

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ СИЛИКАГЕЛЕЙ В УСЛОВИЯХ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР

© З. А. Темердашев¹, А. С. Костина¹, А. В. Руденко², И. А. Колычев², А. М. Васильев¹

¹ Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149

² Краснодарский ЛПУМГ филиал ООО «Газпром трансгаз Краснодар»,
350051, г. Краснодар, ул. Дзержинского, д. 36
E-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в Редакцию 20 октября 2020 г.

После доработки 20 февраля 2021 г.

Принята к публикации 20 марта 2021 г.

Рассмотрены особенности конверсии метанола в диметиловый эфир с использованием адсорбентов на силикагелевой основе, модифицированных оксидом алюминия, различных марок (АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS) и адсорбента марки НИАП-АОС, используемых в промышленных адсорбционных установках при очистке природного газа. Методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота охарактеризованы состав и структурные характеристики промышленных адсорбентов, которые сопоставлены с их каталитической активностью. Получены зависимости концентрации образующегося диметилового эфира от температуры протекания реакции и скорости потока газа-носителя на адсорбентах. В качестве побочных продуктов конверсии метанола на исследованных адсорбентах в реакционной смеси идентифицировали метаналь, диэтиловый эфир, ацетон, метилацетат и этанол. Результаты термокatalитических превращений метанола на адсорбентах показали перспективность применения модифицированного 4.6%-ным оксидом алюминия силикагеля марки АСМ при очистке природного газа в промышленности, использование которого способствует сокращению выбросов метанола в атмосферу. При 290°C и скорости потока азота 1200 мл·мин⁻¹ с концентрацией метанола 197 ± 3 мг·л⁻¹ конверсия метанола на адсорбенте АСМ 1 достигала 91 мас%, выход диметилового эфира — 49 мас%.

Ключевые слова: газ природный; конверсия метанола; модифицированные силикагелевые адсорбенты; оксид алюминия; диметиловый эфир

DOI: 10.31857/S0044461821050042

При добыче и транспортировке природного газа на внутренних стенках труб могут образовываться газовые гидраты, уменьшающие пропускную способность газопроводов [1]. Ввод метанола в системы газораспределения позволяет при низкой стоимости и доступности реагента достигнуть низкой температуры замерзания водных растворов и высокой активности ингибирования и является одним из эффективных вариантов предупреждения образования газовых гидратов [2]. Однако применение ингибиторов на основе метанола имеет и серьезные недостатки. Это прежде всего высокая токсичность и пожароопасность метанола, а также высокая упругость его паров

[3]. На газодобывающих предприятиях при осушке газа очень актуальной становится возможность утилизации метанола путем его превращения в диметиловый эфир на кислотно-основных катализаторах, обусловленная особенностями работы промышленных установок подготовки газа к транспорту.

Установка подготовки газа к транспорту работает в циклическом режиме адсорбция–регенерация–охлаждение. Стадия адсорбции протекает при 20°C и давлении 6.2 МПа, регенерации — при 280–290°C и давлении 6.2 МПа [4]. Технологически первоначально происходит очистка природного газа от влаги на модифицированных оксидом алюминия адсорбентах

различных марок на основе диоксида кремния, составляющих защитный слой — силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS, адсорбент на основе оксида алюминия НИАП-АОС. Затем газ очищается от тяжелых углеводородов на адсорбентах основного слоя — силикагелевом микропористом АСМ и силикагелевом BASF KC-Trockenperlen H. В ходе технологического процесса при нагревании модифицированного силикагеля на стадии регенерации создаются условия, когда адсорбент может выступать в роли катализатора, способствуя химическим превращениям углеводородов. Одним из продуктов таких термокаталитических превращений является диметиловый эфир, который образуется в результате конверсии метанола благодаря наличию окисных центров на поверхности алюмосиликатов [5]. При высокотемпературной регенерации адсорбентов различных марок, применяемых компанией ООО «Газпром» при сушке природного газа, важно также достигнуть условий наиболее эффективного протекания дегидратации метанола с образованием диметилового эфира, снижения количества образовавшегося на установке подготовки газа к транспорту метанола и объема вредных выбросов в атмосферу.

В настоящее время в качестве гетерогенных катализаторов для получения диметилового эфира из метанола используются γ - Al_2O_3 [6, 7], гетерополикислоты [8], цеолиты различных типов (HP-CaA, ZSM-5, K-HZSM-5, NaX) [9–12], силикоалюмофосфаты [13, 14]. Наиболее подробно и информативно процессы с участием в качестве катализатора оксидов алюминия и предполагаемые механизмы их протекания обсуждены в обзоре [15], в котором активность кислотно-основных катализаторов в дегидратации простых спиртов объясняется кислотностью связанных с алюминием поверхностных гидроксильных групп, а также кристаллической структурой оксида алюминия. Авторы [16] изучили возможность протекания процессов конверсии метанола в диметиловый эфир в температурном интервале 200–400°C при атмосферном давлении на Al_2O_3 , где его каталитическая активность в указанной реакции снижается в зависимости от фазового состояния в следующей последовательности: η - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \gg \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \gg \gg (\chi + \gamma)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \gg \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx \varepsilon$ - Al_2O_3 . Отмечено, что конверсия метанола в диметиловый эфир на η - Al_2O_3 достигает максимума при 300°C, что составляет около 90%, а последние две формы фазового состояния практически не проявляют каталитической активности. При температурах выше 300°C на γ - Al_2O_3 и цеолитах каталитическая активность

в синтезе диметилового эфира снижается, поскольку из-за их повышенной кислотности могут протекать реакции с образованием алканов и олефинов с последующим закоксовыванием адсорбента. Кроме того, выход диметилового эфира может снижаться в результате конкурентной адсорбции молекул спирта и кластеров спирт–вода на поверхности γ - Al_2O_3 [17].

