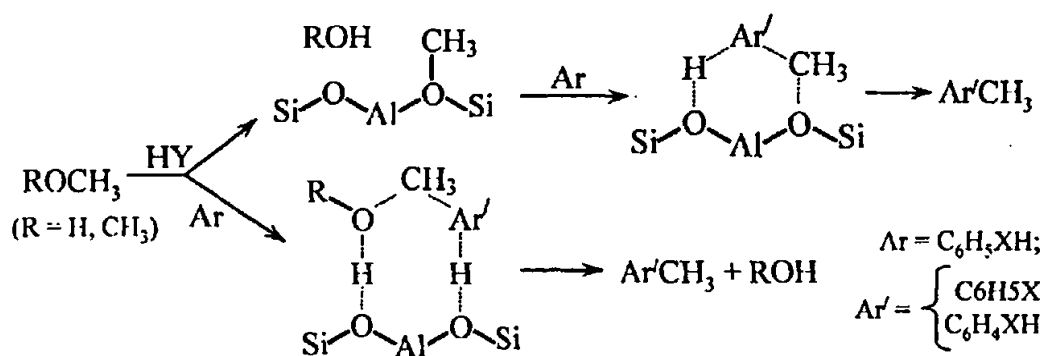


Рисунок 18 – Схема механизмов алкилирования аренов метанолом и ДМЭ на кислотных цеолитах [140]

Стадийный механизм включает взаимодействие метанола или диметилового эфира с брэнстедовским кислотным центром с образованием метоксигруппы, которая является интермедиатом в процессе алкилирования и реагирует с субстратом через шестичленное переходное состояние, давая продукты алкилирования. Синхронный механизм протекает в одну стадию путем прямого

взаимодействия метанола или диметилового эфира с субстратом через образование восьмичленного переходного состояния (рисунок 18).

Стадийный механизм протекает при низких температурах, малом заполнении поверхности катализатора и низкое соотношение метанол/субстрат. Во всех прочих случаях реализуется синхронный механизм.

1.6 Влияние структуры адсорбентов на протекание физико-химических процессов на их поверхности

Нарушение кристаллической структуры цеолита (аморфизация) приводит к потере специфических свойств цеолита, что свидетельствует о взаимосвязи свойств алюмосиликатов с особенностями расположения атомов в его кристаллической решетке. Стандартный силикагель разрушается при контакте с жидкой водой, но благодаря включению оксида алюминия в кристаллическую структуру эта дезинтеграция предотвращается. Алюмосиликаты (силикагели с высоким содержанием алюминия) имеют более высокую устойчивость к жидкой воде, но более низкую адсорбционную способность воды по сравнению со стандартным силикагелем [156].

Каталитические свойства переходных форм оксидов алюминия определяются рядом взаимосвязанных свойств, таких как кислотность поверхности, структура, степень гидроксирования поверхности, текстурные свойства, а именно, удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам [157].

На поверхности оксидов кремния и алюминия в присутствии паров воды концевые атомы оканчиваются (соединены) гидроксильными группами –ОН. На поверхности силикагеля силанольные группы Si–ОН практически не обладают свойствами ни основания, ни кислоты, при этом на оксиде алюминия группы Al–ОН могут быть центрами слабой кислотности, то есть выступать в роли Бренстедовской кислоты в присутствии сильных оснований. Аналогичные группы

в составе алюмосиликатов способны полностью или частично передавать протон, проявляя протоно-донорные свойства и выступать в роли Бренстедовских кислот.

Каталитическая активность алюмосиликатов объясняется тем, что при замещении кремния алюминием в узлах кристаллической решетки нарушается зарядовый баланс. Катионы металлов или протоны компенсируют избыточный отрицательный заряд каркаса. В первом случае образуются кислотные центры Льюиса, во втором – Бренстеда (Si–OH–Al). В зависимости от величины фактического заряда на катионе/протоне и кислороде цеолит будет проявлять кислотные или основные свойства, и его можно называть твердой кислотой или основанием. Подбирая соответствующую комбинацию химического состава решетки, типа катиона и топологии каркаса, можно в широких пределах менять химические свойства цеолита [158].

При конверсии метанола на чистом оксиде алюминия протекает реакция с образованием диметилового эфира и воды, а также имеет место постепенное зауглероживание поверхности [159, 160]. Также происходит снижение удельной производительности оксида алюминия по ДМЭ при температурах выше 250 °С обусловленное приближением состава реакционной смеси к равновесному [161].

1.7 Утилизация образующегося при работе УПГТ жидкого отхода на стационарной установке термического обезвреживания

В результате работы УПГТ образуется жидкий отход, представляющий собой водный раствор метанола с примесями углеводородов. Для его утилизации предусмотрена стационарная установка термического обезвреживания (СУТО). Она представляет собой серийно выпускаемый комплекс для термического обезвреживания жидких отходов в блочно-модульном исполнении производительностью 1000 кг/ч типа КТО–1000.БМ.КСЖ (2 шт.), изготавливаемого ЗАО «Безопасные технологии». Комплексы выполнены по ТУ 4853-001-52185836-2005. СУТО предназначена для экологически безопасного

высокотемпературного обезвреживания и сжигания технологической воды установки подготовки газа к транспорту (УПГТ–2) компрессорной станции КС «Краснодарская».

Работа СУТО, характеризуется следующими параметрами [162]:

- расход жидких отходов с КС «Краснодарская» может варьироваться от 0.1 до 1.0 м³/ч;
- концентрация метанола в жидких отходах может варьироваться от 1 до 73 % масс.;
- давление на входе СУТО не более 0.5 МПа абс.;
- температура от плюс 20 до плюс 40 °С;
- плотность от 860 до 997 кг/м³.

Каждый комплекс, входящий в состав СУТО, представляет собой совокупность оборудования, обеспечивающую подачу отходов, их термическое обезвреживание, очистку и удаление дымовых газов. Управление технологическим процессом осуществляется с ПУО СУТО, который обеспечивает сжигание до 2000 кг/ч отходов. Инсинераторы работают под разрежением для предотвращения загазованности помещения и безопасности обслуживающего персонала.

СУТО оснащена контрольно-измерительными приборами (КИП) и автоматизированной системой управления технологическим процессом (АСУ ТП), которые позволяют контролировать технологические параметры и управлять технологическим процессом автоматически или в ручном режиме с пульта управления оператора (ПУО) [162].

Стоки от емкостей предприятия поступают в емкость, откуда насосами подаются на обезвреживание в количестве 250–1000 кг/ч. Обезвреживание жидких отходов происходит в инсинераторах. Производительность по стокам одного инсинератора – до 1000 кг/ч. Стоки в инсинераторы подаются через форсунки в распыленном виде. Воздух для распыления стоков подается на форсунки дутьевыми вентиляторами.

Для очистки дымовых газов от диоксинов, предусмотрено их дожигание при 1000–1200 °С. Для снижения содержания окислов азота в дымовых газах, в инсинераторы предусмотрена подача раствора карбамида через форсунки. Очистка дымовых газов обеспечивает соответствие нормативным количества вредных выбросов. Содержание вредных веществ в отходящих газах соответствует ТУ 4853-001-52185836.

Существующим проектом предусмотрена утилизация избыточного тепла отходящих после инсинераторов дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу. Блоки утилизации тепла состоят из двух последовательно установленных кожухотрубных теплообменников газ/вода. В теплообменниках дымовые газы охлаждаются с 1200 до 200–275 °С, после чего они поступают в дымосос, а разогретая вода направляется в блок рассеивания тепла.

Для каждой технологической линии СУТО предусмотрена дымовая труба высотой 17 м и диаметром 700 мм [162].

1.8 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

Для организации надежной магистральной транспортировки природного газа требуется его подготовка для приведения в соответствие с требуемыми показателями качества. Для этого из ПГ извлекаются различные примеси: пары воды и жидких углеводородов, сероводород, меркаптаны и другие компоненты для обеспечения соответствия физико-химических показателей газа нормативной документации.

К наиболее распространенным способам подготовки газа относятся: абсорбция, адсорбция, низкотемпературная сепарация и низкотемпературная конденсация. В результате подготовки обеспечивается соответствие нормативным показателям качества газа, таким, как: температура точки росы по воде и углеводородам, содержание механических примесей и сераорганических соединений.

При подготовке ПГ к транспортировке по морским участкам трубопроводов применяются более высокие требования, чем по наземным участкам. Это связано с более дорогостоящим техническим обслуживанием трубопровода, пролегающего по дну моря, в случае образования в нем сконденсированной жидкости, а также с более высокими требованиями к качеству газа контрагентов, которым поставляется газ по морским участкам (Турция, страны Евросоюза). Для обеспечения повышенных требований качества ПГ на таких участках газопроводов применяется адсорбционная подготовка газа к транспорту.

УПГТ адсорбционного типа из природного газа вместе с парами воды и ЖУВ извлекает метанол, который используется в качестве ингибитора гидратообразования при добыче газа. Применение метанола в газовой промышленности России регламентировано и нормировано, в частности, внутренними стандартами ПАО «Газпром».

Вместе с тем метанол является веществом, оказывающим негативное воздействие как на человека, так и на окружающую среду. Метиловый спирт имеет параметры ПДК в воздухе рабочей зоны 5 мг/м, а попадание 25–100 мл в желудок ведет к летальному исходу. Метиловый спирт входит в Федеральный регистр потенциально опасных химических и биологических веществ (регистрационный номер ВТ-000037), кроме смертельной опасности для человека, подтверждено канцерогенное влияние на животных и опасность при попадании в воду для живых организмов. При этом при подготовке газа к транспортировке на УПГТ не характерно выделение метанола как отхода в чистом виде, обычно это водо-метанольный раствор, содержащий углеводородные соединения.

Адсорбенты, используемые для осушки природного газа как импортного, так и отечественного производства, могут играть роль эффективного катализатора, благодаря содержанию оксида алюминия 3–4 % масс. Анализ литературных данных и технических документов показывает, что в процессе адсорбционной очистки природного газа, используемого для получения низких точек росы по воде и углеводородам, а также при регенерации силикагелевых адсорбентов возникают все необходимые условия для протекания каталитической

реакции дегидратации метанола с образованием диметилового эфира. В этих условиях каталитическую активность адсорбентам придает оксид алюминия, содержащийся в их составе. Также к благоприятным условиям можно отнести наличие реагирующих веществ (метанол), высокую температуру (280–290 °С) и давление (6.2 МПа).

Согласно данным литературного обзора, конверсия метанола в диметиловый эфир в диапазоне 280–300 °С значительна, достигает от 88.95 до 92.62 % на цеолитных катализаторах со значением силикатного модуля (Si/Al) 10–115. Данный диапазон включает аналогичные значения, характерные для используемых в УПГТ адсорбентов. Кроме того, каталитической активностью в процессе конверсии метанола в ДМЭ обладают как цеолиты, так и аморфные алюмосиликаты, при этом указывается, что активность цеолитов выше, чем аморфных соединений. Чистый диоксид кремния без оксида алюминия не имеет выраженных каталитических свойств, поскольку силанольные группы Si–ОН практически не обладают свойствами ни основания, ни кислоты, в отличие от групп Al–ОН, способных полностью или частично передавать протон, проявляя протоно-донорные свойства и выступать в роли Бренстедовских кислот [158].

Изучение механизма образования ДМЭ и условий, влияющих на конверсию, открывают ряд возможностей по управлению составом водно-метанольного отхода (концентрации метанола), подлежащего утилизации, и, соответственно, управление экологическими рисками и снижения рисков для человека в процессе образования, транспортирования и утилизации отхода. Изученные механизмы реакций с участием метанола, открывают возможности варьирования технологического процесса, использования силикагелей как эффективных катализаторов процессов, необходимости рассмотрения в материальных балансах диметилового эфира – соединения, отсутствующего в исходных составах, обращающихся в технологическом процессе веществ.

С учетом анализа литературных данных по подготовке газа к транспорту, каталитическим свойствам адсорбентов, использованию метанола и особенностям его оборота сформирована цель диссертационного исследования – исследование

термокаталитической реакции конверсии метанола в процессе регенерации силикагелевых адсорбентов, используемых на установках подготовки газа к транспорту, для определения условий, влияющих на содержание метанола и снижения его концентрации в жидком отходе.

Для реализации поставленной цели в диссертационном исследовании решались следующие задачи:

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

2 Экспериментальная часть

2.1 Средства измерения, вспомогательные материалы, реактивы

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

- аппаратно-программный комплекс на базе хроматографа «Хроматэк–Кристалл 5000.2» с одним пламенно-ионизационным детектором и двумя детекторами по теплопроводности;
- газовый хроматограф «Кристалл–2000 М» с пламенно-ионизационным детектором;
- газовый хроматограф «Кристаллюкс–4000М» с пламенно-фотометрическим детектором;
- газовый хроматограф SHIMADZU GC–2010 с масс-селективным детектором GCMS–QP 2010 Plus;
- рентгенофлуоресцентный спектрометр SHIMADZU EDX–800HS;
- рентгеновский дифрактометр SHIMADZU XRD–7000;
- весы аналитические «Adventurer», ГОСТ 16474–74;
- сушильный шкаф LF–60/350–GG1;
- экстрактор Сокслета объемом 100 см³;
- холодильник ХШ–1–200–29/32 ТС, ГОСТ 25336;
- баня водяная лабораторная, ТУ 64–1.2850–80;
- электроплитка бытовая, ГОСТ 14919–83;
- колбы мерные 1–5–2, 1–100–2, ГОСТ 1770–74;
- пипетки стеклянные градуированные объемом 1, 2, 5 мл, ГОСТ 29227–91;
- стаканы В–1–50, ГОСТ 25336;
- цилиндры 1–100–1, ГОСТ 1770;
- поглотитель Рихтера скоростной, ГОСТ 25336–82;
- ступка с пестиком яшмовые;
- ротаметр РМА–0.0063 ЖУЗ;

- шприц вместимостью 10 мкл;
- шприц SGE–Chromatec–05–1 мл (газоплотный, фиксированная игла), ТУ 4321–011–12908609–08;

В качестве вспомогательных и расходных материалов использовались:

- азот сжатый, ГОСТ 9293–74;
- аргон газообразный, осч, ГОСТ 10157–2016;
- гелий газообразный сжатый высокой чистоты, ТУ 20.11.11–001–37924839–2019;
- спирт метиловый, чда, ГОСТ 6995–77;
- ацетон, осч, ГОСТ 2603–79;
- хлороформ, осч, ГОСТ 20015–88;
- н-гексан с содержанием основного вещества не менее 96.0 %;
- углерод четыреххлористый, осч, ГОСТ 20288–74;
- вода дистиллированная, ГОСТ 58144–2018.

2.2 Объекты исследования

Объектами исследования были:

- газ природный, подаваемый на УПГТ для подготовки к транспортировке по морским участкам газопроводов. Качество газа определяли по СТО Газпром 089–2010 [2];

- газ природный подготовленный для транспортировки по морским участкам газопроводов, качество которого определяли согласно требованиям международных контрактов на поставку газа. В процессе подготовки газа на УПГТ адсорбционного типа происходит более эффективное удаление паров воды, жидких углеводородов, сероводорода и меркаптанов. Удаление паров воды и ЖУВ требуется для снижения температуры точки росы по воде ($TTR_{\text{воды}}$) и углеводородам ($TTR_{\text{УВ}}$) до контрактных показателей;

- конденсат газовый стабильный (КГС). Качество КГС определяли по [163]. КГС образуется на УПГТ при удалении паров ЖУВ из ГГП, их конденсации в

аппарате воздушного охлаждения и последующей стабилизации при 70–90 °С при атмосферном давлении;

– жидкий отход – водо-метанольная смесь (подтоварная вода, технологическая вода), образующийся в результате адсорбционной экстракции паров воды и метанола из природного газа в процессе подготовки к транспортировке на УПГТ. Качество не нормируется, подлежит утилизации на СУТО. Перед утилизацией требуется измерение плотности (от 860 до 997 кг/м³);

– адсорбент силикагелевый микропористый АСМ Салаватского катализаторного завода. Используется в качестве основного слоя в адсорберах УПГТ, качество определяется в соответствии с требованиями СТО 61182334–004–2011 [164];

– адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ–ВС Салаватского катализаторного завода. Используется в качестве защитного слоя от воздействия капельной влаги на основной слой адсорбента в адсорберах УПГТ, качество определяется в соответствии требованиями ТУ 20.13.24–047–61182334–2016 [165];

– адсорбент силикагелевый BASF KC–Trockenperlen H (BASF Catalysts Germany GmbH BASF, Германия). Свойства адсорбента приведены в его сертификате качества в приложении «А»;

– адсорбент силикагелевый водостойкий BASF KC–Trockenperlen WS (BASF Catalysts Germany GmbH BASF, Германия). Свойства адсорбента приведены в его сертификате качества в приложении «Б»;

– адсорбент-осушитель природного газа на основе оксида алюминия НИАП–АОС Верхневолжского катализаторного завода «РеалСорб» по ТУ 2163–007–839450154–2009 [166].

2.3 Отбор проб

Отбор проб природного газа выполняли в соответствии с ГОСТ 31370–2008 [167]. Отбор проб газового конденсата стабильного осуществляли по ГОСТ 2517–2012 [168].

Для нивелирования влияния различий компонентного состава газа и условий конденсации компонентов в аппарате воздушного охлаждения на результаты выполняли следующие условия:

– отбор проб проводили одновременно с двух установок, на которые подавался один и тот же природный газ для обеспечения одинакового компонентного состава;

– давление и температура в аппарате воздушного охлаждения на УПГТ и УПГТ–2 зависят от входного давления газа и температуры окружающего воздуха (на 7–8 °С выше) и, поскольку подготовка газа и отбор проб осуществляли в одно и то же время, на двух установках условия были одинаковыми.

При соблюдении вышеперечисленных условий отбора пробы различные содержания метанола в неуглеводородной фазе жидкости (технологической воде) не связаны с различными условиями конденсации в аппарате воздушного охлаждения.

2.4 Хроматографические методы анализа исследуемых объектов

Метод газовой хроматографии использовали для анализов жидких и газообразных объектов исследования, при этом применяли различные типы хроматографических колонок, сорбенты и детекторы в различных условиях.

2.4.1 Условия анализа исследуемых объектов методом ГХ–МСД

Для идентификации компонентов в газовом конденсате использовали метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ–МСД). При этом применяли хромато-масс-спектрометр «Shimadzu GC–2010» с детектором «GCMS–QP2010 Plus». Расшифровку спектров осуществляли по электронным библиотекам «NIST–17», интегрированным в программно-аппаратный комплекс.

Газохроматографический анализ газового конденсата проводили с использованием: кварцевой капиллярной колонки Quadrex 5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); газа-носителя – гелия с расходом 0.65 мл/мин; объема анализируемой пробы 1.0 мкл; деления потока газа-носителя 1:50; детектирования по полному ионному току (в диапазоне 29–100 а.е.м. в течение 4.70 мин, 44–300 а.е.м., начиная с 4.75 мин до конца хроматограммы); температуры ионного источника 250 °С; температуры интерфейса 280 °С; температуры испарителя 270 °С; температурной программы анализа – 35 °С в течение 1 мин, повышение температуры 5 °С/мин до 100 °С, далее 10 °С/мин до 285 °С, время анализа 45 мин.

2.4.2 Условия анализа исследуемых объектов методом ГХ–ПИД и ГХ–ДТП

Анализ природного газа (за исключением сераорганических соединений) на входе и выходе УПГТ выполняли по [3]. Применяли аппаратно-программный комплекс на базе хроматографа «Хроматэк–Кристалл 5000.2» с одним пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и двумя детекторами по теплопроводности (ДТП). Условия газохроматографического разделения: кварцевая капиллярная колонка НР–1 (50 м × 0.32 мм × 0.25 мкм), насадочная колонка длиной 3.0 м, диаметром 3 мм, адсорбент NaX 80/100 меш; насадочная колонка длиной 2.0 м, диаметром 2 мм, адсорбент HayeSep–R 80/100 меш; газ-носитель – аргон ОСЧ, расход через насадочные колонки 15.0 мл/мин, для капиллярной колонки – 0.65 мл/мин, деление потока газа-носителя при вводе пробы 1:20, объем пробы 1.0 мл, температура детекторов 250 °С, температура крана-дозатора 80 °С, температурная программа анализа: 50 °С в течение 7 мин, повышение температуры 10 °С/мин до 230 °С, время анализа 35 мин.

Для градуировки детектора использовали государственный стандартный образец имитатор природного газа ИПГ–15.

Относительное количественное определение компонентов в газовом конденсате выполняли методом газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора на хроматографе «Кристаллюкс–4000М». При этом для упрощения идентификации пиков использовали хроматографическую колонку, газ-носитель и температурный режим анализа аналогичные применяемым при анализе методом ГХ–МСД (п. 2.4.1).

Расчет относительного количественного содержания органических компонентов проводили методом внутренней нормализации с учетом относительных коэффициентов чувствительности веществ для пламенно-ионизационного детектора с учетом литературных данных [179, 180].

Анализы проб диметилового эфира и метанола в технологической воде (подтоварной воде, метанольной воде) проводили на газовом хроматографе «Кристаллюкс–4000М». Условия хроматографирования: кварцевая капиллярная колонка ZB–5 (50 м × 0.32 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – аргон ОСЧ, скорость газа-носителя 20 см/с, объем пробы 1.0 мкл, температура испарителя 200 °С, детектор пламенно-ионизационный (ПВД), температура детектора 250 °С, поток водорода 25 мл/мин, поток воздуха 250 мл/мин, температурная программа анализа: 90 °С в течение 5 мин, повышение температуры 10 °С/мин до 250 °С, время анализа 20 мин.

Для градуировки детектора по метанолу использовался государственный стандартный образец с аттестованным значением метанола 1.0 мг/мл. Построение градуировочного графика для расчета концентрации метанола выполняли по методике [181].

Концентрацию диметилового эфира рассчитывали согласно рекомендациям, изложенных в [163]

$$C_i = S_i \times C_{ст} \times n_{ст}/S_{ст}/n_i \quad (11)$$

где C_i и $C_{ст}$ – концентрации искомого компонента и стандарта, молярн. %;

S_i и $S_{ст}$ – площади пиков искомого компонента и стандарта, усл. ед.;

n_i и $n_{ст}$ – количество атомов углерода в молекуле искомого вещества и стандарта.

2.4.3 Условия ГХ–ПФД анализа исследуемых объектов

Определение серосодержащих компонентов в ПГ проводили по ГОСТ Р 53367–2009 [172]. Для градуировки детектора использовали два ГСО ПГС с концентрацией компонентов 4 мг/м³ и 16 мг/м³ в соответствии с требованиями п. 9.5.2.

Газохроматографический анализ проводили на хроматографе «Кристаллюкс–4000М» с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД). Условия хроматографирования: кварцевая капиллярная колонка DB–5 (60 м × 0.53 мм × 1.5 мкм), газ-носитель – аргон ОСЧ, скорость газа-носителя в колонке 22 см/с, объем пробы 1.0 мл, деление потока газа-носителя при вводе пробы 1:2, температура ДТП 230 °С, расход водорода 140 мл/мин, расход воздуха 50 мл/мин, температурная программа анализа: 35 °С в течение 7 мин, повышение температуры 15 °С/мин до 230 °С, время анализа 20 мин.

Определение сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в КГС проводили по ГОСТ Р 50802–95 [173].

Для градуировки детектора использовали ПГС с концентрацией компонентов 16 мг/м³. Газохроматографический анализ проводили на хроматографе «Кристаллюкс–4000М» с пламенно-фотометрическим детектором. Условия хроматографирования: кварцевая капиллярная колонка DB–5 (60 м × 0.53 мм × 1.5 мкм), газ-носитель – аргон ОСЧ, скорость газа-носителя в колонке 22 см/с, объем пробы 1.0 мкл, деление потока газа-носителя при вводе пробы 1:10, температура испарителя 70 °С, температура детектора 230 °С, расход водорода 140 мл/мин, расход воздуха 50 мл/мин, температурная программа анализа: 35 °С в течение 10 мин, после выхода этилмеркаптана повышение температуры 15 °С/мин до 100 °С, время анализа 30 мин.

2.5 Условия рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов адсорбентов

Концентрацию оксида алюминия в образцах адсорбентов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. С этой целью формировали таблетки, для которых измельченный (до 45 мкм) образец перед прессованием смешивали с борной кислотой (АО «ЛенРеактив») в соотношении 1:1. Анализ таблеток проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu). Исследование фазового состава адсорбентов проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) на медной рентгеновской трубке ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$) с $K\alpha$ -излучением. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match, которые интегрированы в программно-аппаратный комплекс прибора.

Синхронный термический анализ адсорбентов проводили методами термического анализа на приборе STA-409 PC LUXX (Netzsch).

Навеску образца массой 15 мг помещали в платиновые тигли, линейный нагрев образцов осуществляли в атмосферах воздуха и аргона в интервале температур 30–1100 °C со скоростью 10 °/мин.

2.6 Изучение условий дегидратации метанола на силикагелевых адсорбентах

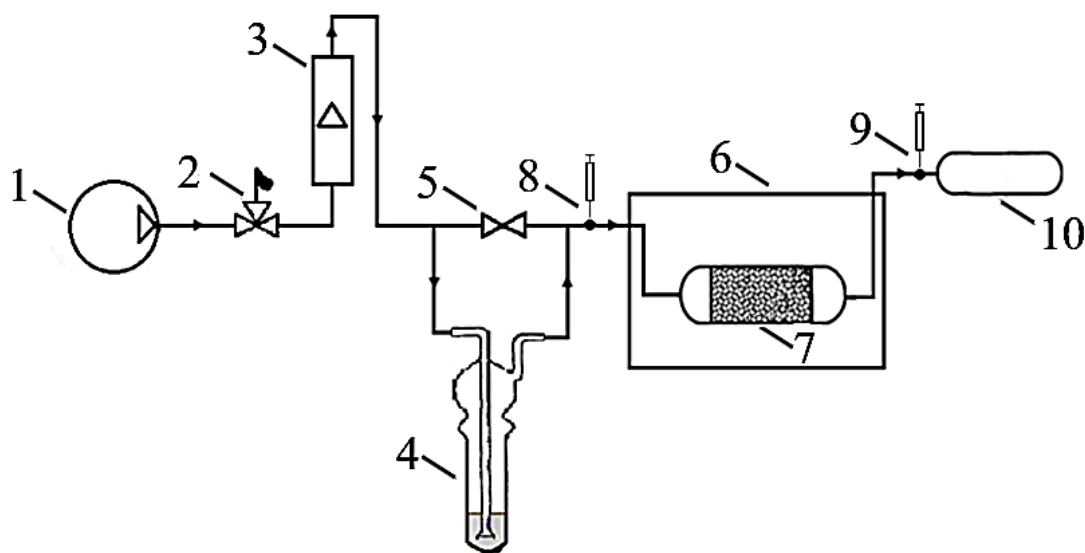
Для изучения термокаталитических процессов дегидратации метанола на силикагелевых адсорбентах была собрана экспериментальная лабораторная установка (рисунок 19) [174], которая применялась для:

- установления (подтверждения) присутствия каталитических свойств промышленных адсорбентов, используемых на УПГТ;
- исследования влияния природы адсорбентов, температуры и скорости потока газовой смеси на процесс конверсии метанола в ДМЭ;
- создания тестовых условий для сравнительного испытания каталитических свойств адсорбентов, применяемых на УПГТ, для

прогнозирования степени их эффективности в процессе конверсии метанола в ДМЭ.

