

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 54-183

### ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА СИЛИКАГЕЛЕВЫХ АДсорБЕНТОВ

© 2022 г. З. А. Темердашев<sup>1</sup> \*, А. С. Костина<sup>1</sup>, Э. Г. Рядно<sup>1</sup>, А. М. Васильев<sup>1</sup>,  
Л. В. Васильева<sup>1</sup>, И. А. Колычев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет,  
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

<sup>2</sup>Краснодарский ЛПУМГ филиал ООО “Газпром трансгаз Краснодар”,  
ул. Дзержинского, 36, Краснодар, 350051 Россия

\*e-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 21.10.2021 г.

После доработки 20.01.2022 г.

Принята к публикации 27.01.2022 г.

Работа посвящена исследованию жизненного цикла силикагелевых адсорбентов марки АСМ, используемых при очистке природного газа, а также установлению факторов, оказывающих влияние на их каталитическую активность, в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир. Методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, синхронного термического анализа и низкотемпературной адсорбции азота установлены элементный и фазовый состав, удельная поверхность и объем пор промышленных адсорбентов, изучены взаимосвязи с их каталитической активностью. Изучены зависимости выхода диметилового эфира от времени работы адсорбентов на установках подготовки газа к транспорту. Показано, что фазовое состояние исходных, отработанных и регенерированных адсорбентов не меняется в процессе их эксплуатации. Установлено снижение термокatalитической активности адсорбента в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир во времени в процессе работы установок подготовки газа к транспорту, что обусловлено снижением значений их удельной поверхности и удельного объема пор, а также накоплением различных органических компонентов (турбинного масла) и серы.

*Ключевые слова:* природный газ, силикагелевый адсорбент, конверсия метанола, диметиловый эфир, старение адсорбентов

DOI: 10.31857/S0044185622040234

#### ВВЕДЕНИЕ

При добыче, сборе и подготовке природного газа к транспортировке в стволах скважин, магистральных газотранспортных системах могут образоваться газовые гидраты, ухудшающие или делающие невозможным транспорт газа [1, 2]. Среди множества способов предупреждения гидратообразования на газодобывающих предприятиях России в условиях низких температур наиболее распространено ингибирование метанолом по причине его низкой стоимости и высокой эффективности. Несмотря на это, применение метанола имеет и отрицательные свойства – его высокая токсичность и пожароопасность [3, 4]. Как вариант его утилизации можно рассматривать возможность образования менее токсичного диметилового эфира (ДМЭ) за счет конверсии метанола в присутствии катализатора (оксида алюминия) в составе промышленных адсорбентов в установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) [5].

УПГТ из общего потока сырого технологического газа удаляют воду и углеводороды C<sub>5+</sub> посредством их адсорбции на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах различных марок. В условиях работы УПГТ также происходит конверсия находящегося в общем потоке сырого технологического газа метанола в ДМЭ. Из промышленно используемых адсорбентов наиболее широко для этих целей применяются силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS, адсорбент на основе оксида алюминия НИАП-АОС, а также адсорбенты основного слоя – силикагелевый микропористый АСМ и силикагелевый BASF KC-Trockenperlen H. После насыщения силикагелевых адсорбентов водой и тяжелыми углеводородами проводится их регенерация при 280–290°C потоком природного газа. При эксплуатации адсорбентов меняются их физико-химические свойства [6],

что отрицательно сказывается на возможность их повторного использования.

Снижение каталитической активности применяемых в УПГТ промышленных адсорбентов в конверсии метанола в ДМЭ может зависеть от ряда факторов – степени кристалличности и закоксовывания поверхности адсорбентов, а также сорбции на них других компонентов. J. Вoon и др. [7] показали, что активность катализатора на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в рассматриваемых процессах снижается с увеличением их степени кристалличности.

Причиной дезактивации обладающих повышенной кислотностью катализаторов переработки природного газа может быть закоксовывание адсорбентов в результате термических превращений алканами и олефинами при температурах выше  $300^\circ\text{C}$  [8–10]. Загрязнителем применяемых при очистке природного газа компанией ООО “Газпром трансгаз Краснодар” промышленных адсорбентов также является аэрозоль турбинного масла ТП-22С [11]. Входящие в состав масла антиокислительные, антикоррозионные и деэмульгирующие присадки загрязняют адсорбент и практически не удаляются в процессе его высокотемпературной регенерации.