Цель работы — изучение каталитической активности промышленных адсорбентов марок АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS, НИАП-АОС, используемых при очистке природного газа, в условиях конверсии метанола и установление наиболее эффективного катализатора термокаталитических превращений метанола.

Экспериментальная часть

В работе изучали промышленные образцы адсорбентов различных марок, применяемых при очистке природного газа: адсорбент силикагелевый микропористый АСМ из различных партий, различающихся содержанием оксида алюминия, СТО 61182334-004–2011 (ООО «Салаватский катализаторный завод»); адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, СТО 61182334-012–2012 (ООО «Салаватский катализаторный завод»); адсорбент силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS (BASF Catalysts Germany GmbH) из различных партий, также различающихся содержанием оксида алюминия; адсорбент силикагелевый BASF KC-Trockenperlen H (BASF Catalysts Germany GmbH); адсорбент на основе оксида алюминия НИАП-АОС (ООО «Верхневолжский катализаторный завод «РЕАЛ СОРБ»»), ТУ-2163-006-66684193–2013; отработанные промышленные образцы силикагелей марки АСМ, СТО 61182334-004–2011 (ООО «Салаватский катализаторный завод»), а также силикагелевый адсорбент, не модифицированный оксидом алюминия (ООО «СОРБИС ГРУПП»). Данные по содержанию оксида алюминия в исследуемых адсорбентах приведены в табл. 1. Изучение кинетики термокаталитических процессов осуществляли с использованием метилового спирта (метанола) х.ч., ГОСТ 6995–77 (АО «ВЕКТОН»).

Удельную поверхность и удельный объем пор исследуемых образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности Сорбтометр-М (ЗАО «КАТАКОН») по адсорбционным кривым. Диапазон измерений удельной поверхности на данном приборе составляет от 0.1 до 2000 м²·г⁻¹. Данные о характеристиках по-

Таблица 1

Содержание оксида алюминия и порометрические характеристики исследуемых адсорбентов

Адсорбент, марка	$c_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, * %	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Удельный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
АСМ 1	4.6 ± 1.0	624	0.35
АСМ 2	4.3 ± 0.3	660	0.35
АСМ 3	3.9 ± 0.3	646	0.34
АСМ 4	3.6 ± 0.9	654	0.33
АСМ ВС	13.2 ± 0.4	752	0.34
BASF KC-Trockenperlen H 1	3.2 ± 0.2	681	0.34
BASF KC-Trockenperlen H 2	3.1 ± 0.6	684	0.34
BASF KC-Trockenperlen H 3	3.1 ± 0.5	687	0.33
BASF KC-Trockenperlen WS	3.5 ± 0.9	594	0.28
НИАП-АОС	98 ± 1	328	0.07

* Содержание Al_2O_3 приведено в пересчете на безводный образец.

ристой структуры изученных образцов представлены в табл. 1.

Концентрацию оксида алюминия в образцах адсорбентов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. С этой целью формировали таблетки, для которых измельченный 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 методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$). Идентификацию 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 термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA-409 PC LUXX (Netzsch). Навеску образца массой 15 мг помещали в платиновые тигли, линейный нагрев образцов осуществлялся в атмосферах воздуха и аргона в интервале температур 30–1000 и 30–1100°C со скоростью 10 град·мин⁻¹ соответственно.

Каталитические свойства промышленных адсорбентов в конверсии метанола изучали на лабораторной установке проточного типа, подробная схема которой представлена в [18]. Предварительно высушенный до постоянной массы адсорбент помещали в термостатированный реактор, в который из поглотителя Рихтера со скоростью 400 и 800 мл·мин⁻¹ подавали газовый поток азота, насыщенный метанолом с концентрациями 102 ± 2 и $135 \pm 2 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ соответ-

ственно. Каталитические исследования адсорбентов проводили в реакторе в интервале 120–290°C. Подача метанола в реактор из поглотителя Рихтера осуществлялась при комнатной температуре генератором азота LCMS 30-1 (Dominic Hunter), обеспечивающим стабильность содержания метанола в подаваемой смеси во времени и при различных скоростях потока газа. Исследования, связанные с влиянием изменения окружающей температуры, концентрации метанола в поглотителе, не проводились. Для сравнения также изучали каталитическую активность силикагеля, не модифицированного оксидом алюминия. Для обеспечения контроля протекающих процессов пробы газовой среды отбирали до и после реактора, остатки метанола улавливались в поглотительный сосуд.