2.6.1 Схема лабораторной установки

Адсорбенты перед загрузкой в реактор лабораторной экспериментальной установки (рисунок 19) предварительно высушивали в течение 3 часов при 150 °С до постоянной массы [175]. Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: в потоке азота (1) пары метанола из ёмкости (4) с определенной скоростью подавали в реактор (7), разогретый до заданной температуры. Реакционной зоной являлся слой исследуемого катализатора, где протекала конверсия метанола. Для аналитического контроля процесса превращения метанола отбирали пробы газовой среды до и после реактора (8, 9). Остатки метанола улавливали в поглотительном сосуде (10).



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

Рисунок 19 – Схема лабораторной экспериментальной установки для изучения термokatалитических процессов конверсии метанола в диметилловый эфир

2.6.2 Определение метанола и компонентов в исходной смеси и продуктах реакции

Установление компонентного состава отобранных до и после реактора газообразных проб осуществляли на газовом хроматографе Кристалл–2000М» с пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой с привитой фазой FFAP (50 м × 0.32 мм × 0.5 мкм) (рисунок 19). Условия хроматографического разделения: температура колонки 70 °С, температура детектора 230 °С, температура испарителя 200 °С, скорость газа-носителя (азота) 20 см/с, расход водорода 25 мл/мин, расход воздуха 250 мл/мин.

По результатам хроматографического анализа рассчитывали конверсию метанола (K) как отношение разности масс метанола, поступившего в реактор m_1 , и на выходе из реактора m_2 к исходной массе метанола m_1 . Выход диметилового эфира (B) определяли, как отношение массы диметилового эфира, полученного в эксперименте $m_{\text{пр}}$, к его массе по стехиометрическим расчетам $m_{\text{теор}}$.

Идентификацию и определение продуктов конверсии 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 °С в течение 1 мин, подъем температуры со скоростью 3 °/мин до 100 °С, изотерма 9 мин. Температура ионного источника 250 °С, температура испарителя 280 °С. Объем вводимой пробы 2 мкл.

Идентификацию компонентов осуществляли сравнением масс-спектра определяемого соединения с библиотечным масс-спектром из компьютерных баз данных NIST–17.

3 Результаты и обсуждения

Особенность работы КС «Краснодарской» состоит в том, что в ее состав входят две УПГТ адсорбционного типа, на которых осуществляется подготовка одного и того же сырьевого газа на одинаковых адсорбентах, но в различных условиях. Это позволила нам соотносить особенности состава подготовленного природного газа, а также образующихся – газового конденсата и технологической (подтоварной) воды с особенностями различных технологических процессов.

3.1.1 Состав природного газа

Усредненные содержания компонентов в природном газе, поступавшем на УПГТ в течение 2021 г., представлены в таблице 6, в котором компоненты, хроматографические пики которых не регистрировали на хроматограммах (соотношение сигнал/шум менее 3), помечены как отсутствующие. Аналогичные поквартальные усредненные значения концентраций компонентов подготовленного к транспортировке природного газа на выходе из установок УПГТ и УПГТ–2 приведены в таблицах 7–9.

Некоторые значения концентраций компонентов, представленные в таблицах 7–10, выходят за пределы определения описанных в п. 2.4 методик. Такое представление результатов мы использовали для того, чтобы проследить динамику развития процессов, происходящих в адсорберах в процессе их работы. В частности, в таблицах 6–8 мы можем констатировать отсутствие некоторых компонентов как в исходном газе, так и газе на выходе из установок подготовки газа к транспорту экспортного газа таких, как меркаптаны, диметилсульфид (ДМС) и ДМЭ. Также можно заметить, что в результате подготовки исходного, поступающего на УПГТ природного газа, происходит более полное удаление таких углеводородов как бензол, толуол, изомеры нонана и декана.

Таблица 6 – Состав природного газа, поступившего на УПГТ (2021 г.)

Компонент	Молярн. %	Молярн. %	Молярн. %	Молярн. %
	I кв. 2021 г.	II кв. 2021 г.	III кв. 2021 г.	IV кв. 2021 г.
Метан	96.09	96.15	96.05	96.17
Гелий	0.0113	0.0114	0.0111	0.0116
Водород	0.0014	0.0054	0.0016	0.0121
Кислород	0.0020	0.0016	0.0016	0.0010
Диоксид углерода	0.180	0.176	0.179	0.177
Азот	0.697	0.709	0.667	0.673
Этан	2.17	2.09	2.18	2.10
Пропан	0.636	0.636	0.671	0.636
и-Бутан	0.097	0.096	0.103	0.099
н-Бутан	0.093	0.094	0.101	0.092
нео-Пентан	0.0012	0.0013	0.0014	0.0014
и-Пентан	0.0162	0.0165	0.0184	0.0174
н-Пентан	0.0113	0.0118	0.0133	0.0118
Бензол	0.00025	0.00023	0.00032	0.00030
Толуол	0.00022	0.00023	0.00028	0.00028
Гексаны	0.00527	0.00557	0.00644	0.00588
Гептаны	0.00260	0.00272	0.00334	0.00311
Октаны	0.00098	0.0106	0.00123	0.00119
Нонаны	0.00017	0.00019	0.0002	0.00025
Деканы	0.00003	0.00004	0.00003	0.00004
$\sum C_{6+высш.}$	0.0095	0.0100	0.0118	0.0111
H ₂ S	0.000016	0.000018	0.000014	0.000019
Меркаптаны	отс.	отс.	отс.	отс.
ДМС	отс.	отс.	отс.	отс.
ДМЭ	отс.	отс.	отс.	отс.
Метанол*	–	–	0.0054	0.0062

* Концентрация метанола в газе до III кв. 2001 г. не определялась, определение метанола выполнялось по СТО Газпром 5.45–2007

Таблица 7 – Состав природного газа, подготовленного на УПГТ (2021 г.)

Компонент	Молярн. %	Молярн. %	Молярн. %	Молярн. %
	I кв. 2021 г.	II кв. 2021 г.	III кв. 2021 г.	IV кв. 2021 г.
Метан	96.15	96.18	96.13	96.00
Гелий	0.01213	0.01248	0.0111	0.01137
Водород	0.001507	0.006921	0.01313	0.00279
Кислород	0.00179	0.002153	0.001779	0.1776
Диоксид углерода	0.1732	0.1714	0.1624	0.0008882
Азот	0.726	0.7799	0.6448	0.6713
Этан	2.1	2.061	2.164	2.236
Пропан	0.5943	0.5766	0.6471	0.6728
и-Бутан	0.1005	0.08605	0.09341	0.09786
н-Бутан	0.1044	0.08505	0.09112	0.08959
нео-Пентан	0.00145	0.001335	0.001446	0.001192
и-Пентан	0.01635	0.01857	0.01887	0.01654
н-Пентан	0.01099	0.01242	0.01398	0.01225
Бензол	отс.	отс.	отс.	отс.
Толуол	отс.	отс.	отс.	отс.
Гексаны	0.005705	0.005554	0.005615	0.005688
Гептаны	0.001868	0.001896	0.002673	0.001546
Октаны	0.000090	0.00005572	0.0005532	0.00001054
Нонаны	отс.	отс.	отс.	отс.
Деканы	отс.	отс.	отс.	отс.
$\Sigma C_{6+высш.}$	0.00766	0.00751	0.00884	0.00724
H ₂ S	0.000010	0.000011	0.000008	0.000007
Меркаптаны	отс.	отс.	отс.	отс.
ДМС	отс.	отс.	отс.	отс.
ДМЭ	отс.	отс.	отс.	отс.
Метанол*	–	–	0.0005	0.0005

*Концентрация метанола в газе до III кв. 2001 г. не определялась, определение метанола выполнялось по СТО Газпром 5.45–2007

Таблица 8 – Состав природного газа, подготовленного на УПГТ-2 (2021 г.)

Компонент	Молярн. %	Молярн. %	Молярн. %	Молярн. %
	I кв. 2021 г.	II кв. 2021 г.	III кв. 2021 г.	IV кв. 2021 г.
Метан	96.10	96.10	96.18	96.00
Гелий	0.0117	0.0126	0.0124	0.01203
Водород	0.0014	0.0058	0.0017	0.009412
Кислород	0.0014	0.0023	0.0019	0.001708
Диоксид углерода	0.170	0.176	0.168	0.1763
Азот	0.742	0.769	0.7049	0.7201
Этан	2.127	2.136	2.097	2.194
Пропан	0.6158	0.602	0.6254	0.6302
и-Бутан	0.1022	0.0849	0.09155	0.1075
н-Бутан	0.1052	0.08151	0.08997	0.112
нео-Пентан	0.0014	0.00114	0.00137	0.00151
и-Пентан	0.0167	0.01606	0.01838	0.01709
н-Пентан	0.0111	0.0120	0.0138	0.0115
Бензол	отс.	отс.	отс.	отс.
Толуол	отс.	отс.	отс.	отс.
Гексаны	0.00493	0.00564	0.00619	0.00625
Гептаны	0.00230	0.00255	0.00307	0.00239
Октаны	0.00043	0.00064	0.00115	0.00069
Нонаны	отс.	отс.	отс.	отс.
Деканы	отс.	отс.	отс.	отс.
$\Sigma C_{6+высш.}$	0.0077	0.0032	0,0104	0.0089
H ₂ S	0.000012	0.000013	0.000008	0.000013
Меркаптаны	отс.	отс.	отс.	отс.
ДМС	отс.	отс.	отс.	отс.
ДМЭ	отс.	отс.	отс.	отс.
Метанол*	–	–	0.0015	0.0016

* Концентрация метанола в газе до III кв. 2001 г. не определялась, определение метанола выполнялось по СТО Газпром 5.45–2007

В процессе подготовки извлекаемые из исходного природного газа компоненты так называемого «сырого газа», накапливаются в адсорбере в течение периода адсорбции. Для УПГТ период адсорбции равен 280 мин независимо от сезона, а для УПГТ-2 летом – 270 мин, зимой – 510 мин [18]. Для определения порядка расположения адсорбированных компонентов газа в адсорберах провели эксперимент, предполагающий увеличение времени адсорбции, и контроль качества газа на выходе из одного адсорбера. При этом остальные адсорберы

обеих УПГТ работали в штатном режиме и, в случае возникновения проскока удерживаемых компонентов, характеристики газа на выходе из КС «Краснодарской» не превысили бы контрольных показателей. Кроме того, выбирали время эксперимента, когда подача экспортного газа по газопроводу «Голубой поток» не осуществлялась. В ходе эксперимента проводили мониторинг температур точек росы по воде и углеводородам и концентрации сероводорода на выходе из адсорбера с целью не допустить превышения контрольных показателей.

Эксперимент проводили с участием адсорбера «D» УПГТ, время адсорбции было увеличено и составило 700 мин. Поток газа через адсорбер выдерживался в пределах проектных значений 120–140 тыс. м³/ч, температура адсорбента 22–26 °С, давление 6.2 МПа. Отбор проб осуществляли через каждые 70 мин в течение 700 мин. Полученные результаты приведены в таблице 9. Также для сравнения в таблице 9 приведено содержание компонентов в исходном газе, поступающем в адсорбер во время эксперимента.

Можно заметить (таблица 9), что на 280 минуте – времени окончания адсорбции в обычном режиме, и далее в газе появляются и повышаются концентрации ароматических углеводородов, бензола и толуола, ДМС и ДМЭ, а концентрация сероводорода практически сравнивается с концентрацией в исходном газе, поступающем в адсорбер.

Таблица 9 – Состав природного газа на выходе из адсорбера «D» УПГТ при различном времени адсорбции (2018 г.), % молярн.

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

При измерении молярной доли изомеры гексана, гептана и октана определяются суммарно в виде C₆, C₇, C₈ (ГОСТ 31371.7–2008)

С учетом повышения концентраций компонентов до максимальных значений и времени достижения этих значений можно предположить последовательность расположения веществ в адсорбционной колонне. Для веществ, которые удерживаются адсорбентами в меньшей степени по сравнению с более тяжелыми углеводородами и полярными компонентами (бутаны, пентаны, ДМЭ и др.), наблюдается два максимума в течение эксперимента. Это связано с цикличностью работы других адсорберов, когда газ регенерации проходит через аппарат воздушного охлаждения, а затем для очистки направляется на вход работающего адсорбера. Таким образом, в течение эксперимента (700 мин) дважды происходило переключение других адсорберов линии «А», дважды газы регенерации, содержащие насыщенные пары жидкие углеводороды, воды, метанола, а также сероводород и другие вещества после охлаждения в аппарате воздушного охлаждения и удаления избыточной жидкости, направлялись в адсорбер «D».

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

Иллюстрацией относительной адсорбционной активности силикагеля к компонентам газа горючего природного является элюотропный ряд Снайдера (таблица 10), в котором значение элюирующей силы вещества – способность элюента (подвижной фазы) вытеснять адсорбат с поверхности адсорбента, прямо пропорционально силе адсорбции этого компонента [14].

Таблица 10 – Элюотропный ряд компонентов газа горючего природного для силикагеля [176, 177]

Компонент ГГП	Элюирующая сила, ϵ'
Углеводороды C_1-C_3	≈ 0
Гексан	менее 0.01
Гептан	0.01
Циклогексан	0.03
Толуол	0.22
Бензол	0.25
Метанол	0.73
Вода	более 1

Сравнивая значения элюирующей силы компонентов можно определить, что наибольшую сорбционную активность силикагель проявляет по отношению к воде, далее – к метанолу и ароматическим соединениям, в то время как предельные углеводороды адсорбируются слабее и относительно легко вытесняются более активными компонентами. Именно эта избирательность извлечения компонентов из газа горючего природного объясняет заметное отличие составов газовых конденсатов, полученных методом твердофазной экстракции, и образующихся в сепараторах газовых конденсатов при очистке газа методом дросселирования [19].

Различная сорбционная активность компонентов природного газа приводит к тому, что при его пропускании через адсорбер первой в адсорбере адсорбента накапливается вода, которая имеет более высокую элюирующую силу, за ней следует метанол, далее сероводород и меркаптаны, арены и т.д. (рисунок 20). При этом по мере накопления вода вытесняет метанол и занимает его место, метанол, в свою очередь, замещает серосодержащие соединения и ароматические углеводороды, которые продвигаются дальше в слое адсорбента и вытесняют предельные углеводороды.



Рисунок 20 – Схематическое расположение адсорбированных компонентов природного газа в адсорбере УПГТ [174, 178]

Данный процесс можно рассматривать как аналог фронтальной хроматографии, где хроматографической колонкой служит адсорбер, а разделяемая смесь одновременно выступает также в роли подвижной фазы. В этом случае на выходе из хроматографической колонки сначала появляется наименее сорбирующийся компонент, а затем последовательно выходят его смеси с другими компонентами, которые связаны с адсорбентом более прочно.

После насыщения силикагеля в адсорберах УПГТ следует стадия регенерации, при которой предварительно нагретый природный газ пропускают через насыщенный адсорбент, повышая его температуру до 280 °С. В результате накопленные компоненты десорбируются, переходят в газовую фазу, и уносятся потоком газа регенерации. Вследствие остывания последнего в аппаратах воздушного охлаждения из него конденсируются вещества, которые образуют двухфазную несмешивающуюся жидкость. Ее верхний слой представляет собой

нестабильный газовый конденсат (углеводородная фаза), а нижний состоит в основном из воды и метанола (неуглеводородная фаза).

Для определения компонентного состава образующихся при регенерации продуктов отбирали пробу нестабильного газового конденсата, который находится под давлением 6.1–6.3 МПа. Далее пробу разгазировали в соответствии с требованиями [170], при этом газ дегазации собирали в одном объеме, и анализировали на хроматографе.

На хроматограмме газа дегазации нестабильного газового конденсата с использованием пламенно-ионизационного детектора (рисунок 21) имеется пик со временем удерживания 8.696 мин, соответствующий диметилловому эфиру с концентрацией 0.089 % молярн.

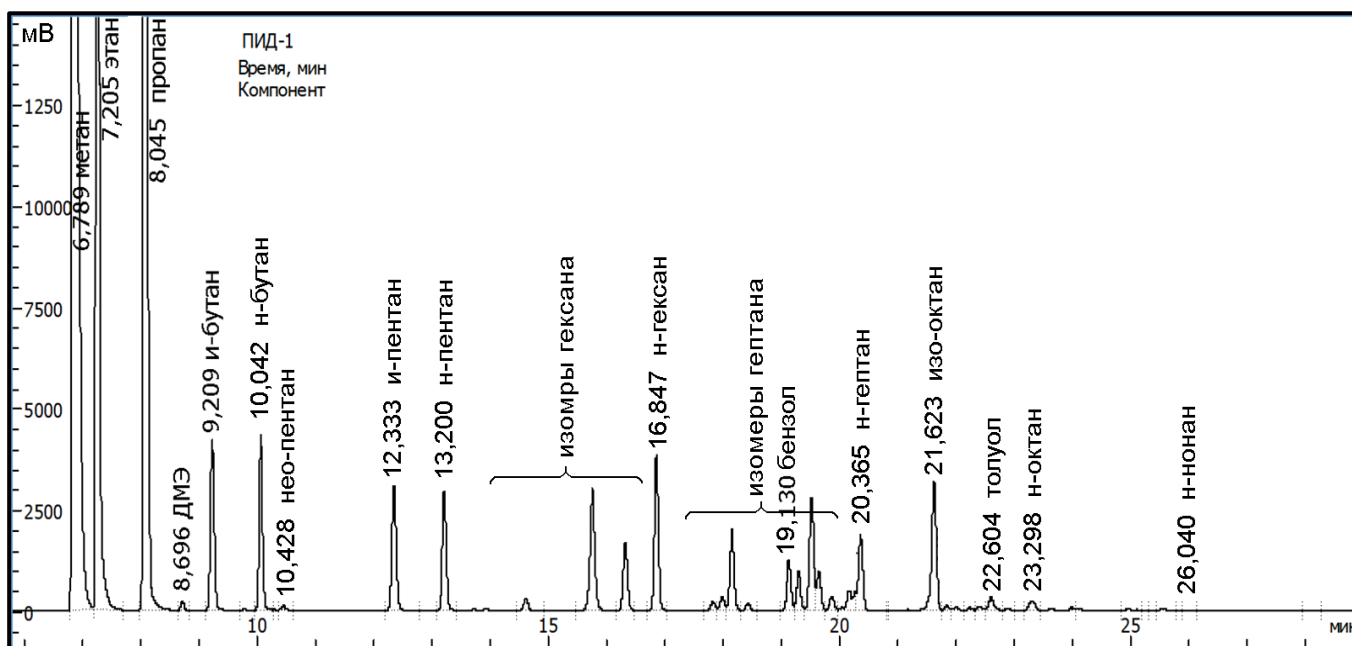


Рисунок 21 – Хроматограмма органических компонентов газа дегазации нестабильного газового конденсата

На хроматограмме газа дегазации нестабильного газового конденсата с использованием пламенно-фотометрического детектора (рисунок 22) наблюдали пики, соответствующие метилмеркаптану (5.29 мг/м^3), этилмеркаптану (7.83 мг/м^3) и ДМС (163 мг/м^3).

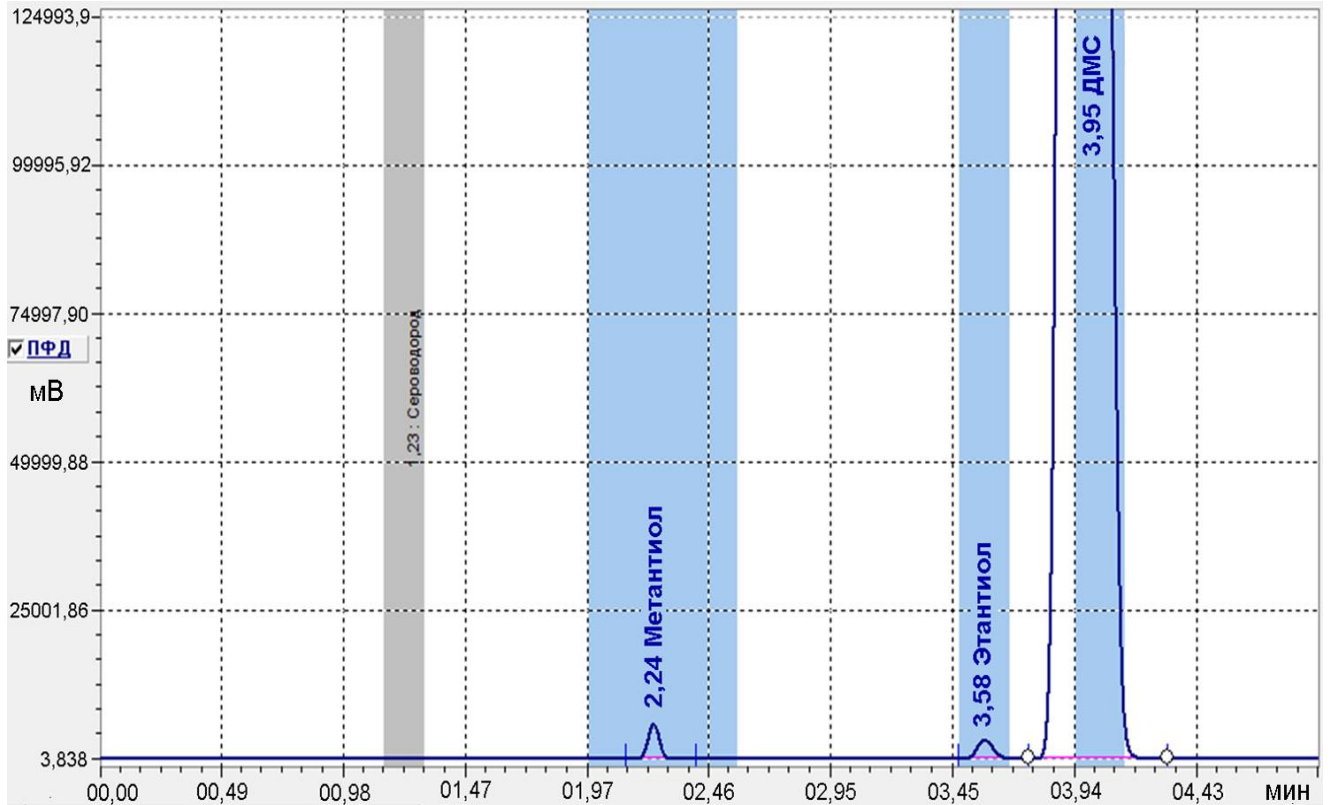


Рисунок 22 – Хроматограмма компонентов газа дегазации нестабильного газового конденсата

Выполненные анализы позволили установить, что в газе дегазации нестабильного газового конденсата присутствуют компоненты, которые не входили в исходный состав природного газа, поступающего на УПГТ.

3.1.2 Состав газового конденсата

Анализ компонентов газового конденсата стабильного (после дегазации и стабилизации) на первом этапе выполняли методом хроматомасс-спектрометрии в условиях, описанных в п. 2.4.1. Обработку каждого пика на хроматограммах осуществляли индивидуально, пристальное внимание уделяли чистоте масс-спектров в течение времени выхода пика (время выхода пиков 6–8 с, скорость сканирования 3 скан./с), так как изменение масс-спектра внутри хроматографического пика может указать на совместное элюирование

(наложении) разных веществ. Для достоверной идентификации компонентов принимали во внимание вещества с фактором подобия библиотечных и полученных масс-спектров не ниже 90 %. Для достижения наибольшей точности идентификации веществ использовали функцию вычитания фона хроматограммы до и после идентифицируемого пика. Кроме совпадения масс-спектров при идентификации веществ также учитывали их индексы удерживания. При совпадении вышеперечисленных признаков пик считался идентифицированным.

Пики с низким коэффициентом подобия спектров, а также пики с неодинаковыми масс-спектрами в течение всего времени их выхода, то есть образованные при наложении нескольких веществ, считали неидентифицированными. К таким пикам отнесли малоинтенсивные, слившиеся пики среднестиллятной фракции газового конденсата стабильного, составляющие суммарно около 35 % масс. Вещества, представленные в таблице 11, считаются идентифицированными с высокой степенью достоверности. Масс-спектры идентифицированных веществ, хроматограмма и времена удерживания представлены в приложении В.

Относительное количественное определение идентифицированных компонентов в газовом конденсате выполняли методом газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора. Образующегося при работе УПГТ типичные хроматограммы газового конденсата представлены на рисунке 23. Для согласования данных газохроматографической и хроматомасс-спектрометрической идентификации пиков компонентов выбранные хроматографическая колонка и температурный режим анализа были одинаковыми.