Процесс конверсии метанола контролировали хроматографически на приборе Кристалл-2000 М (ЗАО СКБ «Хроматэк») с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой 50 м × 0.32 мм × 0.50 мкм с привитой фазой FFAP. Условия хроматографического разделения: температура колонки — 70°C, температура детектора — 230°C, температура испарителя — 200°C, скорость газа-носителя (азота) — 20 см·с⁻¹, расход водорода — 25 мл·мин⁻¹, расход воздуха — 250 мл·мин⁻¹. 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 газо-

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

Обсуждение результатов

Все изученные образцы характеризуются большой удельной поверхностью и относительно одинаковыми значениями удельного объема пор, за исключением адсорбента НИАП-АОС (табл. 1). Исходя из результатов табл. 1 и данных обзора [15], можно предположить, что процесс конверсии метанола протекает за счет взаимодействия метанола с поверхностными гидроксильными группами, связанными с алюминием.

Фазовый состав силикагелей устанавливали методом рентгенофазового анализа. Пики на дифрактограммах адсорбентов защитного слоя НИАП-АОС и АСМ ВС (рис. 1) соответствовали кристаллическому бемиту с общей формулой $AlO(OH)$, расшифровку дифрактограмм проводили по данным Международного центра дифракционных данных ICDD. Адсорбенты АСМ, BASF KC-Trockenperlen H

и BASF KC-Trockenperlen WS являются рентгено-аморфными, включая выработавший свой ресурс адсорбент марки АСМ (рис. 1). Факт аморфности структуры адсорбента АСМ подтверждается его дифрактограммой (рис. 1), фазовое состояние всех остальных образцов было идентично.

Каталитические свойства адсорбентов в условиях конверсии метанола изучали в проточном реакторе при атмосферном давлении в температурном интервале 120–290°C при скоростях потока азота, насыщенного метанолом, 400 и 800 мл·мин⁻¹. Контроль протекания технологического процесса осуществляли путем отбора пробы газовой фазы до и после реактора объемом 200 мкл с интервалом 10 мин с последующим ее газохроматографическим анализом.

Компонентный состав газовых смесей, образующихся при 120, 160, 200, 240 и 290°C, изучали в реакторе на всех исследованных адсорбентах при скоростях потока азота, насыщенного метанолом, 400 и 800 мл·мин⁻¹. В качестве побочных продуктов конверсии метанола на адсорбентах в реакционной смеси идентифицированы метаналь, диэтиловый эфир, ацетон, метилацетат и этанол. Типичная для всех хроматограмма газовой смеси, образующейся в реакторе на всех исследованных адсорбентах, на примере адсорбента АСМ в начальной стадии нагрева приведена на рис. 2. Конверсия метанола при температурах до 150°C не протекает. С увеличением температуры со 160 до 290°C повышается конверсия метанола в реакторе на всех исследованных адсорбентах, также возрастают концентрации побочных продуктов. При 160, 200 и 240°C и всех скоростях

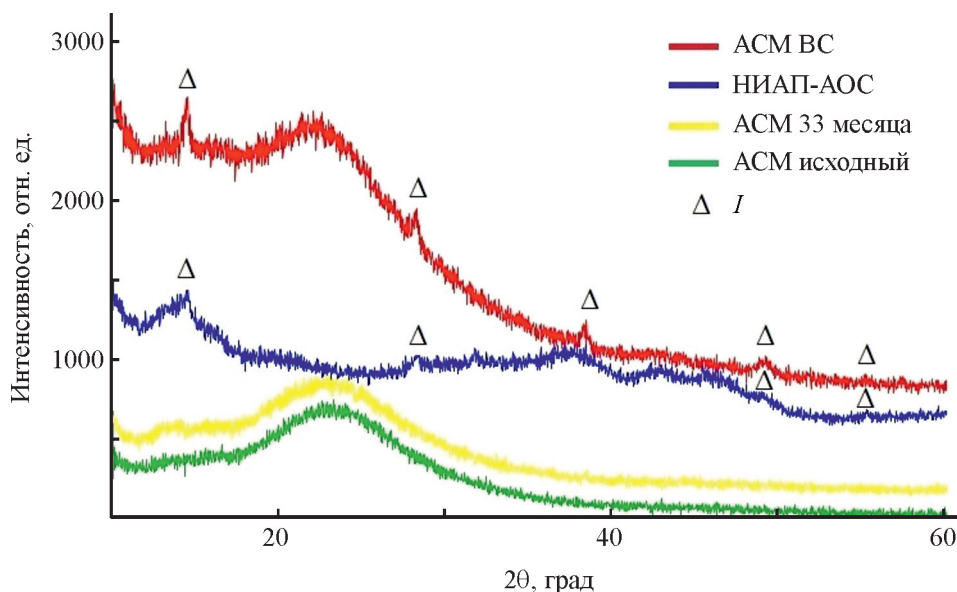


Рис. 1. Дифрактограммы адсорбентов марок АСМ, АСМ ВС и НИАП-АОС (I — бемит).

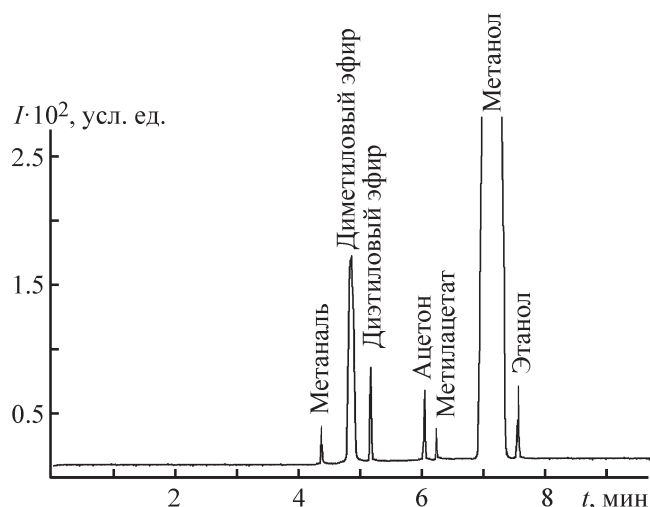


Рис. 2. Хроматограмма газовой смеси, образующейся в реакторе с адсорбентом АСМ 1 в начальной стадии нагрева (до 20 мин) при 290°C и скорости потока азота, насыщенного метанолом, 400 мл·мин⁻¹.

потока азота, насыщенного метанолом, образование метанала, диэтилового эфира, ацетона, метилацетата и этанола протекает в течение всего процесса. При 290°C и скоростях потока азота, насыщенного метанолом, 400 и 800 мл·мин⁻¹ побочные продукты в газовой среде образуются только на начальной стадии конверсии (табл. 2).

С повышением температуры конверсии снижается концентрация метанола с одновременным увеличением концентрации диметилового эфира. При 290°C

и скорости потока 800 мл·мин⁻¹ конверсия метанола на силикагеле марки АСМ 1 достигает максимального значения — 89 мас%, выход диметилового эфира составляет 40 мас%.

При получении низших олефинов по карбоний-ионному и метан-формальдегидному механизмам возможно образование этанола из метанола [19]. Появление на хроматограмме пика объясняется образованием диэтилового эфира в результате дегидратации этанола. Реализующийся бимолекулярный механизм может быть связан в данном случае как с рекомбинацией этокси групп на поверхности катализатора, так и взаимодействием поверхностной этокси группы с молекулой этанола из газовой фазы [20, 21].

Оценивали зависимость конверсии метанола и выхода продуктов термокatalитических превращений от концентрации оксида алюминия в адсорбентах, так как конверсия метанола в диметиловый эфир на кислотно-основных катализаторах обусловлена наличием поверхностных ОН-групп, связанных с алюминием [18] (табл. 2). В табл. 2 также включены данные по конверсии метанола на немодифицированном силикагеле.

С повышением скорости подачи реакционной смеси с 400 до 800 мл·мин⁻¹ и температуры с 160 до 290°C конверсия метанола увеличивалась и возрастал выход диметилового эфира (табл. 3). Конверсия метанола достигала максимального значения 4 мас% с выходом диметилового эфира 1 мас% при 290°C. При температурах ниже 160°C термокatalитиче-

Таблица 2

Конверсия метанола и содержание продуктов конверсии на адсорбентах различных марок при 290°C и скорости потока азота 400 мл·мин⁻¹, насыщенного метанолом

Адсорбент, марка	c _{Al₂O₃} , %	Конверсия метанола, мас%	Содержание продуктов конверсии метанола, мас%					
			диметиловый эфир	диэтиловый эфир	этанол	ацетон	метил-ацетат	метаналь
АСМ 1	4.6 ± 1.0	88	37	18	13	12	4	1.3
АСМ 2	4.3 ± 0.3	82	34	19	11	10	6	1.2
АСМ 3	3.9 ± 0.3	78	32	15	12	11	7	1.0
АСМ 4	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 KC-Trockenperlen H 1	3.2 ± 0.2	62	21	15	10	9	4	1.5
BASF KC-Trockenperlen H 2	3.1 ± 0.6	61	21	12	9	11	5	0.9
BASF KC-Trockenperlen H 3	3.1 ± 0.5	62	20	13	11	12	4	0.9
BASF KC-Trockenperlen WS	3.5 ± 0.9	43	17	9	8	5	3	0.8
НИАП-АОС	98 ± 1	42	10	10	8	9	3	0.5
Немодифицированный силикагель	—	4	1.1	1.4	1.3	0	0	0

Таблица 3
Конверсия метанола на промышленных адсорбентах

Адсорбент, марка	$c_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, %	Конверсия метанола, мас%, при скорости потока, мл·мин ⁻¹									
		400	800	400	800	400	800	400	800	400	800
		120°C		160°C		200°C		240°C		290°C	
АСМ 1	4.6 ± 1.0	0	0	71	70	79	82	84	87	88	89
АСМ 2	4.3 ± 0.3	0	0	69	73	75	77	78	85	83	88
АСМ 3	3.9 ± 0.3	0	0	69	70	74	75	77	82	78	85
АСМ 4	3.6 ± 0.9	0	0	67	69	70	73	74	76	75	77
АСМ ВС	13.2 ± 0.4	0	0	54	60	56	65	60	69	61	70
BASF KC-Trockenperlen H 1	3.2 ± 0.2	0	0	55	58	59	61	62	67	62	68
BASF KC-Trockenperlen H 2	3.1 ± 0.6	0	0	54	59	58	63	60	68	61	68
BASF KC-Trockenperlen H 3	3.1 ± 0.5	0	0	56	58	58	63	61	66	62	67
BASF KC-Trockenperlen WS	3.5 ± 0.9	0	0	38	35	40	39	42	42	43	42
НИАП-АОС	98 ± 1	0	0	37	36	40	37	42	42	42	42
Немодифицированный силикагель	—	0	—	0.1	—	1.1	—	2.5	—	3.9	—

ская конверсия метанола практически не происходит. Полученные данные позволяют заключить, что каталитическая активность модифицированных и немодифицированных силикагелей в процессах конверсии метанола в диметилвый эфир обусловлена в первую очередь каталитическим действием оксида алюминия. Поскольку при температурах выше 300°C каталитическая активность адсорбентов в синтезе диметилового эфира снижается из-за возможности протекания реакций с образованием алканов и олефинов с последующим закоксовыванием адсорбента [15], верхний диапазон исследований по выбору температуры конверсии метанола ограничили 290°C.