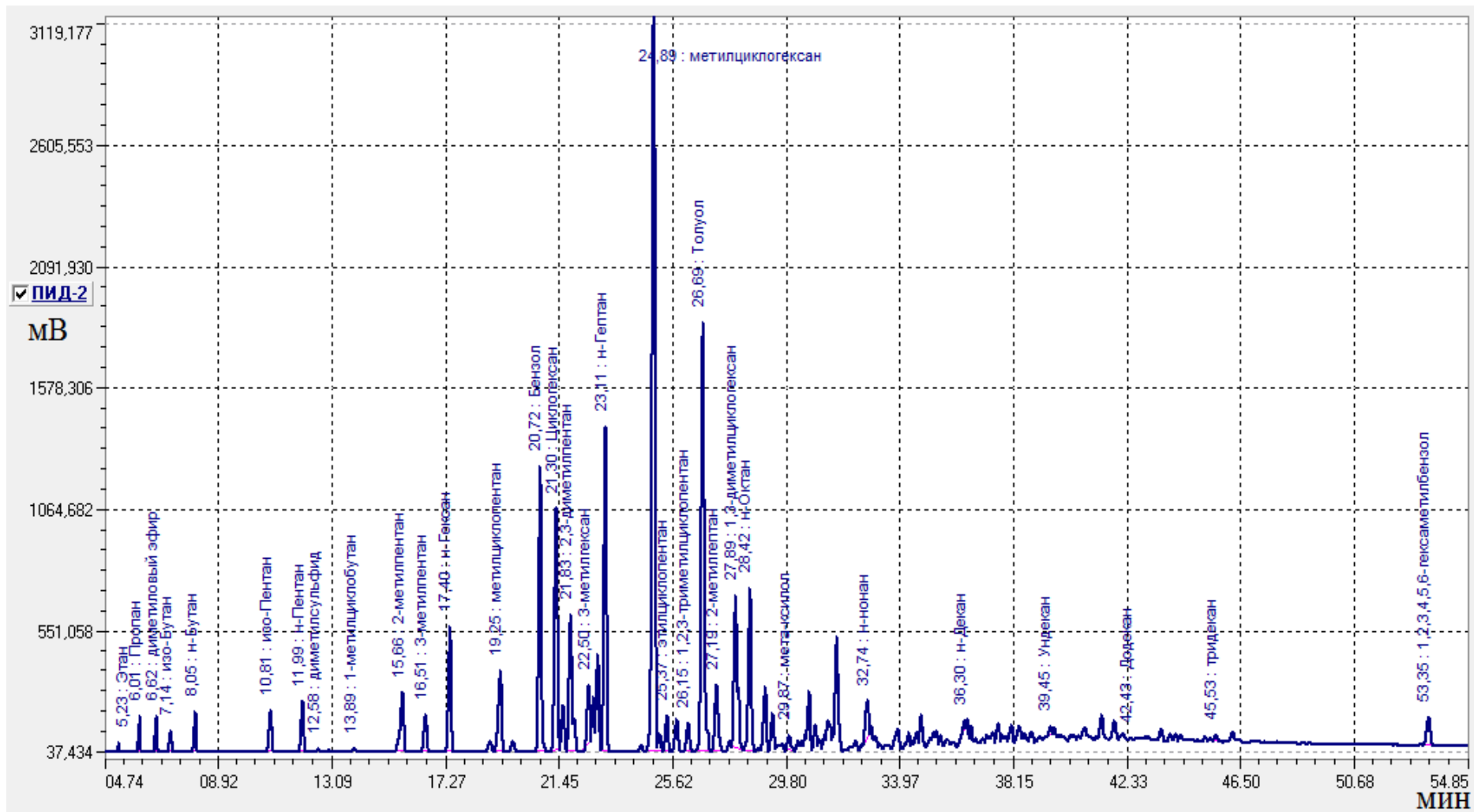


Рисунок 23 – ГХ–ПВД хроматограмма газового конденсата

Относительное количественное содержание компонентов, C_i , % масс., рассчитывали методом внутренней нормализации с учетом относительных коэффициентов чувствительности веществ для ПИД по формуле

$$c_i = \left(A_i f_{mi} \left| \sum_{i=1}^n A_i f_{mi} \right. \right) \cdot 100\% \quad (12)$$

где A_i – площадь пика компонента i , усл. ед.;

f_{mi} – специфический поправочный коэффициент,

n – число компонентов i .

Результаты анализа представлены на рисунке 24 и в таблице 11.

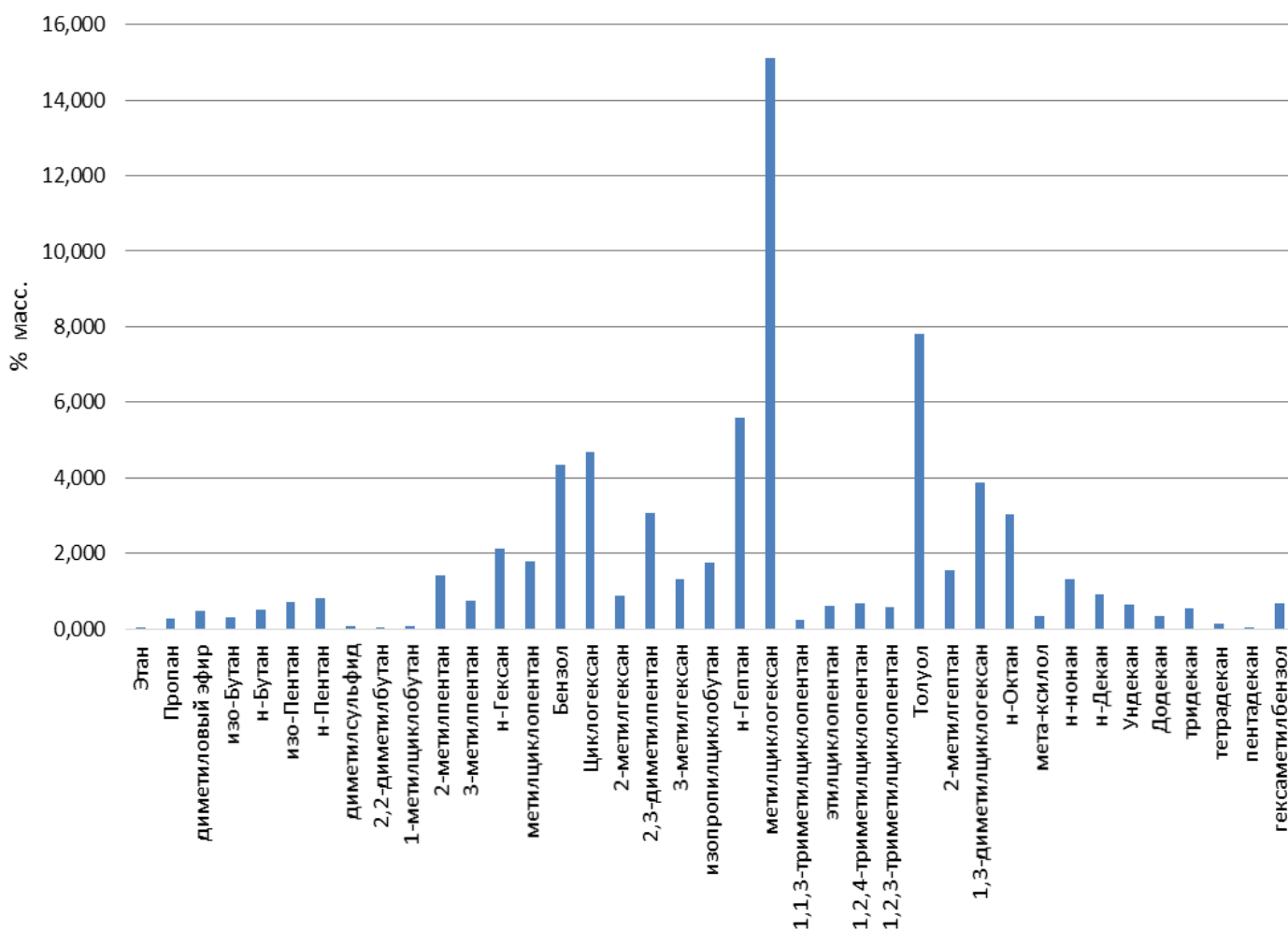


Рисунок 24 – Диаграмма содержания идентифицированных компонентов газового конденсата

Таблица 11 – Относительное содержание идентифицированных компонентов газового конденсата

№	Время, мин	Компоненты	Площадь пика	Поправочные коэффициенты для ПИД f_{m_i} [179]	Относительная концентрация, % масс.
1	5.23	Этан	0.90	1.154	0.048
2	6.01	Пропан	5.26	1.128	0.273
3	6.62	ДМЭ	5.82	1.769	0.474
4	7.14	изо-Бутан	5.91	1.115	0.303
5	8.05	н-Бутан	9.68	1.115	0.496
6	10.81	изо-Пентан	14.04	1.108	0.716
7	11.99	н-Пентан	16.13	1.108	0.822
8	12.58	ДМС	1.08	1.769	0.088
9	12.98	2,2-диметилбутан	0.51	1.103	0.026
10	13.89	1-Метилциклобутан	1.73	1.077	0.086
11	15.66	2-Метилпентан	28.28	1.103	1.435
12	16.51	3-Метилпентан	14.48	1.103	0.735
13	17.40	н-Гексан	42.01	1.103	2.131
14	19.25	Метилциклопентан	36.05	1.077	1.786
15	20.72	Бензол	94.83	1.000	4.362
16	21.30	Циклогексан	94.73	1.077	4.693
17	21.56	2-Метилгексан	17.52	1.099	0.886
18	21.83	2,3-Диметилпентан	60.46	1.099	3.056
19	22.50	3-Метилгексан	26.32	1.099	1.330
20	22.83	Изопропилциклобутан	35.64	1.077	1.765
21	23.11	н-Гептан	110.31	1.099	5.577
22	24.89	Метилциклогексан	305.06	1.077	15.113
23	25.11	1,1,3-Триметилциклопентан	4.86	1.077	0.241
24	25.37	Этилциклопентан	12.65	1.077	0.627
25	25.73	1,2,4-Триметилциклопентан	13.55	1.077	0.671
26	26.15	1,2,3-Триметилциклопентан	11.95	1.077	0.592
27	26.69	Толуол	168.14	1.011	7.819
28	27.19	2-Метилгептан	30.93	1.096	1.559
29	27.89	1,3-Диметилциклогексан	77.02	1.096	3.883
30	28.42	н-Октан	60.07	1.096	3.028
31	29.86	мета-Ксилол	7.45	1.019	0.349
32	32.75	н-Нонан	26.42	1.092	1.327
33	36.30	н-Декан	18.53	1.092	0.931
34	39.46	н-Ундекан	13.08	1.091	0.656
35	42.43	н-Додекан	6.64	1.090	0.333
36	45.54	н-Тридекан	10.66	1.089	0.534
37	48.99	н-Тетрадекан	2.95	1.088	0.147
38	53.05	н-Пентадекан	0.56	1.088	0.028
39	53.35	Гексаметилбензол	13.90	1.039	0.664
40	–	Неидентифицированные	767.89	1.076	30.390
Суммарно:			2174.0	–	100.00

Специфические поправочные коэффициенты, fm_i , брали из таблиц [179], а в случае отсутствия – рассчитывали по формуле

$$fm_i = M_6/z_6 \times M_i/z_i \quad (13)$$

где M_6 и M_i – молярные массы бензола и определяемого компонента, г/моль;

z_6 и z_i – число атомов в молекуле бензола и определяемого компонента.

В условиях анализа газового конденсата по СТО Газпром 5.5–2007 [170] не обеспечивается разделение метанола и и-бутана, поэтому они удерживаются в колонке одинаковое время и на хроматограмме представлены одним пиком. Для отделения метанола от и-бутана требуется повышение начальной температуры анализа с 40 до 80–90 °С. При такой начальной температуре анализа другие компоненты не могут быть достаточно хорошо разделены, поэтому анализ относительного количественного содержания метанола выполняли в отдельных условиях (рисунки 25 и 26). Приближенное относительное количественное содержание метанола в конденсате рассчитывали относительно и-бутана с использованием поправочных массовых коэффициентов чувствительности для ПИД ($fm_{метанол} = 2.460$, $fm_{и-бутан} = 1.115$) по формуле 12. В результате расчетов получили приблизительное значение относительного содержания метанола в газовом конденсате – 0.018% масс.

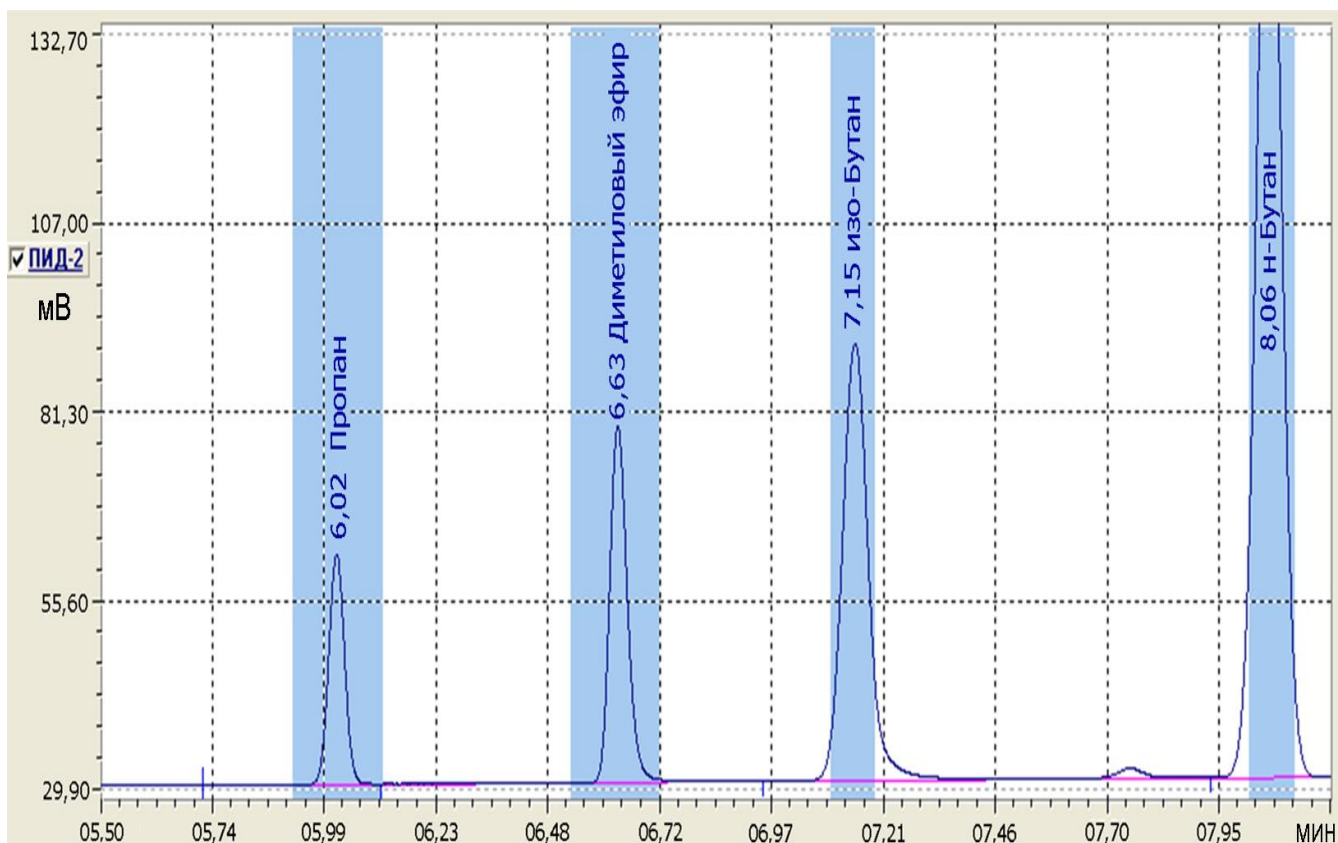


Рисунок 25 – Хроматограмма фракции легких компонентов газового конденсата при начальной температуре анализа 40 °С

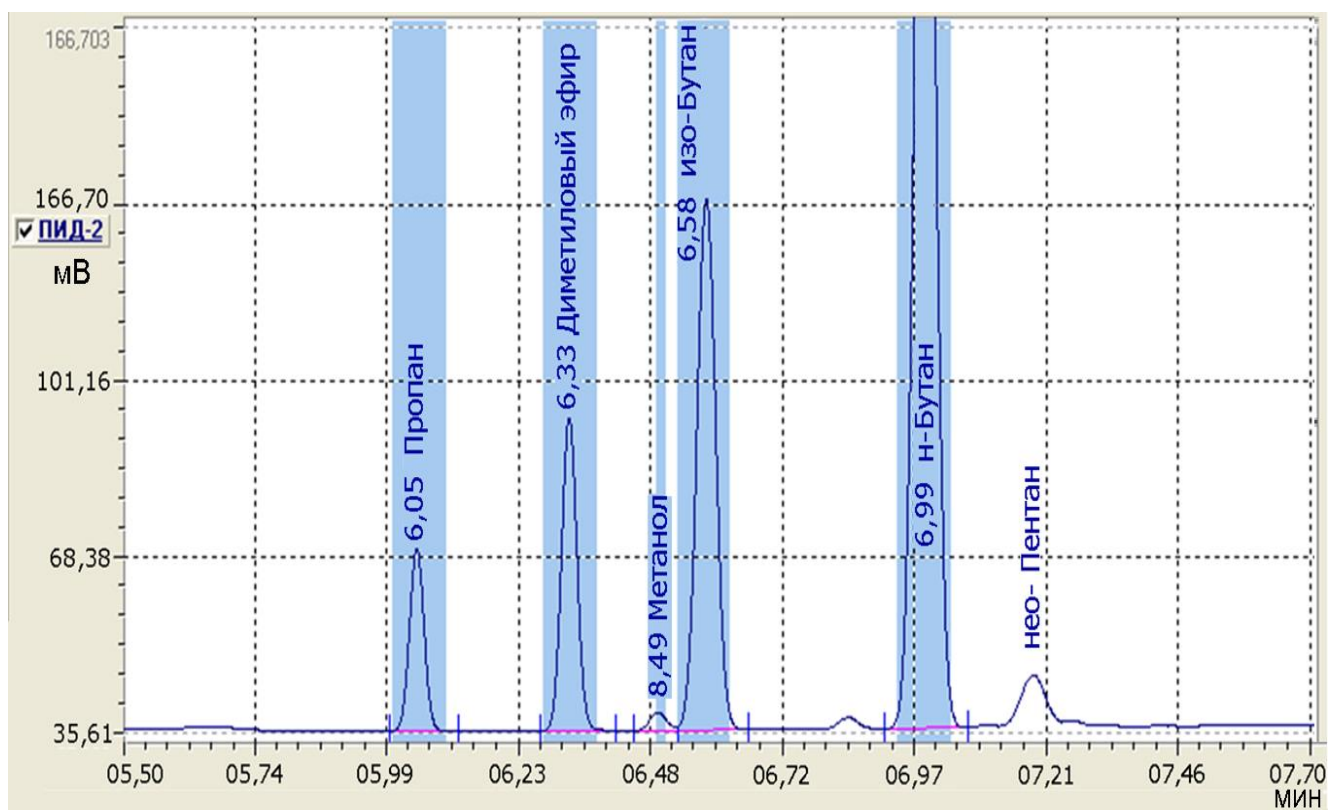


Рисунок 26 – Хроматограмма фракции легких компонентов газового конденсата при начальной температуре анализа 85 °С

Представленный состав газового конденсата может варьироваться, так как зависит он нескольких факторов, к которым относятся состав природного газа, поступающего в адсорбер, продолжительность цикла, состояние адсорбентов, температура и время стабилизации газового конденсата.

Предпосылки формирования компонентного состава конденсата на качественном и на количественном уровне возникают уже на стадии адсорбции компонентов природного газа, при этом происходит избирательное концентрирование компонентов в соответствии с селективностью силикагелевых адсорбентов, описанной в таблице 10. Этим объясняется непропорциональные содержания аренов и цикланов в природном газе и газовом конденсате, образованном из него. Вещества с более высокой активностью вытесняют другие компоненты. На силикагелевых адсорбентах в соответствии с расположением веществ в ряду Снайдера компоненты газа располагаются в зависимости относительных значений их элюирующей силы. В связи с этим можно заключить, что содержание компонентов в конденсате прямо пропорционально значению элюирующей силы (положению в элюатропном ряду) и количественному содержанию в природном газе.

По результатам анализа газового конденсата (условия анализа приведены в п. 2.3.3) также определены компоненты, входящие в его состав метантиол (1.03 мг/м^3) и этантиол (24.5 мг/м^3), присутствует также ДМС, но отсутствует сероводород (рисунок 27).

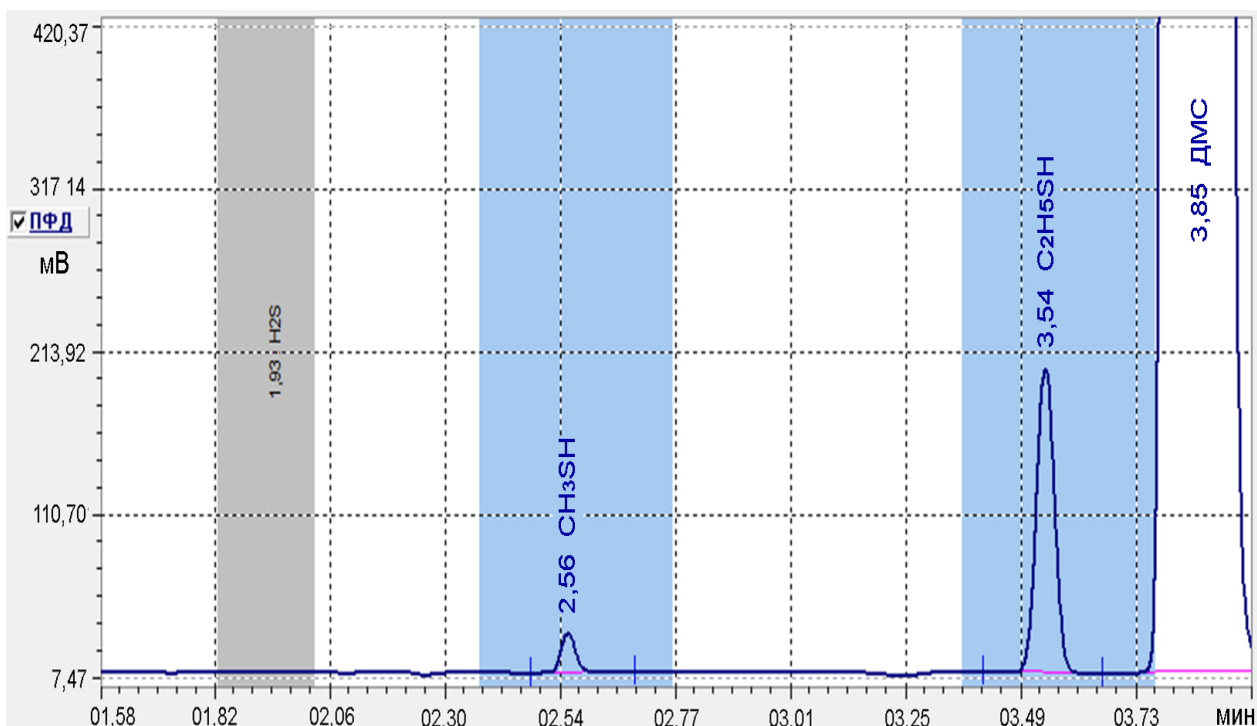


Рисунок 27 – Хроматограмма с метил- и этилмеркаптаном в стабильном газовом конденсате по [173]

При этом в газе дегазации подтоварной воды и в самой воде содержатся сероводород ($0,21 \text{ мг/м}^3$) и ДМС ($1,22 \text{ мг/м}^3$) (рисунок 28).

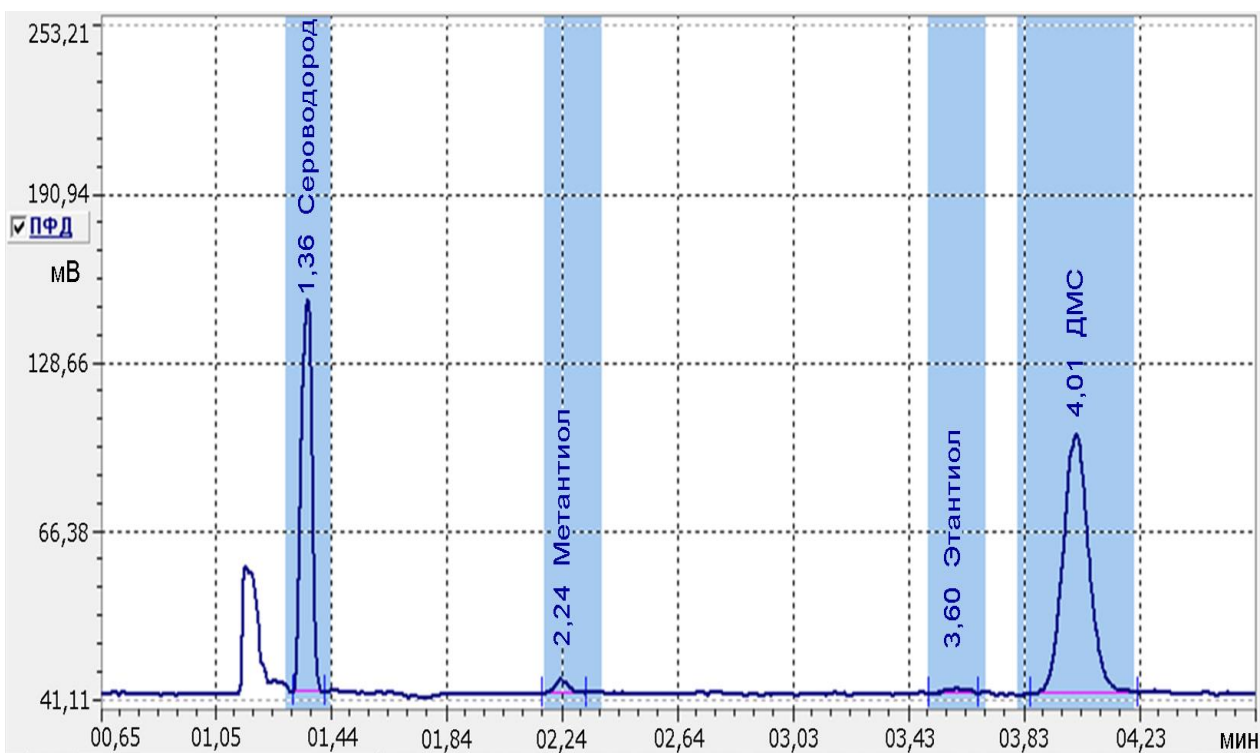


Рисунок 28 – Хроматограмма компонентов газа дегазации подтоварной (технологической) воды

Содержание сероводорода в подтоварной (технологической) воде и его отсутствие в газовом конденсате можно объяснить растворимостью сероводорода в этих средах. При конденсировании жидких продуктов из газа регенерации в аппарате воздушного охлаждения, вода и жидкие углеводороды находятся в контакте, при этом происходит жидкостная экстракция сероводорода и метанола, преимущественно, в водную фракцию.

Данные хроматограмм свидетельствуют о том, что адсорбированный на силикагеле в процессе регенерации сероводород превращается в другие серосодержащие соединения, которые отсутствуют в исходном поступающем на УПГТ газе – метантиол, этантиол, ДМС. Остатки не превратившегося в ДМС и меркаптаны сероводорода после конденсации жидких продуктов вместе с газом на выходе из аппарата воздушного охлаждения (рисунок 29) поступают снова для очистки в адсорбер, некоторая его часть (2.94 мг/м^3) остается в растворенном виде в подтоварной (технологической воде) воде. При этом содержание метантиола составляет 0.93 мг/м^3 , этантиола – 1.01 мг/м^3 , ДМС – 26.5 мг/м^3 .