Каталитическая активность адсорбентов марок НИАП-АОС, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS, АСМ и немодифицированного силикагеля в конверсии метанола существенно различается (рис. 3). Характер активности этих адсорбентов при других скоростях потока азота, насыщенного метанолом, идентичен. Немодифицированный адсорбент практически не обладает каталитической активностью, способствующей конверсии метанола. Адсорбенты защитного слоя АСМ ВС и НИАП-АОС, характеризующиеся кристалличностью, малоактивны, о чем свидетельствуют низкие концентрации образующего-

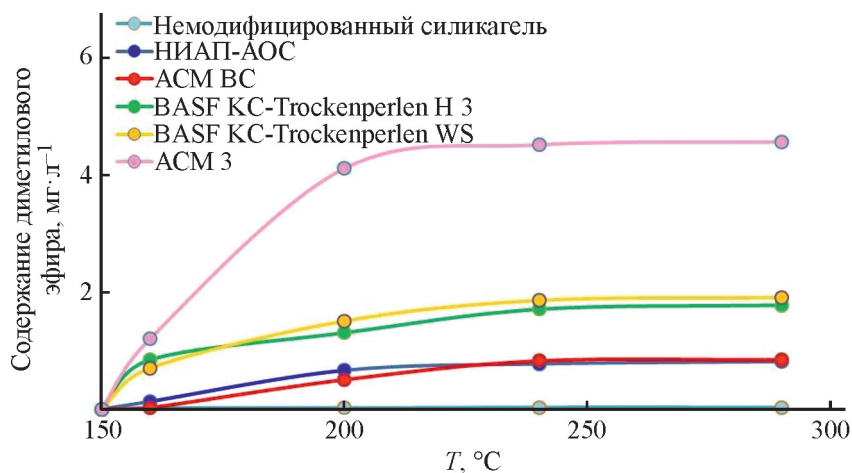


Рис. 3. Зависимость выхода диметилового эфира от температуры (150–290°C) на адсорбентах (скорость потока азота, насыщенного метанолом, 400 мл·мин⁻¹).

ся диметилового эфира. Здесь следует отметить, что разработчики этих адсорбентов создавали их для адсорбционной осушки и удаления из них углеводородных компонентов, способных в условиях транспорта перейти в жидкое состояние с образованием жидкостных пробок [22].

Выход диметилового эфира в процессе конверсии метанола также существенно зависит от скоростей потока азота, насыщенного метанолом (рис. 4). Максимальная конверсия метанола на адсорбенте АСМ 1 наблюдается при 290°C и скорости потока азота, насыщенного метанолом, 1200 мл·мин⁻¹.

Данные по активности адсорбентов марок НИАП-АОС, АСМ ВС, BASF КС-Trockenperlen Н и BASF КС-Trockenperlen WS, АСМ (рис. 3, табл. 3) и рентгенофазового анализа (рис. 1) показали, что каталитическая активность конверсии обусловлена более эффективным взаимодействием метанола с аморфной формой адсорбентов. Увеличение удельной поверхности и удельного объема пор (табл. 1, 2) также повышает каталитическую активность адсорбентов в конверсии метанола. Исследуемые промышленные адсорбенты «стареют» во времени в условиях конверсии метанола и технологической очистки природного газа при разных температурах и скоростях потока азота, насыщенного метанолом (табл. 4).

Каталитическая активность адсорбента по конверсии метанола во времени снижается (табл. 4), что может быть обусловлено возможностью протекания нежелательных процессов, приводящих к образованию побочных продуктов (алканов, олефинов) и закоксовыванию адсорбента [13]. Для изучения возможности протекания такого рода процессов и адсорбции из газа веществ проводили исследования исходного и промежуточных образцов адсорбента АСМ 1 методами синхронного термического анализа (рис. 5).

Образцы теряют адсорбированную воду до 200°C с потерей массы около 9% (рис. 5, а). При дальнейшем нагревании на термогравиметрических кривых образцов наблюдается потеря массы, связанная,

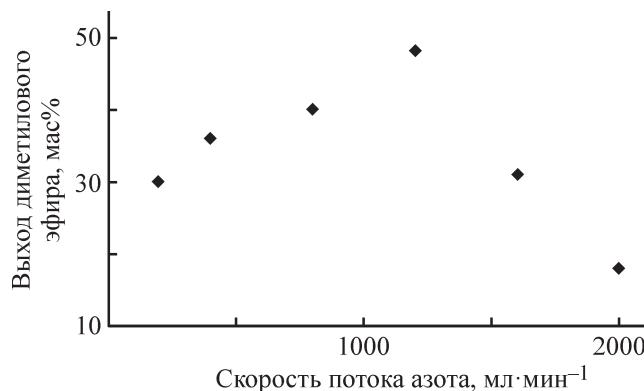


Рис. 4. Зависимость выхода диметилового эфира от скорости потока азота, насыщенного метанолом (200–2000 мл·мин⁻¹), на силикагеле АСМ 1 (температура 290°C).

по-видимому, с удалением побочных органических компонентов, которые сорбировались на адсорбентах в процессе их эксплуатации. Что касается фазового состояния адсорбента, то оно, по данным [18], остается стабильным до 400°C, и аморфная форма оксида алюминия сохраняется в условиях конверсии метанола. На дифференциальных термогравиметрических кривых при 950–1100°C наблюдается экзотермический эффект, обусловленный кристаллизацией основы адсорбента — оксида кремния. Остаточная масса адсорбентов возрастает с 86.0 до 88.4% при 1100°C за счет сорбции компонентов различной природы в ряду АСМ 1 исходный < АСМ 1 после 9 мес использования < АСМ 1 после 33 мес использования с увеличением времени их работы в установках подготовки газа к транспорту (рис. 5, а). Факт загрязнения адсорбента в установках подготовки газа к транспорту может быть связан с закоксовыванием его поверхности при высокотемпературной регенерации или иными компонентами, приносимыми газовым потоком. Дегидратация и (или) термолиз компонентов органического происхождения с адсорбентов подтверждается термограммами исходного и отработавшего в

Таблица 4

Конверсия метанола в зависимости от времени использования адсорбента АСМ 1 на установках подготовки газа к транспорту при скорости потока азота, насыщенного метанолом, 1200 мл·мин⁻¹

T, °C	Конверсия метанола, мас%, при времени работы адсорбента на установках подготовки газа к транспорту, мес		
	1	9	33
160	74	21	11
200	85	22	14
240	88	25	16
290	90	26	16

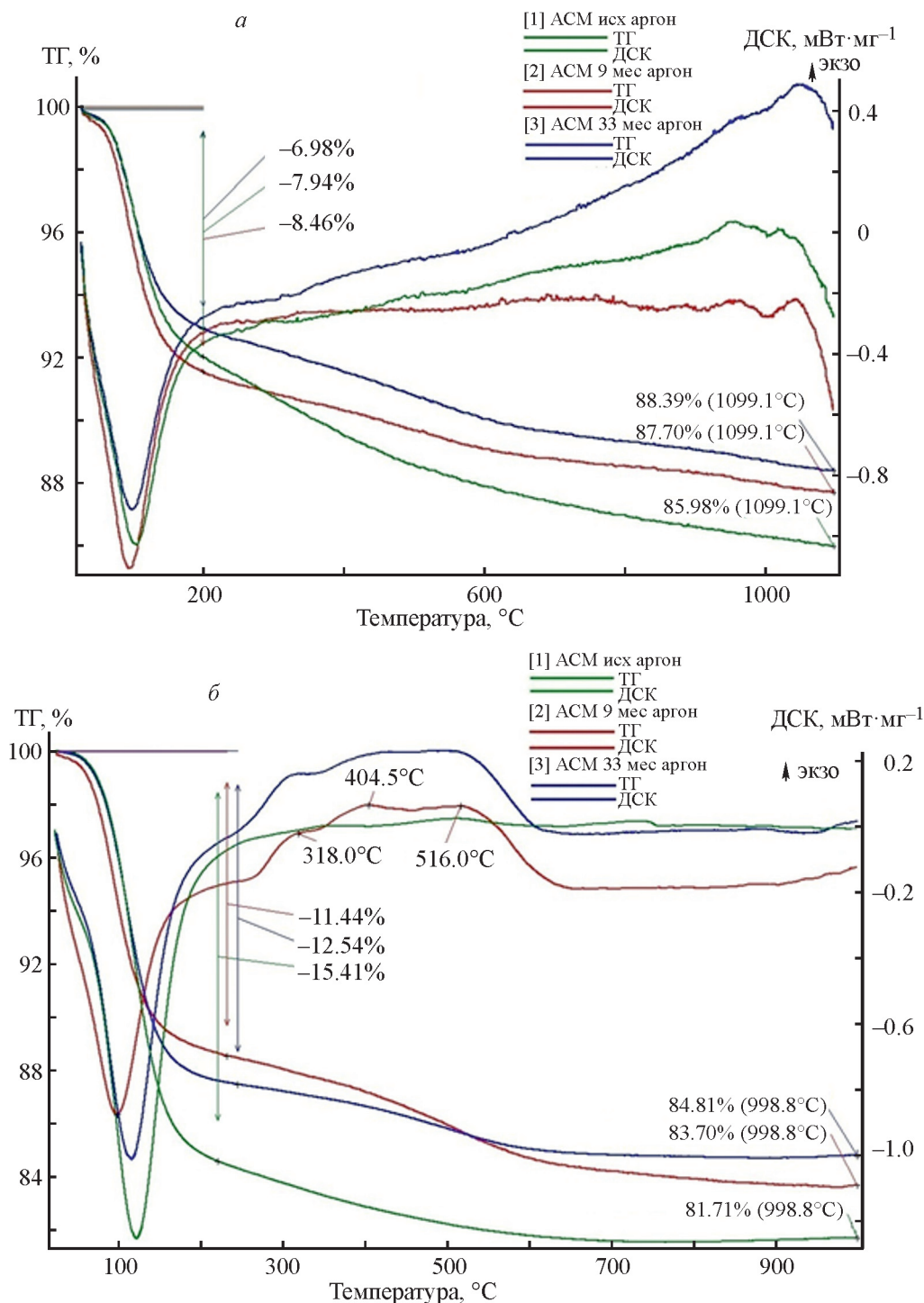


Рис. 5. Термограммы исходного и отработанного адсорбента АСМ (9 и 33 мес) в атмосфере аргона (а) и воздуха (б).