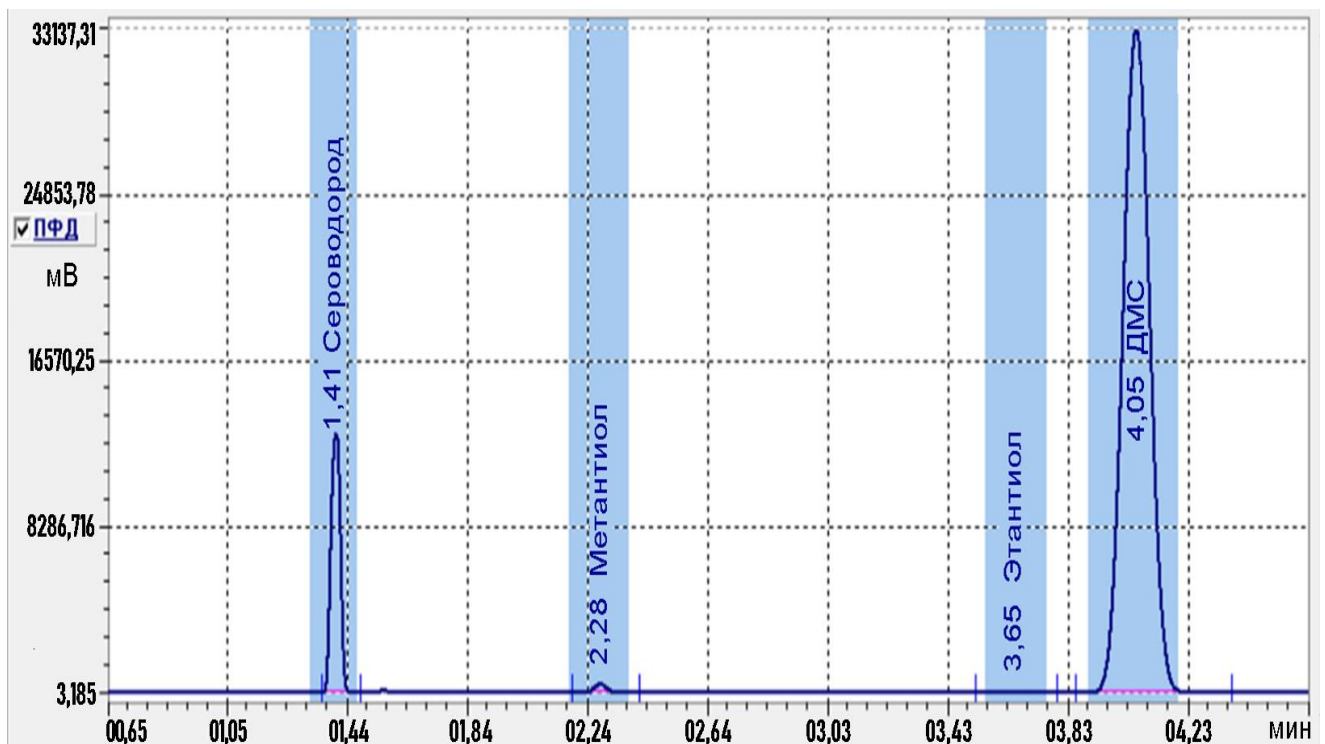


Рисунок 29 – Хроматограмма компонентов газа на выходе из аппарата воздушного охлаждения через 35 минут регенерации адсорбера

3.1.3 Состав технологической (подтоварной) воды

Перед утилизацией технологической (подтоварной) воды, в соответствии с руководством по эксплуатации СУТО требуется измерение плотности, значения которой могут допустимо варьироваться в промежутке от 860 до 997 кг/м³. Других показателей, кроме плотности технологической (подтоварной) воды руководством эксплуатации СУТО не предусмотрено.

Для изучения компонентного состава технологической (подтоварной) воды применялся метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

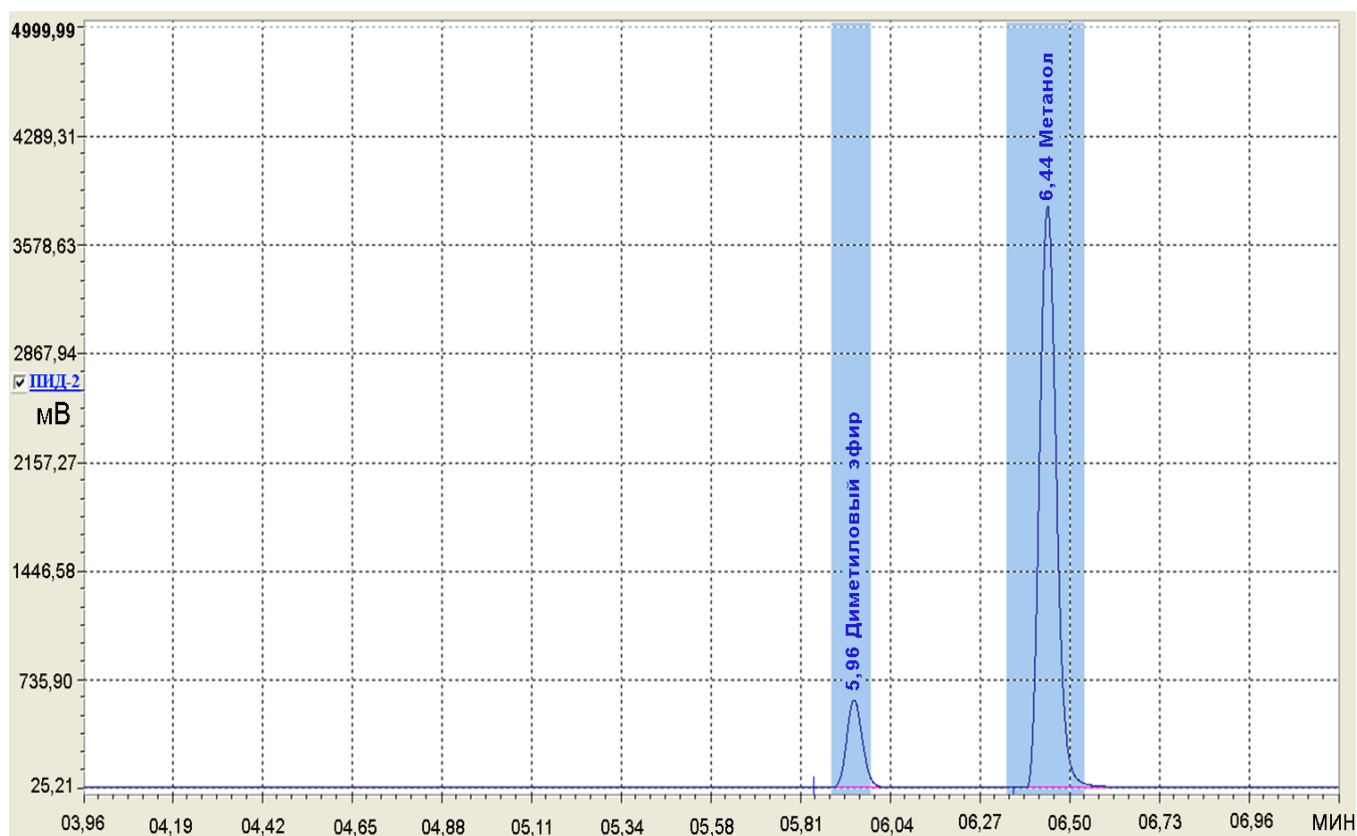


Рисунок 30 – Хроматограмма технологической (подтоварной) воды, образующейся на УПГТ

В результате анализа установили, что в технологической (подтоварной) воде присутствуют метанол, ДМЭ и следы диспергированных углеводов

(рисунок 30). Ранее методом ГХ–ПФД было установлено, что в состав воды также входят серосодержащие вещества: сероводород, ДМС, метил- и этилмеркаптаны. В таблице 12 приведены данные сравнительного анализа некоторых физических свойств метанола и ДМЭ.

Таблица 12 – Сравнительный анализ физических свойств метанола и ДМЭ

Вещество	Агрегатное состояние при стандартных условиях	Температура кипения, °С	Растворимость в 100 г воды при 18 °С
Метанол	Жидкость	64.7	растворим в любых соотношениях
ДМЭ	Газ	– 24.9	3.7 л (7.14 г)

Учитывая вышеперечисленные данные можно полагать, что концентрация растворенного в воде ДМЭ будет зависеть от температуры технологической (подтоварной) воды и времени разгазирования в большей степени по сравнению с метанолом. В образованной на УПГТ и УПГТ–2 технологической воде, где поддерживаются одинаковые условия, концентрация ДМЭ составляет 1.1–2.0 % масс. Концентрация метанола в технологической (подтоварной) воде, образованной на УПГТ и УПГТ–2, заметно отличается.

Содержание метанола в утилизируемых в закрытом цикле неуглеводородных фазах сконденсированных жидкостей из УПГТ, работающей по противоточной схеме регенерации, может достигать 70 ± 5 % об. В аналогичной жидкости, образующейся на УПГТ–2, работающей по прямоточной технологии регенерации, концентрация метанола составляла не более 27 ± 5 % об. Такие данные были получены в одно и то же время, на вход УПГТ и УПГТ–2 подавался газ одинакового состава (один поток, разделенный на части). Полученные в этих условиях газовые хроматограммы представлены на рисунке 31.

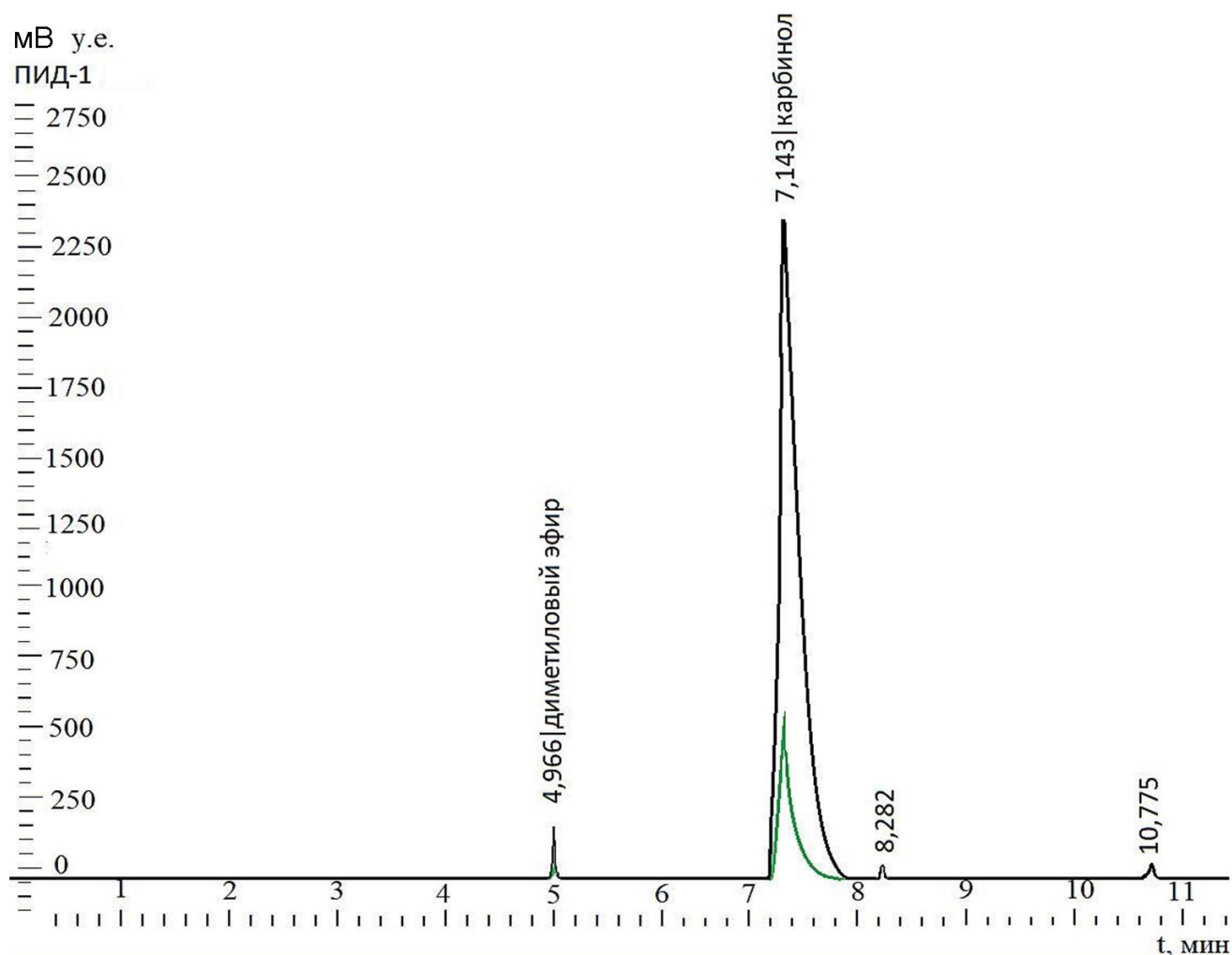


Рисунок 31 – Хроматограммы технологической (подтоварной) воды, полученные — противоточной (УПГТ) и — прямоточной (УПГТ-2) регенерацией [181]

Значимая разница концентраций метанола технологической (подтоварной) воде объясняется тем, что в процессе регенерации адсорбентов протекает термokatалитическая реакция, при которой молекулы метанола расходуются, в том числе взаимодействуя друг с другом, с образованием ДМЭ. При этом условия протекания этих реакций на УПГТ с разной технологией регенерации неодинаковые (рисунок 2), что приводит к различной интенсивности образования ДМЭ из метилового спирта. Наиболее значимой причиной различного содержания метанола технологической воде, образующейся на УПГТ и УПГТ-2 является то обстоятельство, что при регенерации по прямоточной технологии пары метанола проходят через слой силикагеля, на котором адсорбирована

имеющая бóльшую элюирующую силу вода, чем метанол (таблица 11). Поэтому контакт с активными центрами адсорбента, обладающего каталитическими свойствами для метанола ограничен, что затрудняет его превращение.

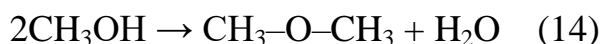
При прямоточной схеме регенерации вещества, расположенные ниже области адсорбции метанола и обладающие меньшей элюирующей силой, слабее взаимодействуют с адсорбентом, поэтому с большей скоростью десорбируются при повышении температуры и удаляются из адсорбера, освобождая поверхность адсорбента (каталитические центры). Поэтому реакция конверсии метанола в ДМЭ протекает с большей интенсивностью и концентрация метанола в технологической воде меньше, чем на УПГТ с противоточной схемой регенерации.

3.1.4 Обобщение протекающих на УПГТ химических процессов

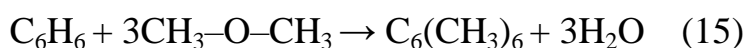
На основании данных, полученных хроматографическими методами анализа можно предположить, что при регенерации адсорбентов на УПГТ складываются благоприятные условия (высокая температура, концентрация реагирующих веществ, наличие катализатора), в которых протекают химические реакции с образованием побочных продуктов, которых нет в исходном газе, поступающем на УПГТ.

Схематично протекающие процессы могут быть описаны следующими уравнениями реакций:

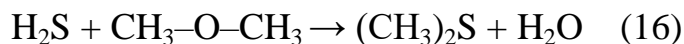
1. Конверсия метанола с образованием ДМЭ:



2. Метилирование аренов ДМЭ и/или метанолом с образованием гексаметилбензола:



3. Метилирование сероводорода ДМЭ с образованием ДМС:



Реакциями, представляющими практическую и экологическую ценность, являются термокаталитический процесс конверсии метанола в диметиловый эфир и метилирование сероводорода с образованием диметилсульфида. При этом повышается экологичность и безопасность технологического процесса.

3.2 Содержание оксида алюминия в силикагелевых адсорбентах и изучение их структур

В обзоре литературных данных было показано, что конверсия метанола в диметиловый эфир осуществляется за счет окисных центров Al_2O_3 , активность которых обусловлена наличием поверхностных гидроксильных групп, связанных с алюминием. Для определения алюминия в адсорбентах, применяющихся на УПГТ, использовали метод рентгенофлуоресцентного анализа. Полученные концентрация алюминия в адсорбентах использовали для расчета содержания оксида алюминия (таблица 13).

Таблица 13 – Содержание оксида алюминия в исследуемых адсорбентах

Адсорбент	Содержание Al_2O_3 , % масс.
НИАП–АОС	98 ± 1
АСМ–ВС	13.2 ± 0.4
АСМ (2018 г.)	3.9 ± 0.3
АСМ (2014 г.)	4.6 ± 1.0
АСМ (2012 г.)	4.3 ± 0.3
BASF KC–Trochkenperlen WS	3.5 ± 0.9
BASF KC–Trochkenperlen H	3.1 ± 0.5

Содержание Al_2O_3 приведено в пересчете на безводный образец

Проанализировали применяемые при подготовке к транспорту природного газа промышленные образцы адсорбентов различных марок: адсорбент силикагелевый микропористый АСМ, отличающийся содержанием оксида алюминия; адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ–ВС; адсорбент силикагелевый водостойкий BASF КС–Trockenperlen WS; адсорбент силикагелевый BASF КС–Trockenperlen H; адсорбент на основе оксида алюминия НИАП–АОС; отработанные образцы силикагелей марки АСМ.

Наибольшая концентрация оксида алюминия ($98 \pm 1 \%$) содержится в образце защитного слоя НИАП–АОС, а минимальное – ($3.1 \pm 0.2 \%$) в адсорбенте основного слоя BASF КС–Trockenperlen H.

Учитывая данные по влиянию структуры катализаторов на скорость реакции установили фазовый состав адсорбентов методом рентгенофазового анализа, расшифровка дифрактограмм проводили по данным международного центра дифракционных данных ICDD.

Пики на дифрактограммах адсорбентов защитного слоя НИАП–АОС и АСМ–ВС (рисунок 32) соответствовали кристаллическому бемиту с общей формулой $AlO(OH)$.

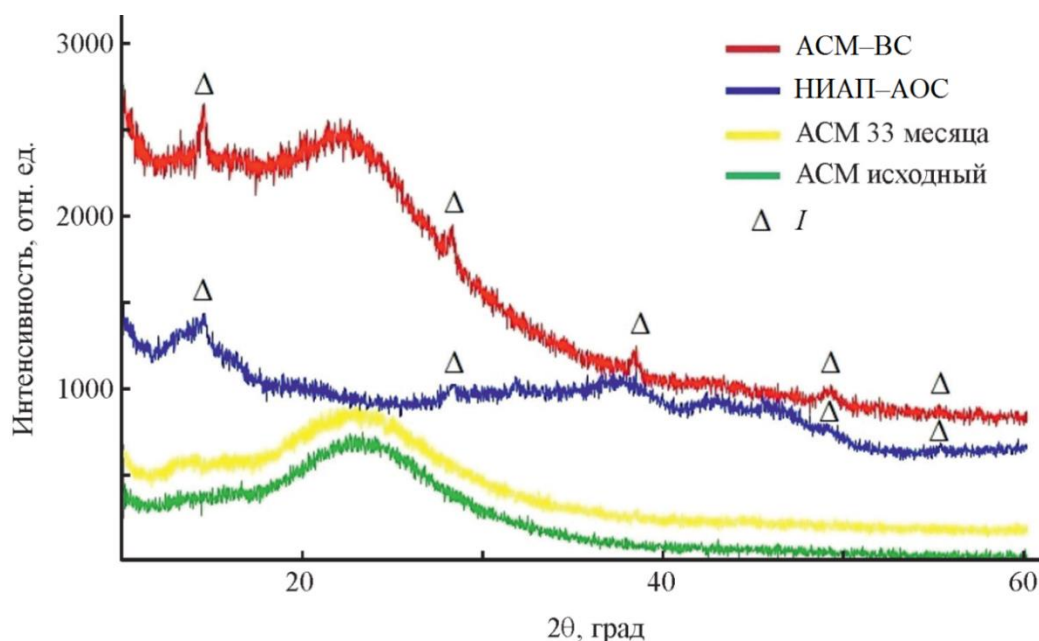


Рисунок 32 – Дифрактограмма адсорбентов, предназначенных для УПГТ

Аморфные вещества, в отличие от кристаллитов, дают не узкие дифракционные пики, а размытые диффузные гало. При размерах частиц кристаллитов менее 2–5 нм эффекты искажения объемной кристаллической структуры вследствие аморфизации вещества или образования наночастиц становятся настолько сильны, что дифракционный спектр становится качественно иным, пики расплываются в гало [181].

Адсорбенты АСМ, BASF КС–Trockenperlen Н и BASF КС–Trockenperlen WS по результатам рентгенофазового анализа являются рентгеноаморфными. Фазовое состояние исследуемых образцов было идентичным.

3.2.1 Сравнение силикатных модулей адсорбентов для УПГТ и катализаторов, используемых в промышленности

Константа скорости реакции превращения метанола в углеводороды и ДМЭ также значительно зависит от силикатного модуля катализатора – мольного соотношения оксидов кремния и алюминия [129]. В связи с этим для адсорбентов, используемых для подготовки газа к транспорту на УПГТ, рассчитали силикатные модули, данные расчетов представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Силикатные модули используемых на УПГТ адсорбентов [183]

Марка адсорбента	Силикатный модуль $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
НИАП–АОС	0.00
АСМ–ВС	11.16
АСМ (2018 г.)	41.82
АСМ (2014 г.)	35.20
АСМ (2012 г.)	37.77
BASF КС–Trockenperlen WS	46.79
BASF КС–Trockenperlen Н	53.05

Значения силикатного модуля адсорбентов основного слоя УПГТ, представленные в таблице 14, соизмеримы с аналогичными данными для

алюмосиликатных (цеолитных) промышленных катализаторов, обладающими высокой эффективностью при конверсии метанола в углеводороды и ДМЭ [129].

3.3 Моделирование каталитической конверсии метанола в ДМЭ с использованием адсорбентов, применяемых в УПГТ

Для подтверждения каталитических свойств адсорбентов, применяемых на УПГТ в условиях регенерации и изучения этих свойств, был изготовлен проточный реактор, подключенный по схеме, показанной на рисунке 23. Испытания в реакторе выполняли при атмосферном давлении в интервале 120–290 °С в атмосфере азота с парами метанола при скоростях потока 400 и 800 мл/мин.

Контроль термокatalитического процесса осуществляли путем отбора проб газовой среды до и после реактора, обозначенных на схеме (рисунок 19), как точки 8 и 9, с последующим газохроматографическим анализом. Пробы отбирали газоплотным шприцом с интервалом 10 мин объемом 200 мкл. Условия анализа проб описаны в п. 2.6.2. Регулирование концентрации паров метанола в газовой смеси осуществляли краном 5 (рисунок 19).

3.3.1 Влияния концентрации оксида алюминия, скорости потока и температуры реакционной смеси на каталитический процесс

Компонентные составы газовых смесей, образующихся при различных температурах: 120, 160, 200, 240 и 290 °С, изучали в реакторе на адсорбентах при скоростях потока смеси азота с парами метанола 400 и 800 мл/мин. Концентрация метанола в потоке реакционной смеси была постоянной и равнялась 102 ± 2 мг/л.

Кроме диметилового эфира в составе газовой пробы после реактора в точке 9 (рисунок 19) идентифицировали и другие продукты конверсии метанола – метаналь, диэтиловый эфир, ацетон, метилацетат и этанол. Типичная для всех хроматограмма образующейся в реакторе на всех исследованных адсорбентах газовой смеси на примере адсорбента АСМ в начальной стадии нагрева приведена на рисунке 33.

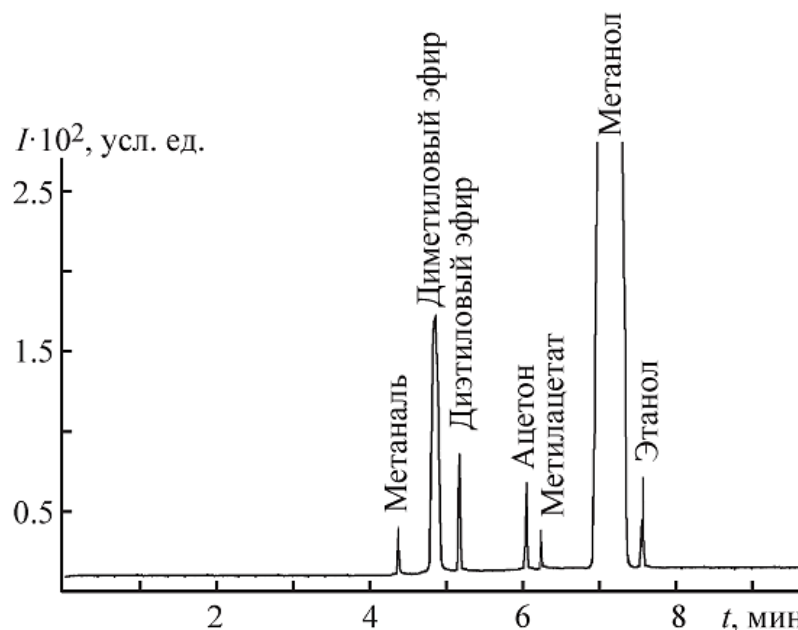


Рисунок 33 – Хроматограмма газовой смеси, образующейся в реакторе с адсорбентом АСМ в начальной стадии нагрева (до 20 мин) при 290°C и скорости потока азота, насыщенного метанолом, 400 мл/мин

В результате испытаний установили, что продукты конверсии метанола при температурах до 150 °С не обнаруживаются. С повышением температуры, начиная от 160 °С, регистрируются пики ДМЭ, при дальнейшем ее увеличении до 290 °С (температуры регенерации адсорбента) процесс конверсии протекает значительно эффективнее. При 290 °С побочные продукты образуются только на начальной стадии конверсии (таблица 15). При температурах 160, 200 и 240 °С и скоростях потока реакционной азотно-метанольной смеси 400 и 800 мл/мин, образование метанала, диэтилового эфира, ацетона, метилацетата и этанола протекает в течение всего процесса.

С повышением температуры концентрация метанола в реакционной смеси снижается с одновременным увеличением концентрации ДМЭ. При 290 °С и скорости потока 800 мл/мин конверсия метанола на силикагеле марки АСМ (2014 г.) достигала значения – 89 % масс. (таблица 16), доля ДМЭ при этом составляла 40 % масс.

Таблица 15 – Продукты конверсии метанола на адсорбентах различных марок при 290 °С и скорости потока реакционной смеси 400 мл/мин

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

Образование этанола из метанола возможно по карбоний-ионному и метан-формальдегидному механизмам [89], а образование метилэтилового эфира и диэтилового эфира можно объяснить последующей реакцией межмолекулярной дегидратации спиртов (рисунок 34) в процессе конверсии метанола на алюмосиликатных катализаторах, к которым можно отнести промышленные адсорбенты. Также образование этанола объясняет присутствие в газе регенерации и газовом конденсате этантиола, который может образоваться в результате реакции этанола и сероводорода.