течение 9 и 33 мес адсорбентов АСМ в атмосфере воздуха (рис. 5, б). Экзотермическая реакция с удалением компонентов органического происхождения протекает при температурах 250–660°C. Одним из установленных загрязнителей адсорбентов компонентами органического происхождения в процессе их работы на установке подготовки газа к транспорту

является аэрозоль турбинного масла ТП-22С [23], попадающий в систему очистки газа через уплотнители нагнетателей газоперекачивающих агрегатов. Авторы [23] проанализировали ацетоновые экстракты с адсорбентов и обнаружили в них антиокислительные, антикоррозионные и деэмульгирующие присадки, которые входят в состав этого масла и не удаляются

при высокотемпературной регенерации адсорбента, тем самым снижая его каталитическую активность.

По совокупности проведенных исследований можно заключить, что по выходу продуктов конверсии метанола наибольшую каталитическую активность из изученных промышленных образцов адсорбентов проявляет АСМ 1, который очень эффективен при снижении концентрации метанола, образовавшегося при работе установки подготовки газа к транспорту.

Выводы

Каталитическую активность модифицированных оксидом алюминия силикагелей различных марок — АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS и адсорбента марки НИАП-АОС, используемых при очистке природного газа, изучили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, установили ее зависимость от температуры конверсии метанола и скорости потока газа-носителя (азота). Наиболее активным катализатором термокаталитических превращений метанола является адсорбент марки АСМ 1 с аморфной структурой и содержанием оксида алюминия $4.6 \pm 1.0\%$, а кристаллические адсорбенты марок АСМ ВС и НИАП-АОС относительно инертны в данном процессе.

Побочными продуктами начальной стадии конверсии метанола на исследованных образцах адсорбентов в реакционной смеси идентифицированы метаналь, диэтиловый эфир, ацетон, метилацетат и этанол. Конверсия метанола на адсорбенте АСМ 1 достигает максимального значения — 91 мас% с выходом диметилового эфира 49 мас% при 290°C и скорости потока азота 1200 мл·мин⁻¹, насыщенного метанолом. Термокаталитические свойства адсорбента АСМ, проявленные в процессе конверсии метанола, показали перспективность его использования при очистке природного газа в промышленности, что обеспечит сокращение вредных выбросов метанола в атмосферу.

Благодарности

Исследования проводились в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ, проект № FZEN-2020-0022, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

З. А. Темердашев выдвинул основные идеи, участвовал в написании статьи; А. С. Костина — экспериментальные исследования, обзор публикаций по теме статьи, обсуждение и систематизация полученных результатов, подготовка статьи к публикации; А. В. Руденко, И. А. Колычев участвовали в постановке задач исследования, проведении каталитических экспериментов, в обсуждении и систематизации данных; А. М. Васильев провел исследования адсорбентов методом термического, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

Информация об авторах

Темердашев Зауаль Ахлоевич, д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5284-0317>

Костина Анна Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4194-3681>

Руденко Александр Валентинович, заместитель начальника Краснодарского ЛПУМГ филиала ООО «Газпром трансгаз Краснодар», ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3519-2324>

Колычев Игорь Алексеевич, к.х.н., начальник химико-аналитической лаборатории Краснодарского ЛПУМГ филиала ООО «Газпром трансгаз Краснодар», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5174-1296>

Васильев Александр Михайлович, к.х.н., с.н.с. ФГБОУ ВО «КубГУ», ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2696-867X>

Список литературы

- [1] *Yang M., Zhao J., Zheng J.-N., Song Y.* Hydrate reformation characteristics in natural gas hydrate dissociation process: A review // *Appl. Energy*. 2019. V. 256. ID 113878. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113878>
- [2] *Беиенцева С. А.* Анализ методов предупреждения гидратообразования в трубопроводах // *Вестн. кибернетики*. 2012. № 11. С. 40–44.
- [3] *Pohanka M.* Toxicology and the biological role of methanol and ethanol: Current view // *Biomed. Pap. Med. fac. Univ. Palacky Olomouc Czech. Repub.* 2016. V. 160. N 1. P. 54–63. <https://doi.org/10.5507/bp.2015.023>
- [4] *Ткаченко И. Г., Шабля С. Г., Шатохин А. А., Гераськин В. Г., Малахова О. В., Завалинская И. С.* Химические превращения компонентов природного газа в процессе адсорбционной осушки силикагелями // *Газ. пром-сть*. 2017. Т. 747. № 1. С. 36–39.