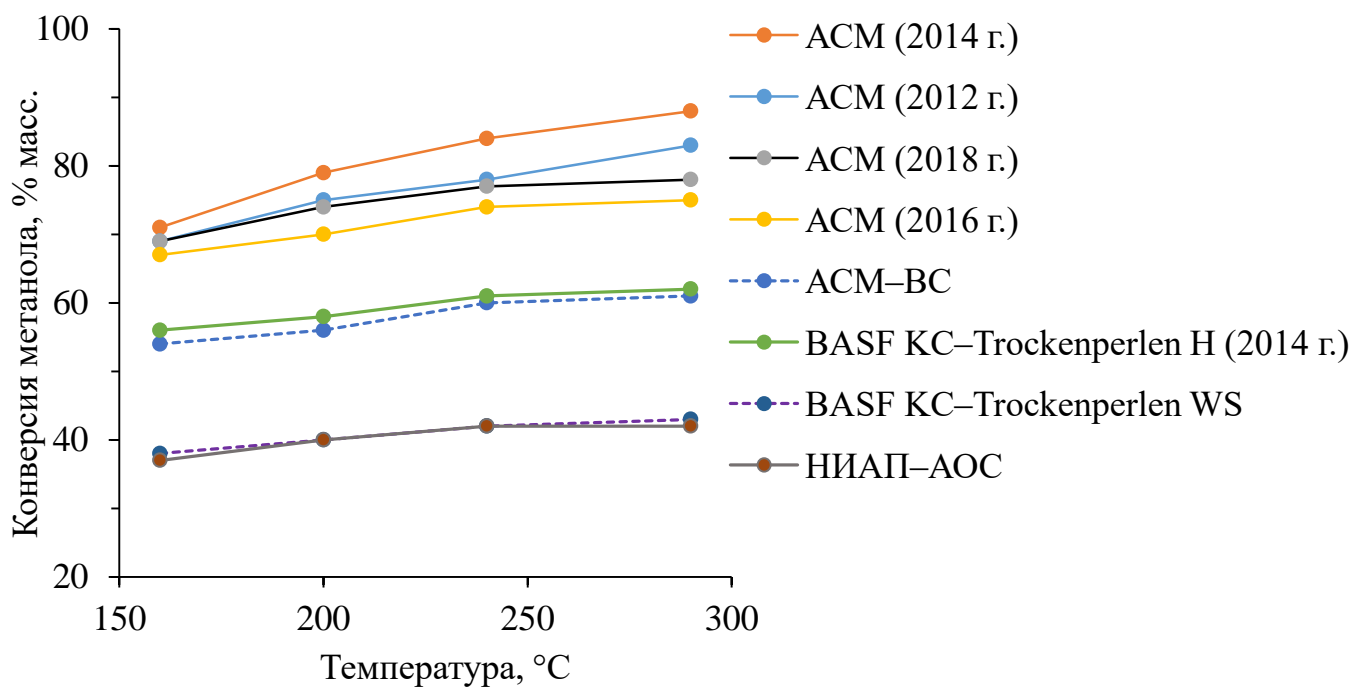
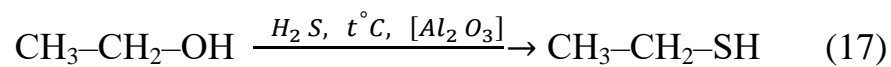


Рисунок 34 – Зависимость конверсии метанола от температуры реакционной газовой смеси

Оценивали зависимость конверсии метанола и выхода продуктов термokatалитических превращений от концентрации оксида алюминия в адсорбентах, т.к. конверсия метанола в диметиловый эфир на кислотно-основных катализаторах обусловлена наличием поверхностных OH-групп, связанных с

алюминием [158] (таблицы 15 и 16). В таблицы 15 и 16 также включены данные по конверсии метанола с использованием в качестве катализатора силикагеля для хроматографии, в котором оксид алюминия отсутствует.

Таблица 16 – Конверсия метанола на промышленных адсорбентах различных марок при различных температурах и скоростях потока реакционной смеси

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

Из данных таблицы 16 видно, что на конверсию ДМЭ влияет скорость потока реакционной смеси [184, 185]. Вначале с увеличением скорости потока

реакционной смеси повышается выход ДМЭ за счет смещения равновесия реакции 1 (п. 1.4.1) вправо, которое происходит за счет удаления продуктов реакции. После достижения максимально возможной концентрации продуктов реакции в единицу времени происходит снижение их концентрации, обусловленное разбавлением потоком реакционной смеси. Такая закономерность отличается от протекающих в адсорберах УПГТ процессов, т.к. в лабораторной установке концентрация метанола в потоке реакционной смеси на входе поддерживается постоянной, а в адсорбере она быстро снижается. С увеличением скорости потока газа регенерации в адсорбере УПГТ сокращается время контакта реагирующих веществ с адсорбентом (катализатором), что приводит к снижению выхода продуктов реакции.

Данные об активности адсорбентов марок НИАП–АОС, АСМ–ВС, BASF КС–Trockenperlen Н и BASF КС–Trockenperlen WS, АСМ (таблицы 15 и 16) и рентгенофазового анализа (рисунок 32) показали, что каталитическая активность адсорбентов в процессе конверсии метанола проявляется при использовании адсорбента с выраженной аморфной формой.

При изучении каталитической активности бывших в работе адсорбентов получили результаты (таблицы 17), свидетельствующие о снижении каталитической активности адсорбентов в процессе конверсии метанола в ДМЭ. Этот процесс связан с процессами образования углеводородов (алканов, олефинов, цикланов, аренов), приводящих к закоксовыванию адсорбентов.

Таблица 17 – Конверсия метанола в зависимости от времени работы адсорбента АСМ (2012 г.) на установках подготовки газа к транспорту при скорости потока азота, насыщенного метанолом, 1200 мл/мин

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

3.3.2 Установление закономерностей влияния параметров технологического процесса на полноту конверсии метанола

Проведенные испытания на лабораторной установке подтвердили присутствие каталитических свойств используемых в УПГТ адсорбентов в процессе конверсии метанола в ДМЭ и другие органические соединения. Было установлено, что заметное протекание реакции межмолекулярной дегидратации метанола, установленное методом ГХ–ПИД, происходит при температурах выше 160 °С. С повышением температуры реакции до максимального значения температуры регенерации адсорбентов на УПГТ, равному 290 °С, наблюдали наибольшую конверсию метанола в другие вещества. Учитывая обратимость реакции межмолекулярной дегидратации метанола, можно добиться смещения равновесия в сторону образования ДМЭ путем его удаления из зоны протекания реакции, что возможно увеличением скорости потока реакционной смеси (рисунок 34).

Концентрация оксида алюминия в составе адсорбента одного типа, например, для АСМ имеет прямую взаимосвязь с величиной конверсии метанола в другие продукты, однако высокие его содержания Al_2O_3 не обеспечивают однозначно высокую эффективность процесса конверсии. Например, в адсорбенте АСМ–ВС содержание оксида алюминия в три раза выше, чем в АСМ, но каталитические свойства в процессе превращения метанола заметно ниже (таблице 13).

Сопоставление каталитической активности и силикатных модулей SiO_2/Al_2O_3 исследованных адсорбентов (таблицы 14 и 15), литературных данных эффективности промышленных алюмосиликатных (цеолитных) катализаторов, проиллюстрированных на рисунке 9 [130], позволяет заключить, что наиболее высокими каталитическими свойствами в процессах конверсии метанола в другие продукты обладают алюмосиликаты, обладающих значениями силикатных модулей 30 ± 10 .

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

Образование метанола в продуктах очистки газа непосредственно связано с важнейшим циклическим процессом – процессом регенерации силикагелевого адсорбента. Процесс регенерации адсорбентов включает ряд параметров, заданных при проектировании установки подготовки газа к транспорту, выбираемом для условий обеспечения надежной работы в заданных условиях. Основными параметрами являются:

- диапазон рабочих давлений (МПа);
- требуемые показатели точек росы по углеводородам и воде при заданном давлении, обеспечивающие безгидратный однофазный транспорт газа;
- температура сырьевого газа ($^{\circ}\text{C}$), непосредственно участвующая в расчете необходимого количества адсорбента для гарантированного обеспечения требуемых точек росы;
- исходный компонентный состав природного газа, подлежащего осушке и являющегося основой, в частности, материального баланса;
- номинальная производительность (млн. $\text{м}^3/\text{сутки}$).

Рассматриваемый процесс конверсии метанола протекает не в процессе осушки газа, а во вспомогательном процессе – регенерации силикагелевого адсорбента. Соответственно, проектирование и выбор границ и параметров процесса регенерации адсорбента осуществляется после определения основных параметров, указанных выше. Основные параметры для контура газа регенерации:

- температура газа регенерации ($^{\circ}\text{C}$);
- расход, соответственно скорость потока газа регенерации, проходящего через слой насыщенного адсорбента (тыс. $\text{м}^3/\text{час}$);
- направление потока газа регенерации;

– критерии окончания процесса регенерации, скорее косвенные, обеспечивающие контроль прохождения необходимого количества тепла через регенерируемый адсорбент.

Скорость потока газа регенерации необходима для передачи тепла в насыщенный слой. Общая скорость нагревания зависит от:

– размера адсорбера: подаваемое тепло зависит от количества силикагеля, количества углеводородов и воды, тепловых потерь (связанных с размером) и выбранным способом теплоизоляции сосуда с силикагелем;

– времени нагревания и время регенерации.

Установление скорости регенерации в более короткое время сокращает общее время цикла, что позволит использовать:

– меньшее количество силикагеля;

– повысит скорость регенерации;

– при высокой скорости восстановления газа направление восстановления должно быть нисходящим (сверху вниз);

– повышение расхода газа регенерации повысит количество углеводородов, рециркулирующих вместе с газом регенерации, что увеличивает объем силикагеля;

– скорость потока газа регенерации выбирается в целом для уменьшения времени регенерации и количества адсорбента.

Проектные параметры установки определены следующие: время регенерации - 90 мин, при скорости потока газа регенерации 67 тонн/ч (примерно 100 тыс. м³/час); общее время адсорбции составляет 360 мин для каждого слоя силикагеля до помещения его на регенерацию.

За основу проектирования и разработки, как правило, берутся наихудшие варианты работы, в нашем случае – это экстремальные летние параметры, определяющие температуру окружающего воздуха 41 °С, температуру охлаждаемого газа 48 °С. Соответственно, количество углеводородов, количество адсорбента и скорость газа регенерации выбраны для таких условий. Фактически, более 95 % времени данные условия работы отсутствуют, а с учетом того, что

состав входящего газа также практически лучше, чем расчетный для установки – создается возможность вариативности для определения возможности снижения метанола в технологической (подтоварной) воде на промышленной УПГТ в реальных условиях.

Возможность изменения параметров технологического процесса, исходя из принципа соблюдения технологического регламента и условий промышленной безопасности, включает:

1) Изменение параметра теплового потока по температуре. Температура газа регенерации создается, и поддерживается в диапазоне 280 – 290 °С нагревателем газа регенерации. Ее снижение нежелательно вследствие необеспечения условия успешной регенерации по условиям технологического процесса (температура нижней части адсорбера должна прогреться с учетом тепловых потерь до 235 °С), но повышение температуры невозможно, т.к. температура в 300 °С определена технологически максимальной, а 310 °С – аварийное значение. Соответственно, этот параметр технологического процесса является неизменным.

2) Изменение параметра теплового потока по расходу газа регенерации. Расход газа на регенерацию определяют как параметр, определяющий тепловой поток из обозначенных выше критериев. Базовый параметр определен в 100 тыс. м³/час. Технологический регламент устанавливает широкий диапазон процесса в 40 – 107 тыс. м³/час. Этот основной параметр процесса возможен к изменению, при условии соблюдения граничных критериев, окончания процесса регенерации силикагеля в адсорбере, а именно, температуры нижней части адсорбера до 235 °С, общее время регенерации не превышает 90 мин. Данный параметр технологического процесса может быть изменен после апробации с формированием соответствующих выводов данной работы.

Что касается параметров направления потока газа регенерации и критериев окончания процесса регенерации, то в условиях существующей установки подготовки газа к транспорту и соблюдения действующего технологического регламента по работе установки ни технически, ни юридически воздействовать на данные параметры невозможно.

В период с ноября по декабрь 2018 г. в рамках технологического регламента по работе установки подготовки газа к транспорту провели серию отбора проб технологической воды (таблица 18). Отбор проб проводили практически ежедневно по две пробы в каждую из рабочих смен. Длительность эксперимента составила более двух недель для получения стабильных результатов и достижения достоверности получаемых экспериментальных данных. За период проведения эксперимента сбоев в работе установки зафиксировано не было, все системы отработали штатно.

Таблица 18 – Содержание метанола в технологической (подтоварной) воде

Расчет концентрации метанола в технологической воде						
№ пробы	Дата отбора	$C_{\text{мет}},$ % масс.	$C_{\text{ДМЭ}},$ % масс.	Средняя $C_{\text{мет}},$ % масс.	Плотность тех. воды при 20°C, кг/дм ³	Расход газа регенерации, тыс. м ³ /час
1	27.11.2018	12.3	1.0	12.4	0.975	96–100
		12.5	0.9			
7	03.12.2018	8.8	0.9	8.9	0.978	
		8.9	1.0			
18	10.12.2018	6.9	1.2	7.0	0.979	63–67
		7.0	1.2			
19	11.12.2018	6.4	1.9	6.5	0.981	
		6.6	1.7			
38	18.12.2018	12.3	1.1	12.2	0.973	96–100
		12.1	1.0			

Из таблицы 18 видно, что при снижении скорости потока газа со 100 тыс. до 65 тыс. м³/ч при 280 °С концентрация метанола снижается на 47.6 %, что свидетельствует о его конверсии в ДМЭ в процессе регенерации (рисунок 35). Данный факт также подтвержден результатами хроматографических измерений. ДМЭ переходит в газовую фазу и удаляется из продуктов очистки газа, а затем утилизируется в режиме стабилизации газового конденсата

и не требует дополнительных материальных затрат и технологических решений [174, 186].

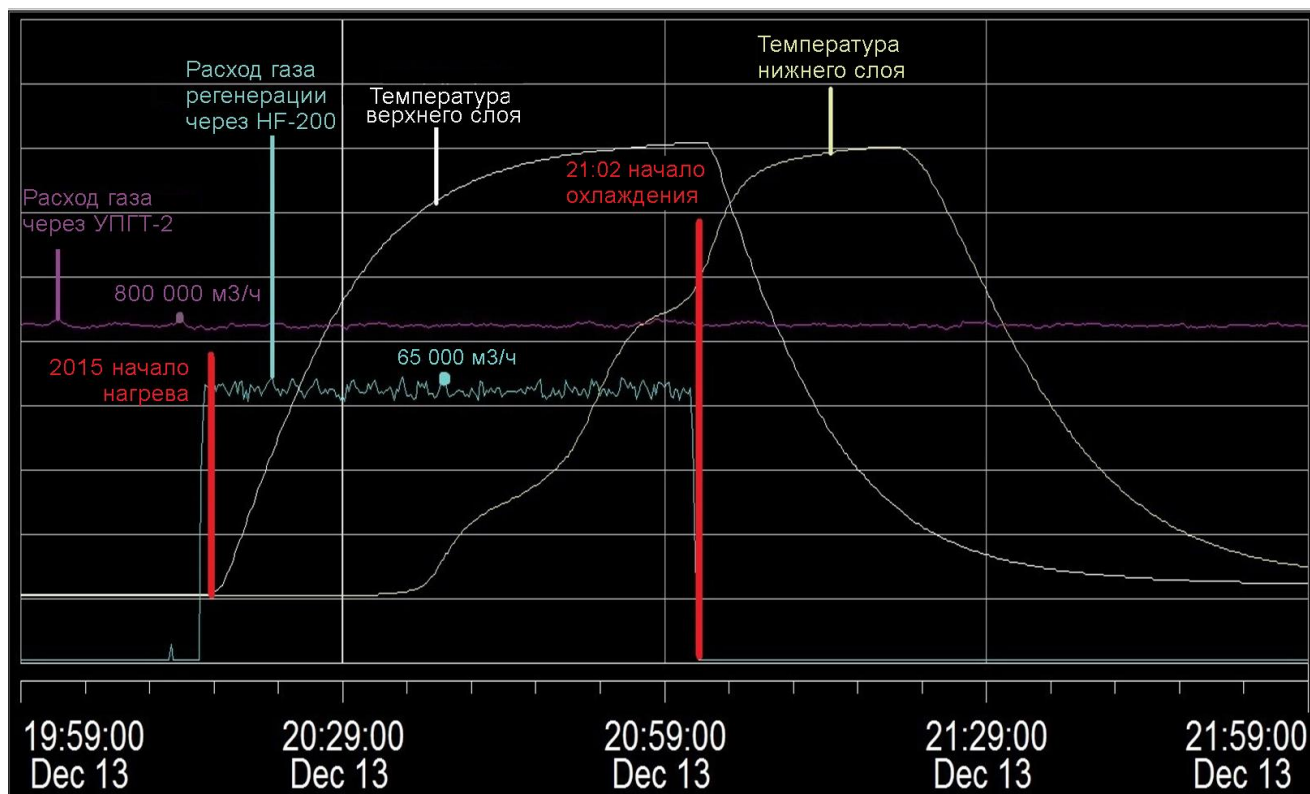


Рисунок 35 – Запись технологических параметров при среднем расходе газа регенерации 65 тыс. м³/час

Общие зависимости содержания метанола от скорости потока газа регенерации через адсорберы в продуктах очистки газа (неуглеводородная фракция) представлены на рисунке 36.

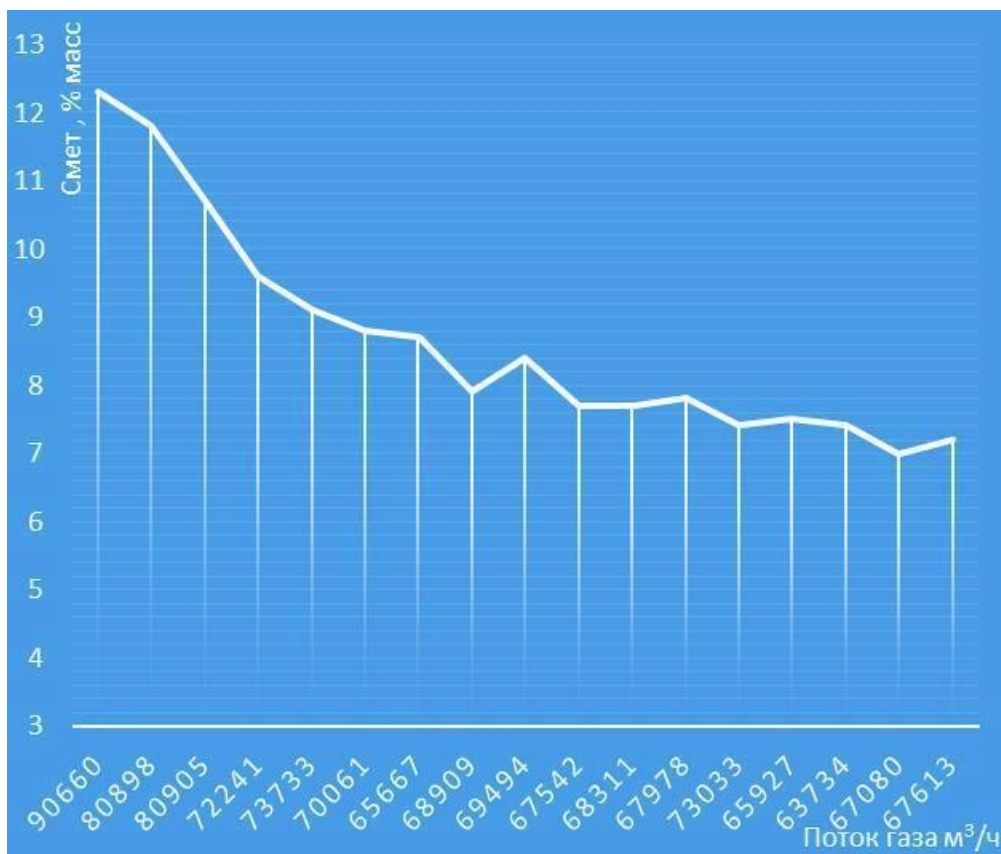


Рисунок 36 – Зависимость концентрации метанола от скорости потока газа регенерации через адсорберы в жидких продуктах очистки газа

Проведенная серия отборов проб после последовательного изменения параметров теплового потока газа регенерации в части снижения расхода газа регенерации показала, что пары метанола находятся дольше в контакте с адсорбентом, выступающим в роли катализатора. В результате этого более полно протекает конверсия метанола, приводящая к снижению его концентрации в продуктах очистки газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

4. Для адсорбентов УПГТ установлены значения силикатного модуля ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), которые оказались сопоставимыми со значениями алюмосиликатных (цеолитных) промышленных катализаторов, применяющихся для конверсии метанола в углеводороды и ДМЭ. Наиболее высокими каталитическими

свойствами обладают адсорбенты АСМ основного слоя с силикатными модулями от 35.2 до 41.8, с которыми конверсия метанола в процессе регенерации на УПГТ может достигать 88 % масс.

5. Изменение скорости потока газа регенерации со 100 тыс. до 65 тыс. м³/ч при 285–290 °С снижает концентрацию метанола в технологической (подтоварной) воде на 47.6 %. Данный эффект связан с увеличением времени контакта паров метанола с выступающим в роли катализатора адсорбентом, в результате чего интенсифицируется реакция межмолекулярной дегидратации метанола.

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Установка 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.
2. 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.
3. ГОСТ 31371.7–2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200068105> (дата обращения: 14.11.2021).
4. ГОСТ 31369–2008. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200068175> (дата обращения: 14.11.2021).
5. ГОСТ Р 53763–2009. Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200077766> (дата обращения: 14.11.2021).
6. ГОСТ Р 53762–2009. Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по углеводородам. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200076670> (дата обращения: 14.11.2021).
7. Колпакова, Н.В. Газоснабжение: учебное пособие / Н.В. Колпакова, А.С. Колпаков. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2014. – 200 с.
8. Коршак, А.А. Основы нефтегазового дела: учебник для вузов. 3-е изд., испр. и доп. / А.А. Коршак, А.М. Шаммазов. – Уфа: ООО «ДизайнПолиграфСервис», 2005. – 250 с.

9. Элияшевский, И.В. Технология добычи нефти и газа. 2-е изд., перераб. и доп. / И.В. Элияшевский. – М.: Недра, 1985. – 278 с.
10. ИТС 50–2017. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. URL: <https://docs.cntd.ru/document/555664732> (дата обращения: 14.11.2021).
11. Кобылов, Х.Х. Низкотемпературная сепарация углеводородов из природного и нефтяного попутных газов / Х.Х. Кобылов, Д.Ф. Гойибова, А.П. Назарова // Молодой ученый. – 2015. – № 7. – С. 153–155.
12. Балыбердина, И.Т. Физические методы переработки и использования газа: учебник для вузов / И.Т. Балыбердина. – М.: Недра, 1988. – 248 с.
13. Зиберт, Г.К. Подготовка и переработка углеводородных газов и конденсата. Технологии и оборудование: справочное пособие / Г.К. Зиберт, А.Д. Седых, Ю.А. Кащицкий, [и др.]. – М.: ОАО «Недра–Бизнесцентр», 2001. – 316 с.
14. Базлов, М.Н. Подготовка природного газа и конденсата к транспорту / М.Н. Базлов, А.И. Жуков, Т.С. Алексеев. – М.: Недра, 1968. – 215 с.
15. Гриценко, А.И. Сбор и промысловая подготовка газа на северных месторождениях России / А.И. Гриценко, В.А. Истомина, А.Н. Кульков. – М.: Недра, 1999. – 473 с.
16. 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.
17. Артемова, И.И. Дезактивация силикагелей при осушке и очистке природного газа на УПГТ / И.И. Артемова, С.Ю. Кондауров, И.С. Бочалов // Газовая промышленность. – 2010. – № 12. – С. 70–73.
18. Регламент по эксплуатации силикагеля на установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) КС «Портовая», КС «Краснодарская» КС «Казачья: утвержден 05.03.2018 / департамент № 308 ПАО «Газпром». – СПб., 2018. – 18 с.
19. Васюков, Д.А. Особенности протекания химических процессов при различных технологиях регенерации адсорбентов на установках подготовки газа к

транспорту / Д.А. Васюков, С.Г. Шапля, В.П. Петрук, [и др.] // Газовая промышленность. – 2021. – № 6. – С. 64–70.

20. СТО Газпром 2–2.3–143–2007. Инструкция о порядке получения от поставщиков, перевозки, хранения, отпуска и применения метанола на объектах добычи, транспорта и ПХГ ОАО «Газпром». ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – М.: ЗАО «Издательский Дом Полиграфия», 2007. – 30 с.

21. Тухбиев, Р.Ф. Использование метанола в нефтяной и газовой промышленности [Электронный ресурс] / Р.Ф. Тухбиев, Р.А. Кемалов. URL: <http://econf.rae.ru/article/9615> (дата обращения: 15.11.2021).

22. Истомин, В.А. Технологии предупреждения гидратообразования в промысловых системах: проблемы и перспективы [Электронный ресурс] / В.А. Истомин, Р.М. Минигулов, Д.Н. Грицишин, [и др.] // Газохимия. – 2009. – № 6. – С. 32–40. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologii-preduprezhdeniya-gidratoobrazovaniya-v-promyslovyh-sistemah-problemy-i-perspektivy/viewer> (дата обращения: 15.11.2021).

23. 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.

24. Лю, Цун. Анализ эффективности технологии подготовки и осушки природного газа с использованием триэтиленгликоля на газовых и газоконденсатных месторождениях: маг. дис.: 21.04.01 / Цун Лю. – Томск, 2020. – 112 с.

25. Кемалов, Р.А. Технологии получения и применения метанола: учебное пособие / Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалова. – Казань: Казанский университет, 2016. – 167 с.

26. Бабичевская, А.М. Технология очистки легкого углеводородного сырья от примеси метанола на примере Сургутского завода стабилизации конденсата: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13 / Бабичевская Алла Маратовна. – Казань, 2010. – 17 с.

27. Дияров, И.Н. Сырьевая база и ее влияние на качество выпускаемых нефтепродуктов / И.Н. Дияров, И.И. Дияров, А.М. Бабичевская // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 4. – С. 41–47.

28. Дияров, И.Н. Разработка эффективной термодинамической модели для оптимизации работы процесса газоразделения на Сургутском ЗСК ООО «Газпром переработка» ОАО «Газпром» с возможностью получения более качественной готовой продукции / И.Н. Дияров, И.И. Дияров, А.М. Бабичевская // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 1. – С. 100–102.

29. Галиулин, Р.В. Геоэкология метанола, используемого в газовой промышленности [Электронный ресурс] / Р.В. Галиулин, Р.А. Галиулина, В.Н. Башкин. URL: <https://neftegaz.ru/science/ecology/331523-geoekologiya-metanola-ispolzuemogo-v-gazovoy-promyshlennosti/> (дата обращения: 15.11.2021).

30. Андреев, О.П. Решение проблемы геоэкологических рисков в газовой промышленности. Обзорная информация / О.П. Андреев, В.Н. Башкин, Р.В. Галиулин, [и др.]. – М.: ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2011. – 78 с.

31. Линг Луис, Дж. Секреты токсикологии: пер. с англ. / М., СПб.: Дж. Линг Луис, Ф. Кларк Ричард, Б. Эриксон Тимоти. – М., СПб.: «Издательство БИНОМ», «Издательство Диалект», 2006. – 376 с.

32. Федеральные клинические рекомендации «Токсическое действие метанола и гликолей (этиленгликоля)» / Гл. ред. Ю.Н. Остапенко. – М., 2013. – 37 с.

33. Малютина, Н.Н. Патологические и клинические аспекты воздействия метанола и формальдегида на организм человека [Электронный ресурс] / Н.Н. Малютина, Л.А. Тараненко // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2. Режим доступа: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=12826> (дата обращения: 15.11.2021).

34. 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.

35. Постановление Главного государственного врача РФ от 28.01.2021 № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» // Собрание законодательства РФ. – 29.01.2021. – № 62296.

36. Аكوпова, Г.С. Производственные сточные воды газовой отрасли: источники образования, состав, очистка и утилизация / Г.С. Аكوпова, В.П. Ильченко, Н.В. Попадько // Газовая промышленность. – 2003. – № 6. – С. 76–78.

37. 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.

38. Бренчугина, М.В. Разработка технологии очистки производственных вод газоконденсатных месторождений от метанола / М.В. Бренчугина, А.С. Буйновский, З.Р. Исмагилов // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311, № 3. – С. 64–68.

39. Шаркина, В.И. Очистка водометанольной фракции от метанола на промышленном катализаторе НТК–4 / В.И. Шаркина, Л.К. Серегина, В.Г. Щанкина // Катализ в промышленности. – 2012. – № 1. – С. 61–64.

40. Мурзаков, Б.Г. Очистка метанолсодержащих вод с помощью биологических препаратов / Б.Г. Мурзаков, Г.С. Аكوпова, П.А. Маркина // Газовая промышленность. – 2005. – № 12. – С. 58–60.

41. Мурзаков, Б.Г. Выделение метилотрофных бактерий из микробиоценоза метанолсодержащих вод / Б.Г. Мурзаков, Г.С. Аكوпова, П.А. Маркина // Газовая промышленность. – 2006. – № 3. – С. 83–85.

42. Мусич, П.Г. Цеолитные катализаторы в реакции получения диметилового эфира из CO и H_2 / П.Г. Мусич, Н.И. Косова, М.А. Абраменкова // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – № 2. – С. 59–68.

43. Глебов, М.Б. Исследование получения диметилового эфира с использованием совмещенной технологии / М.Б. Глебов, Е.А. Мошняков // Химическая технология. – 2004. – Т. 2. – С. 34–44.
44. Ogawa, T. Direct dimethyl ether synthesis / T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, [et al.] // Journal of natural gas chemistry. – 2003. – Vol. 12, № 4. – P. 219–227.
45. Кипнис, М.А. Особенности синтеза метанольного компонента бифункционального катализатора получения диметилового эфира / М.А. Кипнис, Э.А. Волнина, И.А. Белостоцкий, [и др.] // Кинетика и катализ. – 2020. – Т. 61, № 1. – С. 134–143.
46. Ohira, T. Status and prospects for the development of synthetic liquid fuels-liquid fuels produced from natural gas and biomass / T. Ohira. – NISTEP Science & Technology Foresight Center, 2005. – P. 48–62.
47. Norgaard, T. Optimum technology for DME manufacturing / T. Norgaard. – Haldor Topsoe AG. First International DME Conference. – Paris, 2004. – P. 81–83.
48. Hirano, M. Dimethyl ether synthesis from carbon dioxide by catalytic hydrogenation (Part 2) hybrid catalyst consisting of methanol synthesis and methanol dehydration catalysts / M. Hirano, T. Ima, T. Yasutake, [et al.] // Journal of the Japan Petroleum Institute. – 2004. – Vol. 47, № 1. – P. 11–18.
49. Khandan, N. Synthesis of dimethyl ether over modified H–mordenite zeolites and bifunctional catalysts composed of Cu/ZnO/ZrO₂ and modified H–mordenite zeolite in slurry phase / N. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati // Catalysis letters. – 2009. – Vol. 129, № 1. – P. 111–118.
50. Plahotnik, V.A. Conversion of methanol to gasoline on commonly used Russian pentasil TSVM / V.A. Plahotnik, R.V Ermakov // Neftegazovoe delo – Oil and Gas Business. – 2008. – № 1. – P. 1–8.
51. Mikkelsen, O. The conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H–beta / O. Mikkelsen, S. Kolboe // Microporous and mesoporous materials. – 1999. – Vol. 29, № 1–2. – P. 173–184.

52. Косова, Н.И. Процесс получения диметилового эфира из синтез-газа на промышленных катализаторах синтеза и дегидратации метанола: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Косова Наталья Ивановна. – Томск, 2011. – 24 с.

53. Патент № 925928 СССР, МПК C07C43/04. Способ получения диметилового эфира: заявл.: 19.12.1979; опубл.: 07.05.1982 / Ионе К.Г., Носырева Г.Н., Вострикова Л.А., Леонов В.Е., Герич А.П., Топчий В.А.; заявитель: Ордена трудового Красного Знамени институт катализа Сибирского отделения АН СССР и Северодонецкий филиал Государственного института азотной промышленности. – 5 с.

54. Нефедов, Б.К. Влияние состава катализатора Rh–носитель и добавок различных веществ в зону реакции на карбонилирование метанола окисью углерода при атмосферном давлении / Б.К. Нефедов, Н.С. Сергеева // Известия АН СССР, серия Химия. – 1976. – № 10. – С. 2271–2276.

55. Соловьев, А.А. Метилловые эфиры метилдезоксигексопиранозидов / А.А. Соловьев, В.И. Каденцев, О.С. Чижов // Известия АН СССР, серия Химия. – 1976. – №11. – С. 2500–2505.

56. Герич, А.П. Кинетика образования диметилового эфира на γ -Al₂O₃: Метанол и его переработка / А.П. Герич, А.С. Шмелев // Сборник трудов НИИТЭХИМ и ГосНИИ Метанолпроект. – 1985. – С. 49–52.

57. Светляков, Е.Б. Кинетика реакции дегидратации метанола и гидрохлорирования диметилового эфира на катализаторах парофазного синтеза хлористого метила / Е.Б. Светляков, Р.М. Флид // Журнал физической химии. – 1966. – Т. XL, № 12. – С. 3055–3059.

58. Джигит, О.М. Отравление и возрождение поверхности силикагеля при адсорбции паров / О.М. Джигит, А.В. Киселев, Н.Н. Микос-Авгуль, [и др.] // Доклад АН СССР. – 1950. – Т. 70, № 3. – С. 441–444.

59. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев. – М.: Высшая школа, 1986. – 360 с.

60. 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.
61. Khaleel, A. Methanol dehydration to dimethyl ether over highly porous xerogel alumina catalyst: flow rate effect / A. Khaleel // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – Vol. 91, № 11. – P. 1505–1509.
62. 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.
63. Ladera, R.M. TiO₂-supported heteropoly acids for low-temperature synthesis of dimethyl ether from methanol / R.M. Ladera, J.L.G. Fierro, M. Ojeda, [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2014. – Vol. 312. – P. 195–203.
64. 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.
65. Lertjiamratn, K. Modification of acid properties and catalytic properties of AlPO₄ by hydrothermal pretreatment for methanol dehydration to dimethyl ether / K. Lertjiamratn, P. Praserttham, M. Arai, [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 378, № 1. – P. 119–123.
66. Tang, C. Efficient and selective conversion of lactic acid into acetaldehyde using a mesoporous aluminum phosphate catalyst / C. Tang // *Green Chemistry*. – 2015. – Vol. 17, № 2. – P. 1159–1166.
67. Ciftci, A. Nafion-incorporated silicate structured nanocomposite mesoporous catalysts for dimethyl ether synthesis / A. Ciftci, N.A. Sezgi, T. Dogu // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – Vol. 49, № 15. – P. 6753–6762.
68. Aboul-Fotouh, S.M.K. Effect of ultrasonic irradiation and/or halogenation on the catalytic performance of γ -Al₂O₃ for methanol dehydration to dimethyl ether / S.M.K. Aboul-Fotouh // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2013. – Vol. 41, № 9. – P. 1077–1084.

69. 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.
70. Rashidi, H. DME synthesis over MSU–S catalyst through methanol dehydration reaction / H. Rashidi, T. Hamoule, M.R. Khosravi Nikou, [et al.] // *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*. – 2013. – Vol. 2, № 4. – P. 67–73.
71. Macina, D. Mesoporous silica materials modified with alumina polycations as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol / D. Macina, Z. Piwowarska, K. Tarach, [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 74. – P. 425–435.
72. Sang, Y. Catalytic performance of hierarchical H–ZSM–5/MCM–41 for methanol dehydration to dimethyl ether / Y. Sang, H. Liu, S. He, [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. – 2013. – Vol. 22, № 5. – P. 769–777.
73. 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.
74. 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. Hessel, [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 347. – P. 741–753.
75. 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.
76. 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.
77. Ladera, R.M. TiO₂–supported heteropoly acid catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: relevance of dispersion and support interaction / R.M. Ladera, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2015. – Vol. 5, № 1. – P. 484–491.

78. 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. 320–333.

79. 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.

80. Elamin, M.M. Microwave assisted growth of SAPO–34 on β -SiC foams for methanol dehydration to dimethyl ether / M.M. Elamin, O. Muraza, Z. Malaibari, [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 274. – P. 113–122.

81. Наренков, Р.Ю. Катализ модифицированными цеолитами процесса конверсии метанола в углеводороды / Р.Ю. Наренков, Д.Ю. Кладова, В.Н. Сапунов // *Химическая промышленность сегодня*. – 2014. – № 3. – С. 11–19.

82. Топчиева, К.В. Дегидратация метилового спирта на щелочных формах цеолитов X и Y / К.В. Топчиева, А.А. Кубасов, Тьонг Ван Дао // *Вестник МГУ. Химия*. – 1972. – Т. 13, № 6. – С. 628–632.

83. Якерсон, В.И. Термодесорбция спиртов и простых эфиров с поверхности окиси алюминия / В.И. Якерсон, Л.И. Лафер, А.М. Рубинштейн // *Известия АН СССР. Химия*. – 1967. – № 1. – С. 200–201.

84. Нефедов, Б.К. Синтез диэтилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов / Б.К. Нефедов, И.В. Мишин // *Известия АН СССР. Химия*. – 1979. – № 1. – С. 196–199.

85. Хамагульгова, Н.С. Закономерности конверсии метанола в микрореакторе на цеолитах ультрасил / Н.С. Хамагульгова, С.Н. Хадишев, А.А. Кубасов // *Вестник МГУ. Химия*. – 1981. – Т. 22, № 2. – С. 156–160.

86. Tonner, S. P. Cu–TSM complex is a new effective catalyst for methanol dehydrogenation / S.P. Tonner, J.A. Christiansen // *Chemistry Letters*. – 1982. – № 11. – P. 1805–1808.

87. Патент № 841578 СССР, МПК C07C43/07. Способ получения простых эфиров: заявл.: 20.11.1975; опубл.: 23.06.1981 / Виттарио Ф., Джовани М., Бруно Н.; заявитель: Иностранная фирма «Снампрогетти С.П.А.». – 8 с.: ил.

88. 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.

89. 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.

90. Chiang, H. Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites / H. Chiang, A. Bhan // Journal of Catalysis. – 2010. – Vol. 271, № 2. – P. 251–261.

91. 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.

92. 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.

93. 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.

94. Ола, Дж. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ [Электронный ресурс] / Дж. Ола, А. Гепперт, С. Пракаш. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 368 с. Режим доступа: https://ozlib.com/814124/himiya/prevrashchenie_metanola_himicheskie_produkty_materialy (дата обращения: 06.01.2022).

95. Наренков, Р.Ю. Исследование конверсии низших спиртов и н-парафинов на цеолитных катализаторах: дис. ... канд. хим. наук / Наренков Роман Юрьевич. – М., 2015. – 143 с.

96. Рабо, Дж. Химия цеолитов и катализа на цеолитах / Дж. Рабо. – М.: Мир, 1980. – Т. 2. – Гл. 8. – С. 3–39.

97. Chen, J. SAPO-18 Catalysts and Their Bronsted Acid Sites / J. Chen, P.A. Wright., J.M. Thomas // *The Journal of Chemical Physics*. – 1994. – Vol. 98. – P. 10216–10224.

98. Patent US № 4062905 США, C07C1/20. Manufacture of light olefins: заявл.: 06.12.1976; опубл.: 13.12.1977 / Chang C.D., Lang W.H., Silvestri A.J. заявитель: Mobil Oil Corporation. – 10 с.: ил.

99. Aramendia, M.A. Catalytic application of zeolites in the methanol conversion to hydrocarbons / M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, [et al.] // *Chemistry Letters*. – 2002. – Vol. 7. – P. 672–673.

100. Кубасов, А.А. Цеолиты в катализе: сегодня и завтра / А.А. Кубасов // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – Т. 6, № 6. – С. 44–51.

101. Freeman, D. Conversion of methanol to hydrocarbons over $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ catalysts / D. Freeman, R.P.K. Wells, G.J. Hutchings // *Journal of Catalysis*. – 2002. – Vol. 205. – P. 358–365.

102. 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.

103. Sedighi, M. Methanol conversion over SAPO-34 catalysts; systematic study of temperature, space-time, and initial gel composition on product distribution and stability / M. Sedighi, J. Towfighi // *Fuel*. – 2015. – Vol. 153. – P. 382–392.

104. Wang, J. Methanol to hydrocarbons reaction over HZSM-22 and SAPO-11: effect of catalyst acid strength on reaction and deactivation mechanism / J. Wang, J. Li, S. Xu, [et al.] // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2015. – Vol. 36. – P. 1392–1402.

105. 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.

106. 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.

107. 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.

108. 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.

109. Bjorgen, M. Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH / M. Bjorgen, F. Joensen, M.S. Holm, [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 345. – P. 43–50.

110. Gujar, A.C. Reactions of methanol and higher alcohols over H-ZSM-5 / A.C. Gujar, V.K. Guda, M. Nolan, [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 363. – P. 115–121.

111. Papari, S. Comparison of two methods of iridium impregnation into HZSM-5 in the methanol to propylene reaction / S. Papari, A. Mohammadrezaei, M. Asadi, [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2011. – Vol. 16. – P. 150–154.

112. Yang, Y. The synthesis of durable B-Al-ZSM-5 catalysts with tunable acidity for methanol to propylene reaction / Y. Yang, C. Sun, J. Du, [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2012. – Vol. 24. – P. 44–47.

113. Zaidi, H.A. Catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons / H.A. Zaidi, K.K. Pant // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 96. – P. 155–160.

114. Kaarsholm, M. Phosphorous modified ZSM-5: deactivation and product distribution for MTO / M. Kaarsholm, F. Joensen, J. Nerlov, [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2007. – Vol. 62. – P. 5527–5532.

115. Wei, R. Effects of ammonium exchange and Si/Al ratio on the conversion of methanol to propylene over a novel and large partical size ZSM-5 / R. Wei., C. Li, C. Yang, [et al.] // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2011. – Vol. 20. – P. 261–265.

116. Gong, T. Coupling conversion of methanol and C4 hydrocarbon to propylene on La-modified HZSM-5 zeolite catalysts / T. Gong, X. Zhang, T. Bai,

[et al.] // *Industrial&Engineering Chemistry Research*. – 2012. – Vol. 51. – P. 13589–13598.

117. Makarfi, Y.I. Conversion of bioethanol over zeolites / Y.I. Makarfi, M.S. Yakimova, A.S. Lermontov, [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – Vol. 154. – P. 396–400.

118. Bjorgen, M. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite HZSM-5: On the origin of the olefinic species / M. Bjorgen, S. Svelle, F. Joensen, [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2007. – Vol. 249. – P. 195–207.

119. Machado, N.R.C.F. Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al]ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis / N.R.C.F. Machado, V. Calsavara, N.G.C. Astrath, [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 311. – P. 193–198.

120. Song, Z. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 zeolites / Z. Song, A. Takahashi, N. Mimura, [et al.] // *Catalysis Letters*. – 2009. – Vol. 131. – P. 364–369.

121. Hamieh, S. Methanol and ethanol conversion into hydrocarbons over HZSM-5 catalyst / S. Hamieh, C. Canaff, K.B. Tayeb, [et al.] // *The European Physical Journal Special Topics*. – 2015. – Vol. 224. – P. 1817–1830.

122. Ключкова, С.Ю. Исследование активности ряда цеолитных катализаторов в процессе получения пропилена из метанола / С.Ю. Ключкова, Н.Ю. Ермолаева, Р.Ю. Наренков, [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. – Т. XXV, № 5. – С. 37–42.

123. Куркина, А.М. Исследование конверсии биоэтанола на модифицированных алюмосиликатах / А.М. Куркина, А.В. Горбунов, Р.Ю. Наренков, [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2009. – Т. XXIII, № 6. – С. 18–21.

124. 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.

125. Wu, X. Methanol conversion on SAPO-34: reaction condition for fixed-bed reactor / X. Wu, M.G. Abraha, R.G. Anthony // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 260. – P. 63–69.
126. Haw, J.F. The Mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis / J.F. Haw, W. Song, D.M. Marcus, [et al.] // *Accounts of chemical research*. – 2003. – Vol. 36. – P. 317–326.
127. Haw, J.F. Well-defined (supra) molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis / J.F. Haw, D.M. Marcus // *Topics in Catalysis*. – 2005. – Vol. 34. – P. 41–48.
128. Chen, J. Silicoaluminophosphate number eighteen (SAPO-18): a new microporous solid acid catalyst / J. Chen, J.M. Thomas, P.A. Wright, [et al.] // *Catalysis Letters*. – 1994. – Vol. 28. – P. 241–248.
129. Mei, C. Selective production of propylene from methanol: mesoporosity development in high silica HZSM-5 / C. Mei, P. Wen, Z. Liu, [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2008. – Vol. 258. – P. 243–249.
130. Schulz, H. «Coking» of zeolites during methanol conversion: basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes / H. Schulz // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 154. – P. 183–194.
131. Кулакова, И.И. Каталитическая химия. Часть 1. Основы катализа Конспект лекций по спецкурсу / И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин – М.: МГУ, 2014. – 112 с.
132. Derouane, E.G. Elucidation of the mechanism of conversion of methanol and ethanol to hydrocarbons on a new type of synthetic zeolite / E.G. Derouane, J.B. Nagy, P. Dejaifve, [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 1978. – Vol. 53. – P. 40–55.
133. Hu, S. Highly selective formation of propylene from methanol over high-silica EU-1 zeolite catalyst / S. Hu, Y. Gong, Q. Xu, [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2012. – Vol. 28. – P. 95–99.
134. Lacarriere, A. Methanol to hydrocarbons over zeolites with MWW topology: effect of zeolite texture and acidity / A. Lacarriere, F. Luck, D. Swiercznski, [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 402. – P. 208–217.

135. Hu, S. Zhang Selective formation of propylene from methanol over high-silica nanosheets of MFI zeolite / S. Hu, J. Shan, Q. Zhang, [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 445–446. – P. 215–220.

136. Hu, S. Highly selective formation of propylene from methanol over high-silica EU-1 zeolite catalyst / S. Hu, Y. Gong, Q. Xu, [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2012. – Vol. 28. – P. 95–99.

137. Ni, X. Study of Methanol Conversion over Fe–Zn–Zr Catalyst / X. Ni, Y. Tan, Y. Han, [et al.] // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2007. – Vol. 16. – P. 326–328.

138. Chang, C.D. The conversion of methanol and others O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts II. Pressure effects / C.D. Chang, W.H. Lang, R.L. Smith, [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 1979. – Vol. 56. – P. 169–173.

139. Колесников, И.М. Катализ в нефтегазовой отрасли: учебное пособие / И.М. Колесников. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – 486 с.

140. 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.

141. Khaleel, A. Ti-doped γ -Al₂O₃ versus ZSM-5 zeolites for methanol to dimethyl ether conversion: In-situ DRIFTS investigation of surface interactions and reaction mechanism / A. Khaleel, S. Sowaid // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – Vol. 571. – P. 174–181.

142. Diep, B.T. Thermodynamic–equilibrium constants for the methanol dimethyl ether water–system / B.T. Diep, M.S. Wainwright // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1987. – Vol. 32, № 3. – P. 330–334.

143. Fazlollahnejad, M. Experimental Study and Modeling of an Adiabatic Fixed-bed Reactor for Methanol Dehydration to Dimethyl Ether / M. Fazlollahnejad, M. Taghizadeh, A. Eliassi, [et al.] // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2009. – Vol. 17, № 4. – P. 630–634.

144. Farsi, M. Modeling, simulation and control of dimethyl ether synthesis in an industrial fixed-bed reactor / M. Farsi, R. Eslamloueyan, A. Jahanmiri, [et al.] // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2011. – Vol. 50, № 1. – P. 85–94.

145. Farsi, M. Dynamic modeling and controllability analysis of DME production in an isothermal fixed bed reactor / M. Farsi // *Chemical Engineering Research Bulletin*. – 2015. – Vol. 17. – P. 40–51.

146. Ghavipour, M. Fixed-bed reactor modeling for methanol to dimethyl ether (DME) reaction over γ -Alumina using a new practical reaction rate model / M. Ghavipour, R.M. Behbahani // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – Vol. 20, № 4. – P. 1942–1951.

147. Павлюк, Ю.В. Превращение диметилового эфира и спиртов на модифицированных цеолитах ZSM-5 по данным ИК-спектроскопии in situ: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Павлюк Юрий Витальевич. – М., 2014. – 24 с.

148. Pomakhina, E.B. An in situ MAS NMR study of zeolite catalysed alkylation of polar and non-polar aromatics / E.B. Pomakhina, I.I. Ivanova, Y.G. Kolyagin, [et al.] // *Book of abstracts IX International Symposium on Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science*. – St.-Petersburg, 2001. – P. 105.

149. Ivanova, I.I. An in situ ^{13}C MAS NMR study of aniline methylation over HY zeolite / I.I. Ivanova, E.B. Pomakhina, Y.G. Kolyagin, [et al.] // *Proc. of 12th International Congress on Catalysis*. – Granada, 2000. – P. R117.

150. Ivanova, I.I. Surface species formed during aniline methylation on zeolite H-Y investigated by in situ MAS NMR / I.I. Ivanova, E.B. Pomakhina, A.I. Rebrov, [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2001. – Vol. 203. – P. 375–381.

151. Ivanova, I.I. Mechanistic study of aniline methylation over acidic and basic zeolites Y / I.I. Ivanova, E.B. Pomakhina, A.I. Rebrov, [et al.] // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2001. – Vol. 135, № 1. – P. 232–232.

152. Pomakhina, E.B. Mechanistic study of aniline methylation over basic zeolites CsNaY/CsOH investigated by in situ MAS NMR Spectroscopy /

E.B. Pomakhina, I.I. Ivanova, A.I. Rebrov, [et al.] // Book of abstracts of 43th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference. – Asilomar, 2002. – P. 115.

153. Ivanova, I.I. Aniline methylation on modified zeolites with acidic, basic and redox properties / I.I. Ivanova, O.A. Ponomareva, E.B. Pomakhina // Proc. of 2nd Int. FEZA Conf. – Taormina, 2002. – Vol. 142. – P. 659–666.

154. 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.

155. Ivanova, I.I. An *in situ*. ¹³C MAS NMR study of the zeolite-catalyzed alkylation of polar aromatics / I.I. Ivanova, E.B. Pomakhina, I.V. Borodina, [et al.] // Proc. of 14 International zeolite conference. – Cape Town, 2004. – P. 2221–2227.

156. Силикагель КСКГ КСМГ и алюмосиликагель Silcarbon, Германия [Электронный ресурс] URL: <https://insorb.ru/ru/106-silikageli-i-alyumosilikageli-silcarbon/149-obzor-marok-silikagelya-silcarbon> (дата обращения: 06.01.2022).

157. Оксид алюминия: использование в каталитических процессах [Электронный ресурс] URL: <https://ect-center.com/blog/alumina-2> (дата обращения: 06.01.2022).

158. Бушуев, Ю.Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов / Ю.Г. Бушуев. – Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2011. – 104 с.

159. Шелдон, Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа: каталитические реакции СО и Н₂ / Р.А. Шелдон; перевод с англ. С.М. Локтева. – М.: Химия, 1987. – 247 с.

160. Морозов, Л.Н. Получение диметилового эфира на медьсодержащих катализаторах / Л.Н. Морозов, Д.В. Ляхин, В.В. Костров, [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, № 6. – С. 111–113.

161. Сенников, А.А. Изменение селективности катализаторов CuO/Al₂O₃ в процессе конверсии метанола при модифицировании поверхности оксида алюминия калием / А.А. Сенников, Л.Н. Морозов, В.Е. Потемкина // Известия

высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2007 . – № 10. – С. 129–132 .

162. Стационарная установка термического обезвреживания жидких отходов КТО–1000.БМ.КСЖ. Руководство по эксплуатации. Паспорт РЭ–ПС–087. – Спб., 2013. – 174 с.

163. ГОСТ Р 54389–2011. Конденсат газовый стабильный. Технические условия. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200077766> (дата обращения: 14.11.2021).

164. СТО 61182334–004–2011. Адсорбент силикагелевый микропористый АСМ. – М.: Газпром, 2011. – 24 с.

165. ТУ 20.13.24–047–61182334–2016. Адсорбент силикагелевый влагостойкий АСМ-ВС. Технические условия. – М.: Газпром, 2016. – 17 с.

166. ТУ 2163–007–839450154–2009. Адсорбент-осушитель природного газа (НИАП–АОС). Технические условия. М.: Газпром, 2009. – 14 с.

167. ГОСТ 31370–2008 (ИСО 10715:1997). Газ природный. Руководство по отбору проб. – М.: Стандаринформ, 2009. – 46 с.

168. ГОСТ 2517–2012. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. – М.: Стандаринформ, 2014. – 37 с.

169. Вигдергауз, М.С. Метрология количественных хроматографических измерений: учебное пособие к спецкурсу для студентов по специальности «Химия» / М.С. Вигдергауз. – Куйбышев: Куйбышевский государственный университет. –1989. – 46 с.

170. СТО Газпром 5.5–2007. Конденсат газовый нестабильный. Методика определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава. ОАО «Газпром». – М.: Газпром, 2007. – 86 с.

171. СТО Газпром 5.45–2007. Определение молярной доли метанола хроматографическим методом. – М.: Газпром, 2007. – 29 с.

172. ГОСТ Р 53367–2009. Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом. – М.: Стандаринформ, 2019. – 28 с.

173. ГОСТ Р 50802–95. Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов. – М.: Стандартиформ, 2008. – 11 с.

174. 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.

175. ГОСТ 3956–76. Силикагель технический. Технические условия: государственный стандарт союза ССР. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 16 с.

176. Сычев, С.Н. Высокоэффективная жидкостная хроматография на микроколоночных хроматографах серии «Милихром» / С.Н. Сычев, К.С. Сычев, В.А. Гаврилина. – Орел: Изд-во Орловского государственного технического университета, 2002. – 134 с.

177. Отто, М. Современные методы аналитической химии. В 2 т. / пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. – М.: Техносфера, 2004. – Т. 2. – 416 с.

178. 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.

179. Крацш, Т. Руководство по газовой хроматографии: в 2-х ч. Ч. 2. Пер. с нем. / под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. – М.: Мир, 1988. – Гл. VII. – С. 33–39.