- [5] *Hattori H., Ono Y.* Catalysts and catalysis for acid–base reactions. Metal oxides in heterogeneous catalysis. Elsevier, 2018. P. 133–209.
- [6] *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 // *J. Fuel Chem. Technol.* 2013. V. 41. N 9. P. 1077–1084. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(13\)60045-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(13)60045-6)
- [7] *Sabour B., Peyrovi M. H., Hamoule T., Rashidzadeh M.* Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. N 1. P. 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.044>
- [8] *Peinado C., Liuzzi D., Ladera-Gallardo R. M., Retuerto M., Ojeda M., Peña M. A., Rojas S.* Effects of support and reaction pressure for the synthesis of dimethyl ether over heteropolyacid catalysts // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. N 1. P. 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65296-3>
- [9] *Macina D., Piwowarska Z., Tarach K., Góra-Marek K., Ryczkowski J., Chmielarz L.* Mesoporous silica materials modified with alumina polycations as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 74. P. 425–435. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.018>
- [10] *Aloise A., Marino A., Dalena F., Giorgianni G., Migliori M., Frusteri L., Cannilla C., Bonura G., Frusteri F., Giordano G.* Desilicated ZSM-5 zeolite: Catalytic performances assessment in methanol to DME dehydration // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2020. V. 302. N 110198. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110198>
- [11] *Zeng L., Wang, Y., Mou J., Liu F., Yang C., Zhao T., Wang X., Cao J.* Promoted catalytic behavior over γ -Al₂O₃ composited with ZSM-5 for crude methanol conversion to dimethyl ether // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. N 33. P. 16500–16508. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.115>
- [12] *Catizzone E., Migliori M., Aloise A., Lamberti R., Giordano G.* Hierarchical low Si/Al ratio ferrierite zeolite by sequential postsynthesis treatment: Catalytic assessment in dehydration reaction of methanol // *J. Chem.* 2019. P. 1–9. <https://doi.org/10.1155/2019/3084356>
- [13] *Dai W., Kong W., Wu G., Li N., Li L., Guan N.* Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over aluminophosphate and silico-aluminophosphate molecular sieves // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. N 6. P. 535–538. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.11.019>
- [14] *Elamin M. M., Muraza O., Malaibari Z., Ba H., Nhut J. M., Pham-Huu C.* Microwave assisted growth of SAPO-34 on β -SiC foams for methanol dehydration to dimethyl ether // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 274. P. 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.118>
- [15] *Батени Х., Эйбл Ч.* Разработка гетерогенных катализаторов для процесса дегидратации метанола в диметилловый эфир: обзор // *Катализ в пром-сти.* 2018. Т. 18. № 4. С. 6–30. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-4-6-30>
- [16] *Bateni H., Able C.* Development of heterogeneous catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: A review // *Catal. Ind.* 2019. V. 11. N 1. P. 7–33. <https://doi.org/10.1134/S2070050419010045>
- [17] *Sung D. M., Kim Y. H., Park E. D., Yie J. E.* Correlation between acidity and catalytic activity for the methanol dehydration over various aluminum oxides // *Res. Chem. Intermed.* 2010. V. 36. N 6–7. P. 653–660. <https://doi.org/10.1007/s11164-010-0201-y>
- [18] *Mandal A., Prakash M., Kumar R. M., Parthasarathi R., Subramanian V.* Ab Initio and DFT studies on methanol–water clusters // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. N 6. P. 2250–2258. <https://doi.org/10.1021/jp909397z>
- [19] *Темердашев З. А., Руденко А. В., Колычев И. А., Костина А. С.* Утилизация метанола из природного газа на силикагелевом адсорбенте, модифицированном оксидом алюминия // *Экология и пром-сть России.* 2019. Т. 23. № 11. С. 4–9. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-8-17-21>
- [20] *Хаджиев С. Н., Магомедова М. В., Пересыпкина Е. Г.* Механизм реакции синтеза олефинов из метанола и диметилового эфира на цеолитных катализаторах // *Нефтехимия.* 2014. Т. 54. № 4. С. 243–269. <https://doi.org/10.7868/S0028242114040054>
- [21] *Khadzhiiev S. N., Magomedova M. V., Peresyapkina E. G.* Mechanism of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether over zeolite catalysts: A review // *Petrol. Chem.* 2014. V. 54. N 4. P. 245–269. <https://doi.org/10.7868/S0028242114040054>
- [22] *DeWilde J. F., Chiang H., Hickman D. A., Ho C. R., Bhan A.* Kinetics and mechanism of ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: The critical role of dimer inhibition // *ACS Catal.* 2013. V. 3. N 4. P. 798–807. <https://doi.org/10.1021/cs400051k>
- [23] *Phung T. K., Busca G.* Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths // *Chem. Eng. J.* 2015. N 272. P. 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.008>
- [24] *Кондауров С. Ю., Артемова И. И., Никишева М. И., Кручинин М. М., Шайхутдинов А. З., Золотовский Б. П.* Пилотные испытания процесса адсорбционной осушки и отбензинивания природного газа на российских адсорбентах // *Газ. пром-сть.* 2011. № 12. С. 26–29.
- [25] *Иванова Ю. А., Темердашев З. А., Колычев И. А., Руденко А. В.* Аналитический контроль загрязненности силикагелевого адсорбента компонентами турбинного масла в процессе очистки природного газа // *Аналитика и контроль.* 2020. Т. 24. № 3. С. 195–200. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2020.24.3.002>