180. 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. – Т. 24, № 8. – С. 17–21.

181. Абызов, А.М. Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ на минидифрактометре «Дифрей»: учебное пособие / А.М. Абызов. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2008. – 95 с.

182. Ахметов, С.А. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: учебное пособие / под ред. С.А. Ахметова. – М.: Химия, 2005. – 217 с.

183. 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.

184. Костина, А.С. Разработка методики контроля каталитической активности силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир / А.С. Костина, И.А. Колычев, А.В. Руденко // Сборник научных трудов по материалам 2-й Всероссийской конференции «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения», г. Саратов. – 2020. – С. 262–265.

185. Костина, А.С. Понижение содержания метанола в продуктах адсорбционной очистки природного газа конверсией в диметиловый эфир / А.С. Костина, А.В. Руденко, И.А. Колычев, [и др.] // Сборник материалов VIII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», г. Чебоксары. – 2020. – С. 52–53.

186. Руденко, А.В. Уменьшение концентрации метанола в технологических отходах установки подготовки газа к транспорту при оптимизации технологического режима регенерации адсорбентов / А.В. Руденко, А.С. Костина, И.А. Колычев // Сборник научных трудов по материалам 2-й Всероссийской конференции «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения», г. Саратов. – 2020. – С. 73–76.

Приложение А

Сертификат качества силикагелевого адсорбента основного слоя

BASF KC-Trockenperlen Н для УПГТ



BASF Catalysts Germany GmbH
Große Drakenburger Strasse 93 - 97
31582 Nienburg / Weser
Germany

БАСФ Катализист Германия ГмБХ
Завод Нинбург
Гроссе Дракенбургер штрассе, 93-97
31582 Нинбург
Германия

Contact:
Customer Service
Tel.: #31 30 6669226
Telefax: #31 30 6669312

Ответственное лицо:
Обслуживание клиентов
Тел.: # 31 30 6669226
Факс: # 31 30 6669312

Inspection Certificate 2.2
Сертификат качества 2.2
according to DIN-EN 10204
согласно DIN-EN 10204

Customer: Gazprom Komplektsiya LLC
Building 1
8 Stroileley Street
119991 Moscow

Product: KC-Trockenperlen Н 2050

Наименование продукта: Силикагель KC-Трокенперлен Н 2050

Клиент: ООО "Газпром комплектация"
ул.Строителей, д.8, корп.1
Москва, 119991

Contract No.: 50-014/13-0425k
№ контракта: 50-014/13-0425k

Quantity: 8.840 kg
Количество: 8840 кг

Chargen No. 0009093135 / Lot 17
Номер продукции: 0009093135

Order No.: 3401668996
Заказ №: 3401668996

Attribute Параметры	Unit Ед. изм.	Specified Value Указанное значение	Actual Value Фактическое значение
Proportion > 5,0 mm Величина зерна > 5,0 мм	[wt. %] [вес. %]	< 2	1,0
Proportion < 2,0 mm Величина зерна < 2,0 мм	[wt. %] [вес. %]	< 1	0,1
Proportion < 1,0 mm Величина зерна < 1,0 мм	[wt. %] [вес. %]	< 0,5	0,0
Average particle diameter Средний диаметр зерна	[mm] [мм]	3,2 - 3,8	3,6
Packed bulk density Насыпной вес	[kg/L] [кг/л]	0,68 - 0,71	0,70
Crush strength Прочность на раздавливание	[N/bead] [Н]	> 170	258
Attrition Истирание (Mil-D)	[wt. %] [вес. %]	< 0,05	0,04
Content of whole beads Цельные гранулы	[wt. %] [вес. %]	> 80	85,6
BET Surface area Специфическая поверхность	[m ² /g] [м ² /г]	700 - 780	760
Pore volume Объем пор	[cm ³ /g] [см ³ /г]	0,50 - 0,55	0,51
Water adsorption capacity at 10% r.h. Емкость равновесия при 10% от. Вл.	[wt. %] [вес. %]	> 5,0	5,6
Water adsorption capacity at 80% r.h. Емкость равновесия при 80% от. Вл.	[wt. %] [вес. %]	> 45	47,2
content Al ₂ O ₃ Химический состав Al ₂ O ₃	[wt. %] [вес. %]	max. 3	2,8
content Na Химический состав Na	[wt. %] [вес. %]	max. 0,1	0,04
content SO ₄ Химический состав SO ₄	[wt. %] [вес. %]	max. 0,1	0,05

FB-0007-R002

Date: 16.09.2013
Дата:

Приложение Б

Сертификат качества силикагелевого адсорбента защитного слоя

BASF KC-Trockenperlen WS для УПГТ



The Chemical Company

BASF Catalysts Germany GmbH
Große Drakenburger Strasse 93 - 97
31582 Nienburg / Weser
Germany

БАСФ Катализаторы Германия ГмБХ
Завод Нинбург
Гроссе Дракенбургер штрассе, 93-97
31582 Нинбург
Германия

Contact: -
Customer Service
Tel.: #31 30 6669226
Telefax: #31 30 6669312

Ответственное лицо:
Обслуживание клиентов
Тел.: #31 30 6669226
Факс: #31 30 6669312

Inspection Certificate 2.2
Сертификат качества 2.2
according to DIN EN 10204
согласно DIN EN 10204

Customer: Gazprom Komplektatsiya LLC
Building 1
8 Stroileley Street
119991 Moscow

Product: KC-Trockenperlen® WS 2050
Наименование продукта: Силикагель KC-Трохенперлен WS 2050

Клиент: ООО "Газпром комплектация"
ул.Строителей, д.8,корп.1
Москва,119991

Contract No.: 50-014/13-0425k
№ контракта: 50-014/13-0425k

Quantity: 8.840 kg
Количество: 8840 кг

Chargen No.: 0002352406 Lot 28
Номер продукции: 0002352406

Order No.: 3401668996
Заказ №: 3401668996

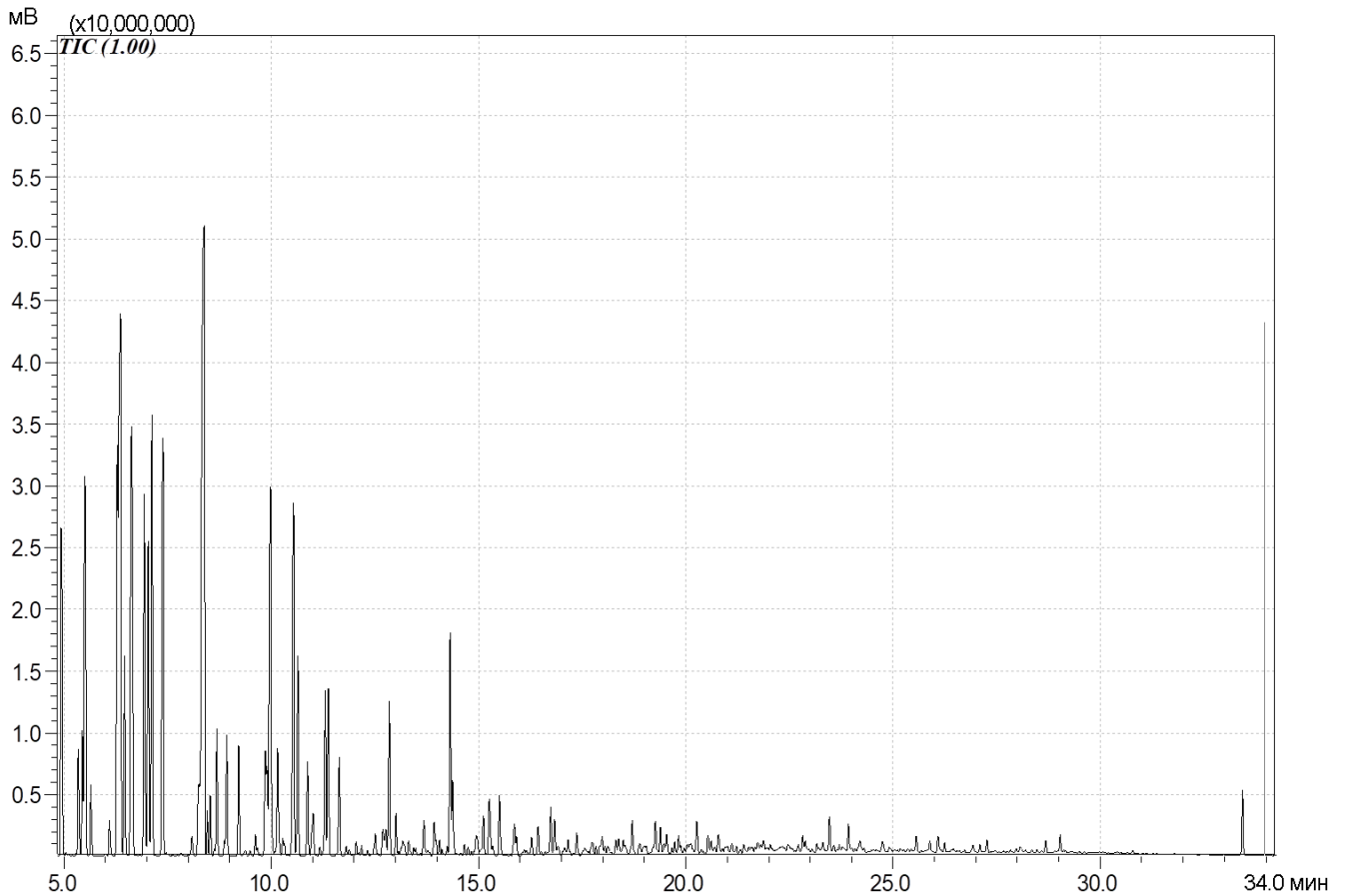
Attribute Параметры	Unit Ед. изм.	Specified Value Указанное значение	Actual Value Фактическое значение
Proportion > 5,0 mm Величина зерна > 5,0 мм	[wt.%] [вес %]	< 2	0,4
Proportion < 2,0 mm Величина зерна < 2,0 мм	[wt.%] [вес %]	< 1	0,1
Proportion < 1,0 mm Величина зерна < 1,0 мм	[wt.%] [вес %]	< 0,5	0,0
Average particle diameter Средний диаметр зерна	[mm] [мм]	3,2 - 3,8	3,5
Packed bulk density Насыпной вес	[kg/L] [кг/л]	0,65 - 0,71	0,67
Crush strength Прочность на раздавливание	[N/bead] [Н]	> 110	135
Attrition Истирание (Mil-D)	[wt.%] [вес %]	< 0,10	0,02
Content of whole beads Целые гранулы	[wt.%] [вес %]	> 80	96,1
BET Surface area Специфическая поверхность	[m ² /g] [м ² /г]	630 - 680	668
Pore volume Объем пор	[cm ³ /g] [см ³ /г]	0,43 - 0,52	0,44
Water adsorption capacity at 10% r.h. Емкость равновесия при 10% от. Вл.	[wt.%] [вес %]	> 3,5	4,3
Water adsorption capacity at 80% r.h. Емкость равновесия при 80% от. Вл.	[wt.%] [вес %]	> 35	40,0
Chemical composition Химический состав			
content Al ₂ O ₃ содержание Al ₂ O ₃	[wt.%] [вес %]	max. 4	3,3
content Na содержание Na	[wt.%] [вес %]	max. 0,1	0,04
content SO ₄ содержание SO ₄	[wt.%] [вес %]	max. 0,1	0,04

FB-0007-R002

Date: 23.09.2013
Дата:

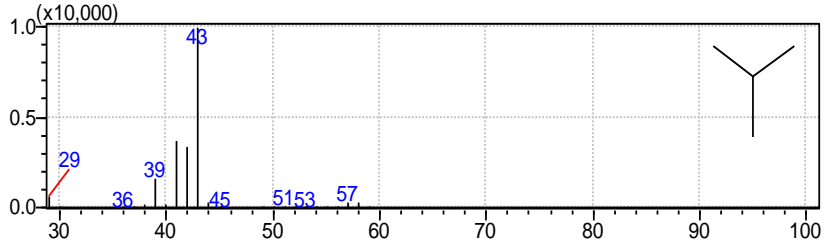
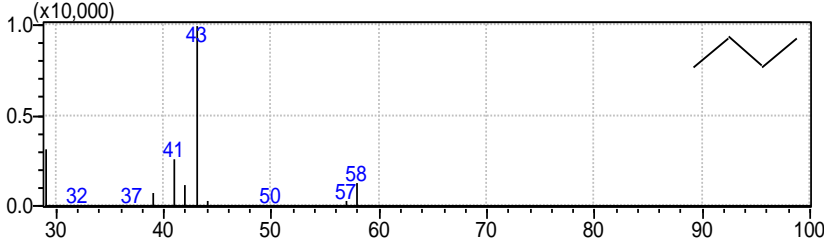
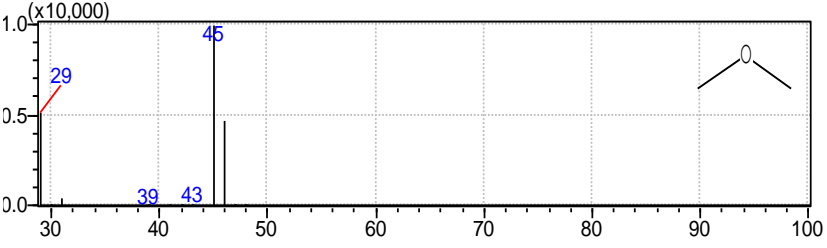
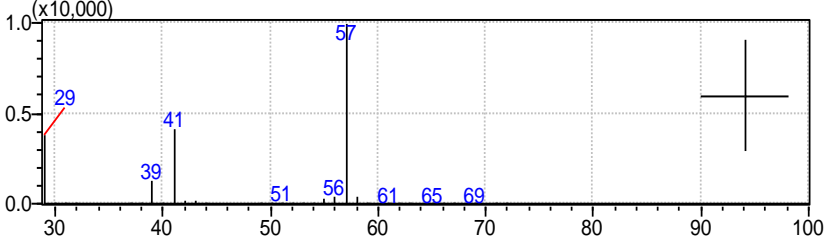
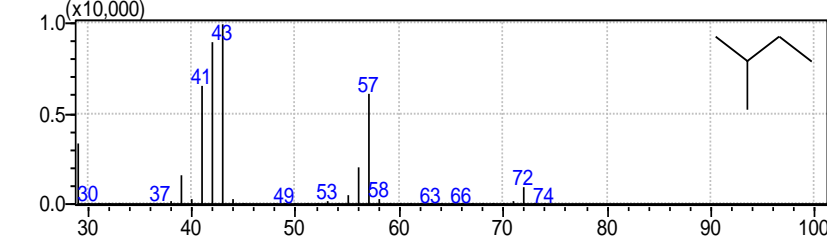
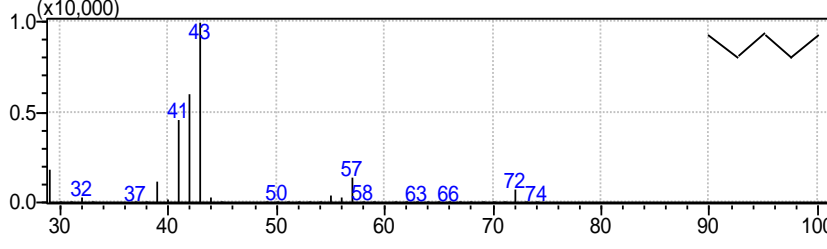
Приложение В

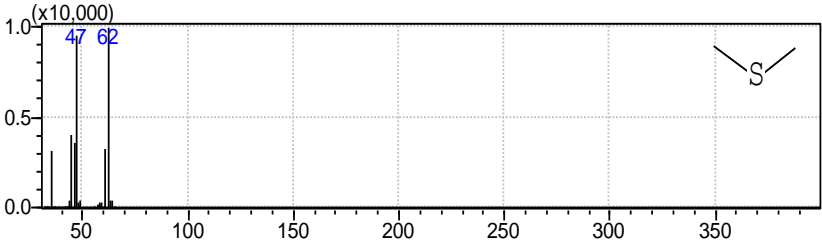
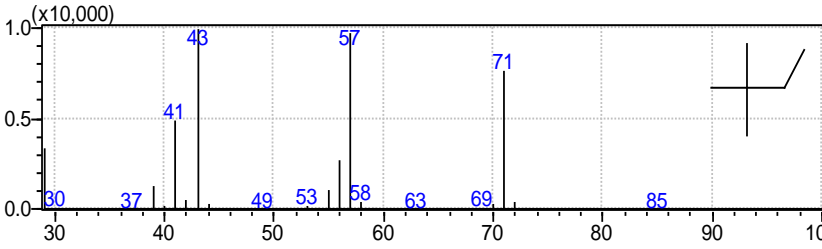
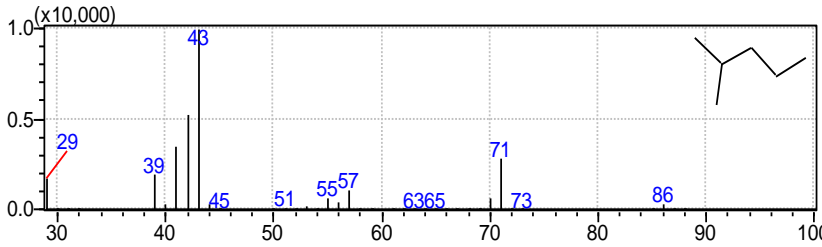
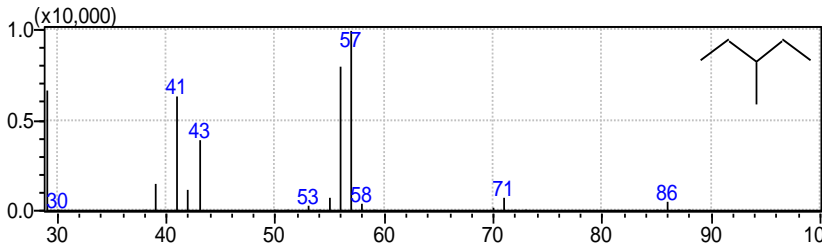
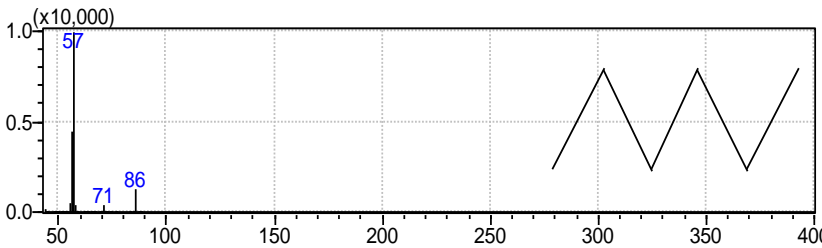
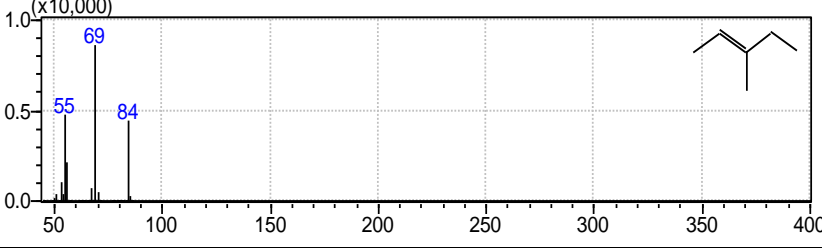
Хроматограмма газового конденсата, полученная на хроматографе с МСД
(полный ионный ток)

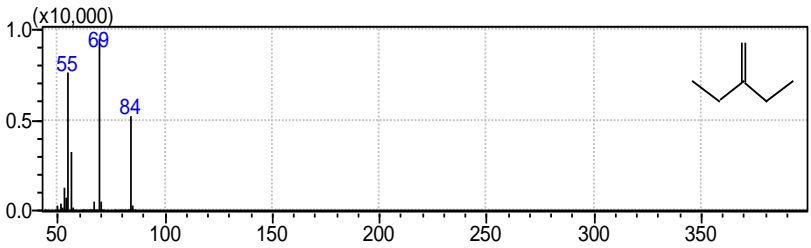
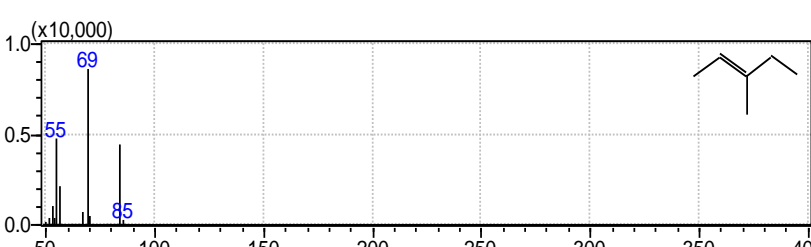
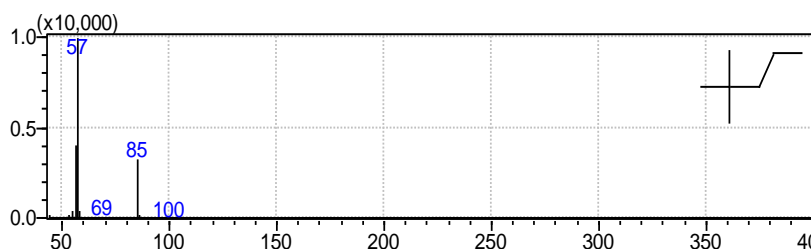
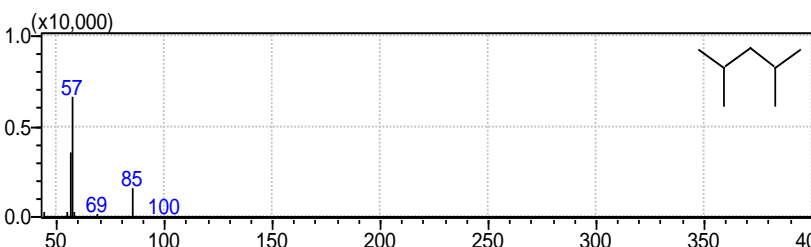
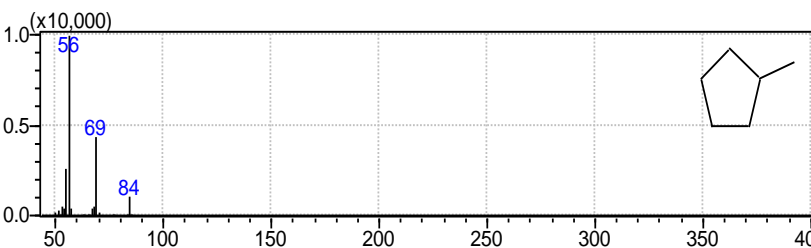
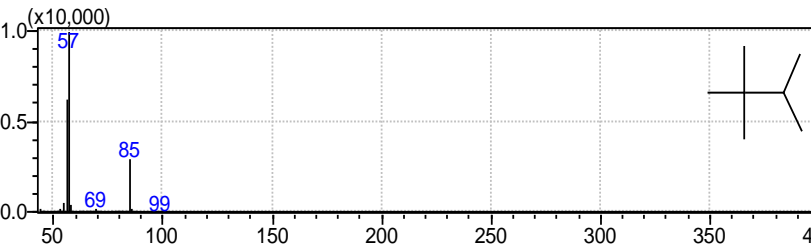


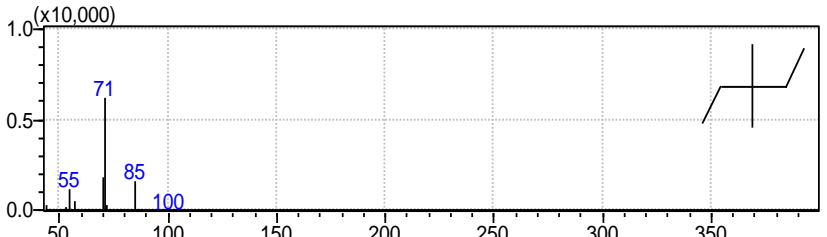
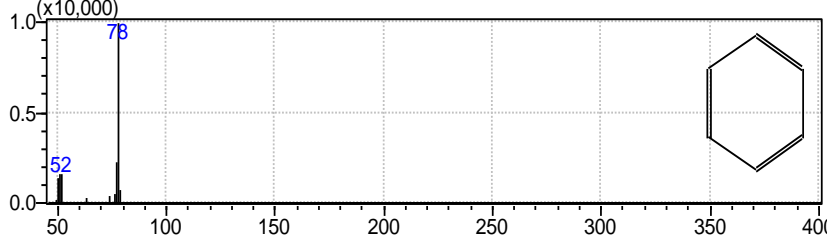
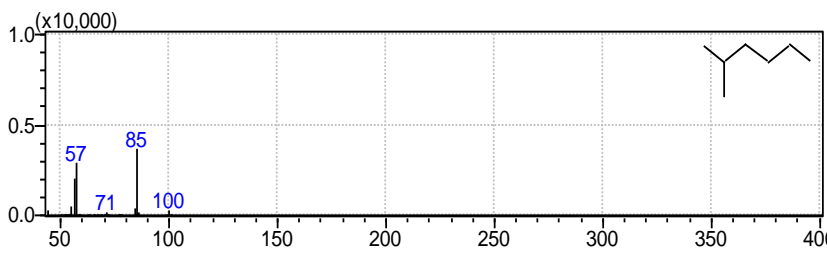
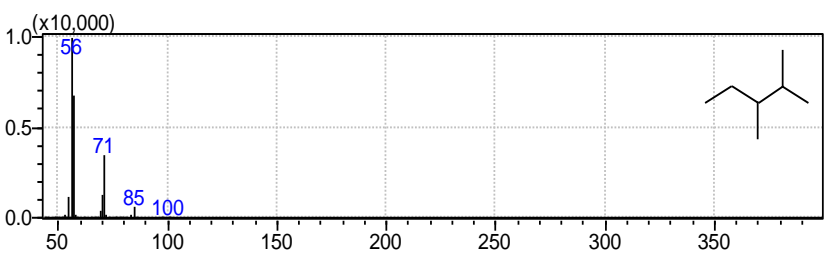
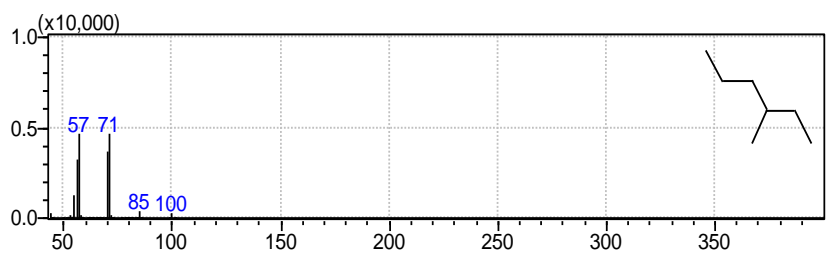
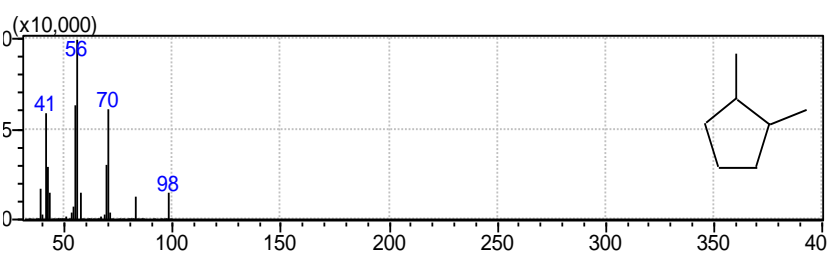
Результаты расшифровки масс-спектров хроматографических пиков на
хроматограмме газового конденсата стабильного

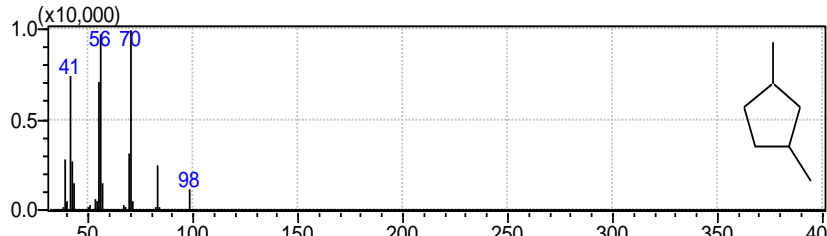
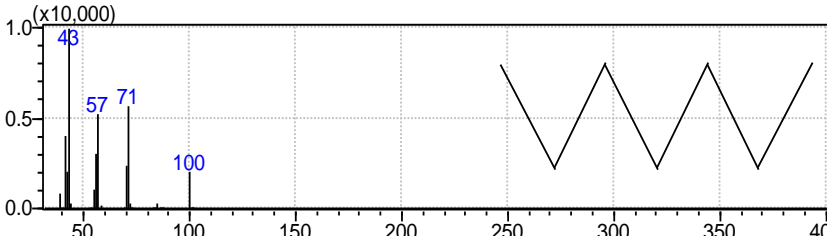
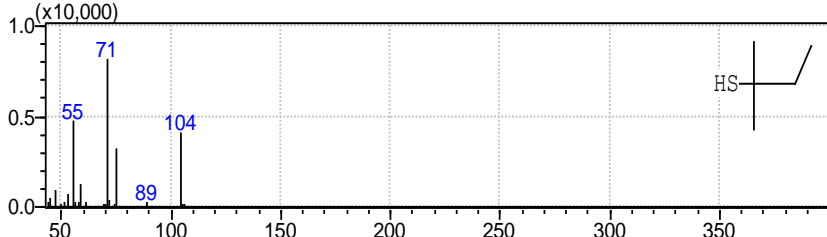
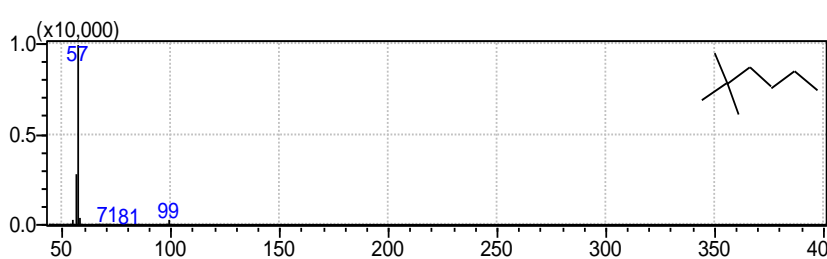
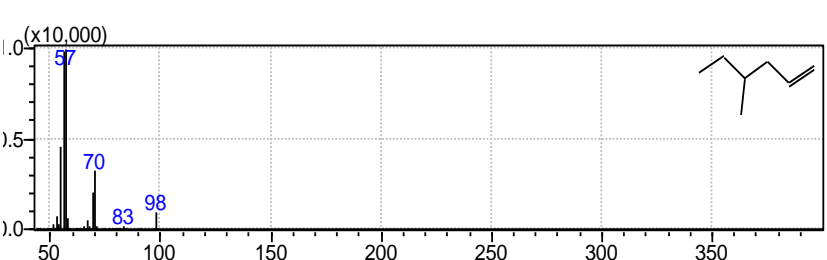
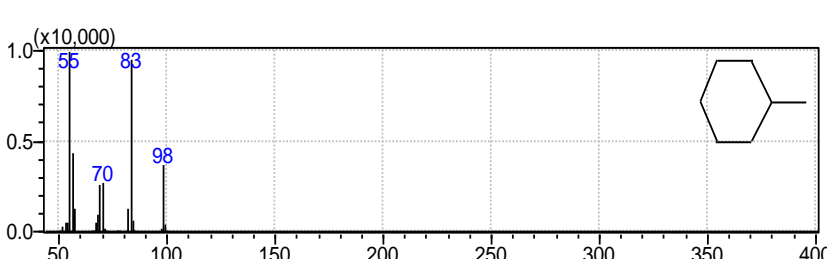
Время, мин	Название компонента	Массовый спектр
3.43	пропан	

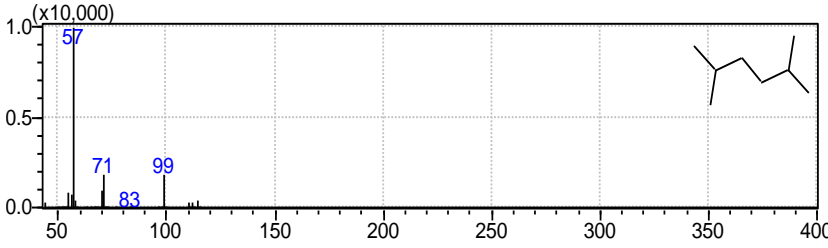
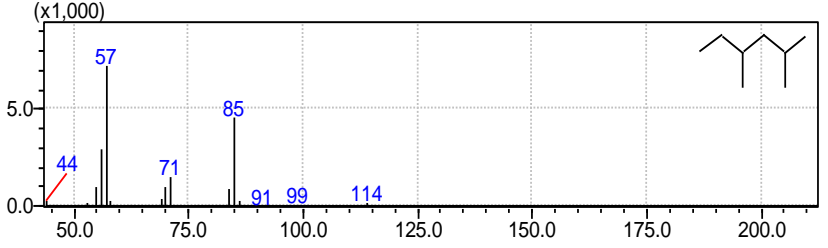
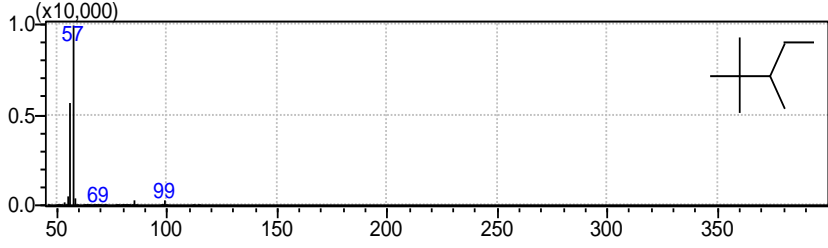
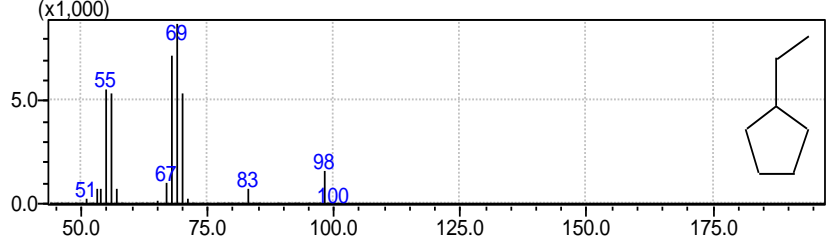
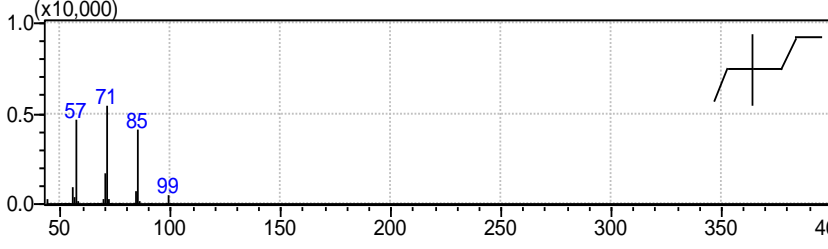
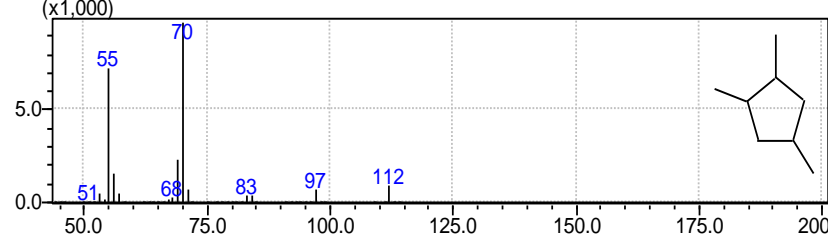
3.51	и-бутан	 <p>Mass spectrum of n-butane. The y-axis represents relative intensity (x10,000) from 0.0 to 1.0. The x-axis represents m/z from 30 to 100. The base peak is at m/z 43. Other significant peaks are labeled at m/z 29, 36, 39, 45, 51, 53, and 57. The chemical structure of n-butane is shown in the top right corner.</p>
3.57	бутан	 <p>Mass spectrum of butane. The y-axis represents relative intensity (x10,000) from 0.0 to 1.0. The x-axis represents m/z from 30 to 100. The base peak is at m/z 43. Other significant peaks are labeled at m/z 32, 37, 41, 50, 57, and 58. The chemical structure of butane is shown in the top right corner.</p>
3.49	диметиловый эфир	 <p>Mass spectrum of dimethyl ether. The y-axis represents relative intensity (x10,000) from 0.0 to 1.0. The x-axis represents m/z from 30 to 100. The base peak is at m/z 29. Other significant peaks are labeled at m/z 39, 43, and 45. The chemical structure of dimethyl ether is shown in the top right corner.</p>
3.63	нео-пентан	 <p>Mass spectrum of neo-pentane. The y-axis represents relative intensity (x10,000) from 0.0 to 1.0. The x-axis represents m/z from 30 to 100. The base peak is at m/z 29. Other significant peaks are labeled at m/z 39, 41, 51, 56, 61, 65, and 69. The chemical structure of neo-pentane is shown in the top right corner.</p>
3.82	2-метилбутан	 <p>Mass spectrum of 2-methylbutane. The y-axis represents relative intensity (x10,000) from 0.0 to 1.0. The x-axis represents m/z from 30 to 100. The base peak is at m/z 43. Other significant peaks are labeled at m/z 30, 37, 41, 49, 53, 57, 58, 63, 66, 72, and 74. The chemical structure of 2-methylbutane is shown in the top right corner.</p>
3.95	пентан	 <p>Mass spectrum of pentane. The y-axis represents relative intensity (x10,000) from 0.0 to 1.0. The x-axis represents m/z from 30 to 100. The base peak is at m/z 43. Other significant peaks are labeled at m/z 32, 37, 41, 50, 57, 58, 63, 66, 72, and 74. The chemical structure of pentane is shown in the top right corner.</p>

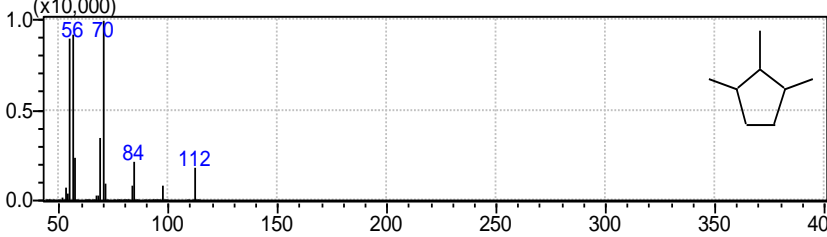
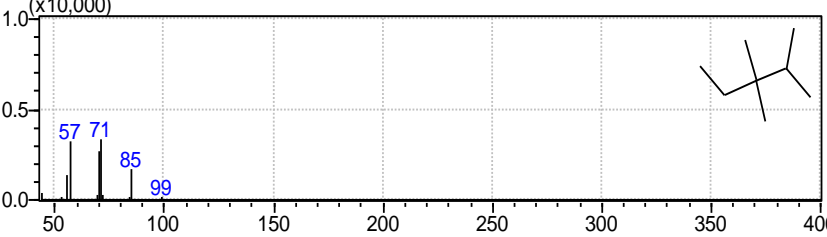
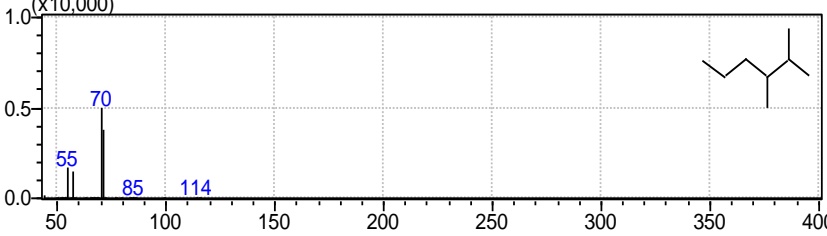
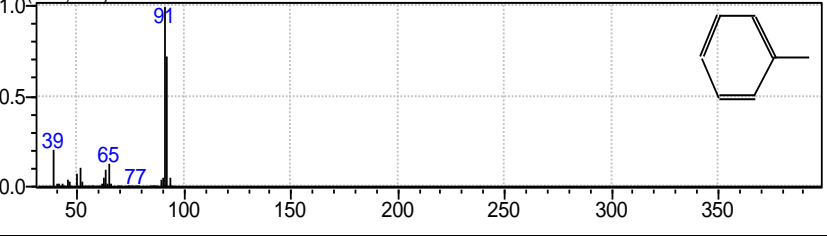
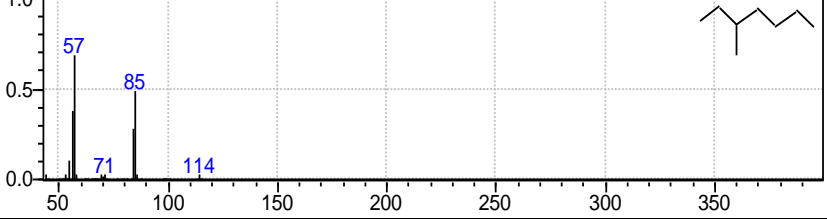
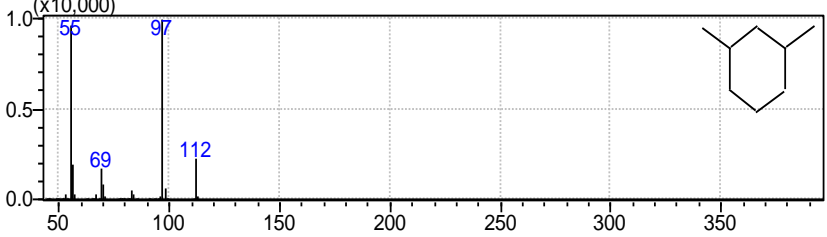
4.12	диметилсульфид	 <p>Mass spectrum of dimethyl sulfide (DMS) showing peaks at m/z 47 and 62. The y-axis is labeled (x10,000) and ranges from 0.0 to 1.0. The x-axis ranges from 0 to 350. A chemical structure of DMS is shown in the top right corner.</p>
4.21	2,2-диметилбутан	 <p>Mass spectrum of 2,2-dimethylbutane showing peaks at m/z 41, 43, 57, and 71. The y-axis is labeled (x10,000) and ranges from 0.0 to 1.0. The x-axis ranges from 30 to 100. A chemical structure of 2,2-dimethylbutane is shown in the top right corner.</p>
4.52	2-метилпентан	 <p>Mass spectrum of 2-methylpentane showing peaks at m/z 29, 39, 43, 45, 51, 55, 57, 63, 65, 71, 73, and 86. The y-axis is labeled (x10,000) and ranges from 0.0 to 1.0. The x-axis ranges from 30 to 100. A chemical structure of 2-methylpentane is shown in the top right corner.</p>
4.71	3-метилпентан	 <p>Mass spectrum of 3-methylpentane showing peaks at m/z 41, 43, 53, 57, 58, 71, and 86. The y-axis is labeled (x10,000) and ranges from 0.0 to 1.0. The x-axis ranges from 30 to 100. A chemical structure of 3-methylpentane is shown in the top right corner.</p>
4.94	гексан	 <p>Mass spectrum of hexane showing peaks at m/z 57, 71, and 86. The y-axis is labeled (x10,000) and ranges from 0.0 to 1.0. The x-axis ranges from 50 to 400. A chemical structure of hexane is shown in the top right corner.</p>
5.05	3-метил-2-пентен	 <p>Mass spectrum of 3-methyl-2-pentene showing peaks at m/z 55, 69, and 84. The y-axis is labeled (x10,000) and ranges from 0.0 to 1.0. The x-axis ranges from 50 to 400. A chemical structure of 3-methyl-2-pentene is shown in the top right corner.</p>

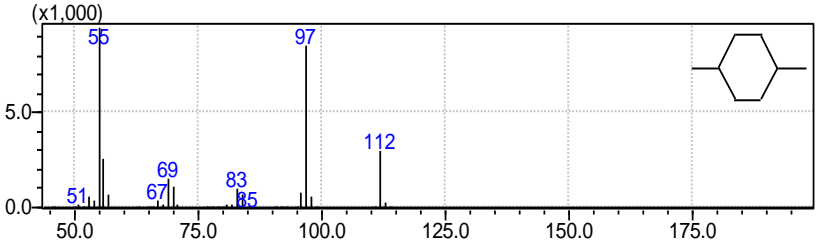
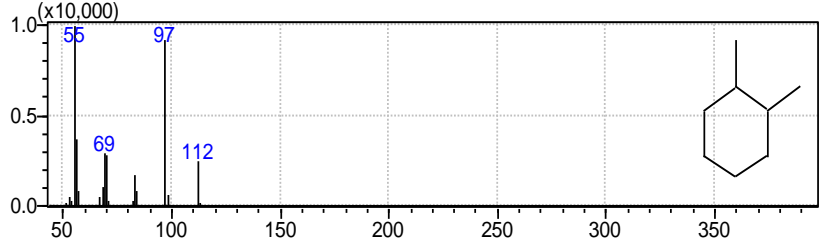
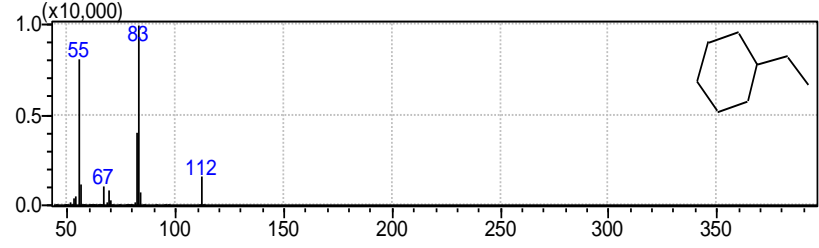
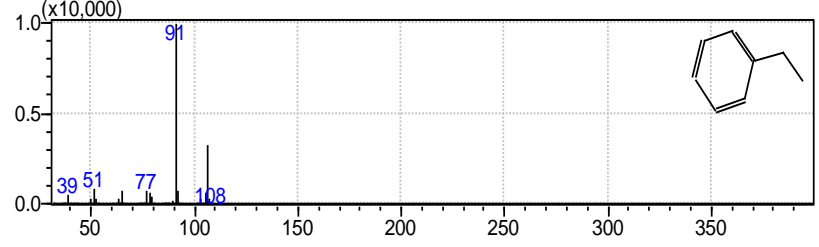
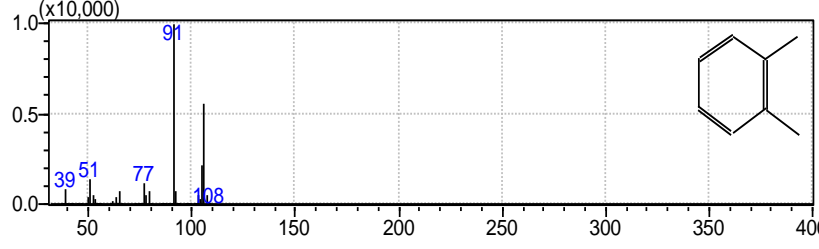
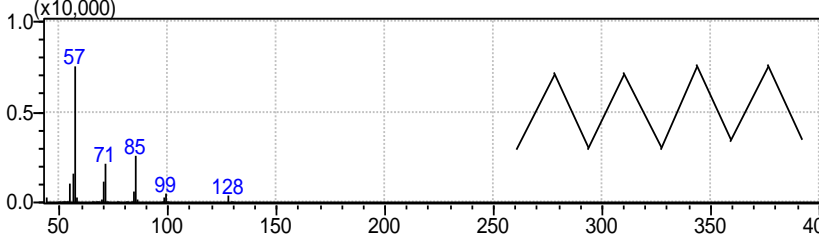
5.12	3-метилпентан	
5.29	3-метил-2-пентен	
5.35	2,2-диметилпентан	
5.44	2,4- диметилпентан	
5.52	метилциклопентан	
5.64	2,2,3-триметилбутан	

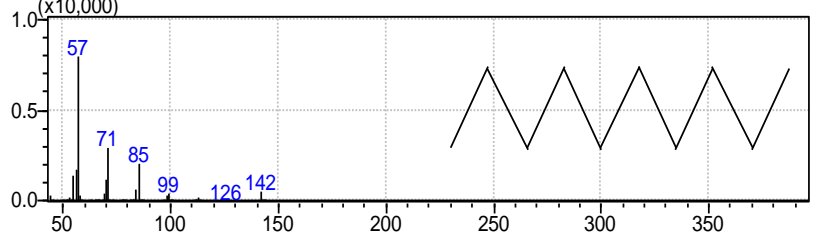
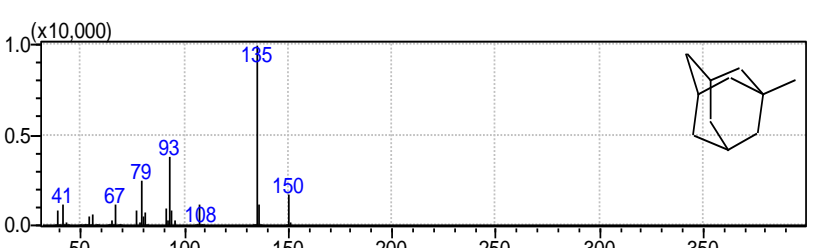
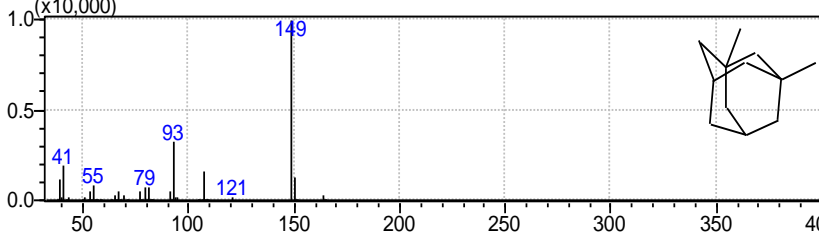
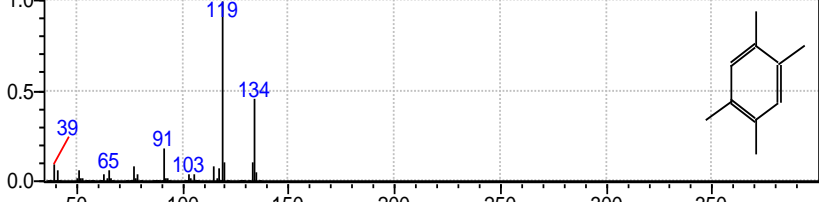
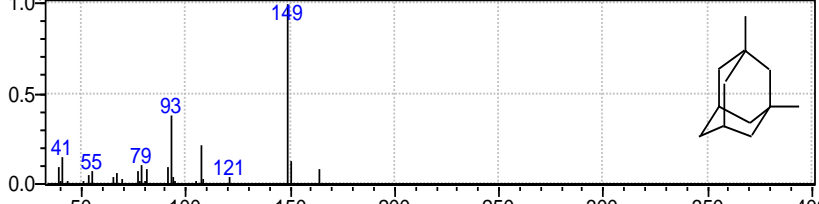
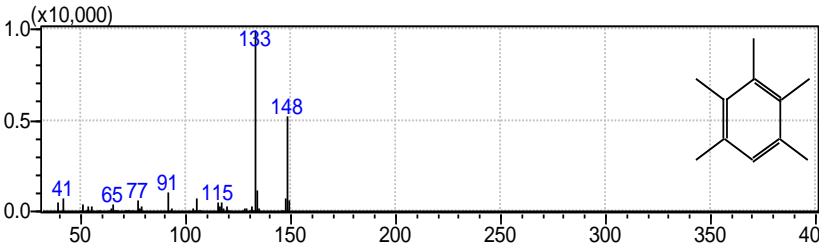
6.10	3,3-диметилпентан	
6.29	бензол	
6.38	2-метилгексан	
6.46	2,3-диметилпентан	
6.63	3-метилгексан	
7.15	1,2-диметилциклопентан	

7.06	1,3- диметилциклопентан	
7.42	гептан	
8.01	2-метил-2-бутантиол	
8.08	2,2-диметилгексан	
8.25	4-метилгексен-1	
8.35	метилциклогексан	

8.46	2,5-диметилгексан	
8.53	2,4- диметилгексан	
8.63	2,2,3- триметилпентан	
8.69	ЭТИЛЦИКЛОПЕНТАН	
8.87	3,3-диметилгексан	
8.93	1-транс-2-транс-4- триметилцикло- пентан	

9.22	транс,цис-1,2,3- триметилцикло- пентан	
9.49	2,3,3- триметилцикло- пентан	
9.62	2,3-диметилгексан	
9.98	метилбензол	
10.16	3-метилгептан	
10.54	1,3- диметилциклогексан	

10.64	1,4- диметилциклогексан	
11.38	транс-1,2- диметилциклогексан	
12.84	этилциклогексан	
13.94	этилбензол	
14.40	1,2-диметилбензол	
15.51	нонан	

19.40	декан	
23.47	адамантан	
23.93	трицикло[3.3.1.1 (3,7)]декан	
24.75	1,2,4,5-тетраметилбензол	
26.09	трицикло[3.3.1.1 (3,7)]декан	
28.69	1,2,3,4,5-пентаметилбензол	

29.04	н-тридекан	<p>(x10,000)</p> <p>43 57 85 99 113 141 184</p>
33.45	1,2,3,4,5,6-гексаметилбензол	<p>(x1,000)</p> <p>32 41 55 65 77 91 103 105 119 131 147 149 162</p> <chem>Cc1c(C)c(C)c(C)c1C</chem>
34.84	1-изопропил-2,3,4,5-тетраметилбензол	<p>(x10,000)</p> <p>41 55 77 91 133 161 176</p> <chem>CC(C)c1c(C)c(C)c(C)c1</chem>