Целью настоящей работы является выявление и изучение факторов, оказывающих влияние на каталитическую активность силикагелевых адсорбентов марки АСМ в условиях конверсии метанола в ДМЭ, и изучение их жизненного цикла при очистке природного газа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты исследований, материалы и реактивы.

Объектами исследования были свежие и отработанные промышленные образцы силикагелей марки АСМ, СТО 61182334-004-2011 (ООО “Салаватский катализаторный завод”), применяемые при очистке природного газа компанией ООО “Газпром трансгаз Краснодар”.

Кинетику термокatalитических процессов изучали с использованием модельной смеси азота и метанола, х. ч., ГОСТ 6995-77 (АО “ВЕКТОН”), которую подавали в реактор генератором азота LCMS 30-1 (Dominic Hunter), обеспечивающим стабильность содержания метанола в подаваемой смеси во времени. Регенерацию отработанных образцов проводили ацетоном, ч. д. а. ГОСТ 2603-79 (АО “ЭКОС-1”).

**Методы исследования адсорбентов.** Порометрические характеристики исследуемых адсорбентов (удельную поверхность и удельный объем пор) проводили на анализаторе удельной поверхности “Сорбтометр-М” (ЗАО “КАТАКОН”) методом низкотемпературной адсорбции азота по адсорбционным кривым.

Кристалличность адсорбентов марки АСМ изучали на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu). Условиями съемки были использование медной рентгеновской трубки и Ni-фильтра, рабочее напряжение  $40\text{ кВ}$ , сила тока  $30\text{ мА}$ , сцинтилляционный детектор, щели DS–D1, SS–S1, RS–0.3, диапазон сканирования  $2\theta$  от  $3^\circ$  до  $45^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ , скорость съемки  $1^\circ/\text{мин}$ . Расчет степени кристалличности проводили по способу [12].

Факт загрязнения адсорбентов сорбиравшимися на них различными компонентами устанавливали методом синхронного термического анализа на приборе STA-409 PC LUXX (Netzsch). Исследования проводили в платиновых тиглях при линейном нагреве образцов со скоростью  $10^\circ/\text{мин}$  в атмосферах воздуха и аргона в интервале температур  $30\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

Элементный состав исследуемых адсорбентов устанавливали на энергодисперсионном спектрометре EDX-8000 Shimadzu. Для этого готовили таблетки смешением измельченного образца адсорбента с органическим связующим Wax (BGL Lab, Германия) в соотношении  $2 : 1$  с последующим прессованием. Условия рентгенофлуоресцентного анализа (РФА): рентгеновская трубка с родиевым анодом, атмосфера – вакуум, коллиматором  $10\text{ мм}$ , Si(Li)-детектор. Каналы детектирования: C-Sc, Al-U, время экспозиции  $100\text{ с}$ .

Регенерацию отработанных адсорбентов проводили методом непрерывной экстракции сорбированных компонентов ацетоном. Образец массой  $3\text{ г}$  помещали в аппарат Сокслета, в котором проводили экстракцию в течение  $5\text{ ч}$ . Затем адсорбенты сушили  $3\text{ ч}$  в условиях регенерации при  $290^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

**Кинетика термокatalитических превращений метанола.** Каталитические испытания адсорбентов в конверсии метанола проводили на экспериментальной установке проточного типа в температурном диапазоне  $120\text{--}290^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении. Все образцы перед проведением эксперимента сушили до постоянной массы, помещали в активную зону трубчатого кварцевого реактора, в который со скоростью  $1200\text{ мл}/\text{мин}$  из поглотителя Рихтера подавали газовый поток азота, насыщенный метанолом с концентрацией  $197 \pm 3\text{ мг}/\text{л}$ . Аналитический контроль протекающих процессов осуществляли анализом газовой среды до и после реактора.

Анализ продуктов термокatalитических превращений метанола проводили на газовом хроматографе “Кристалл-2000 М” с пламенно-ионизационным детектором. Условия хроматографического разделения: кварцевая капиллярная колонка  $50\text{ м} \times 0.32\text{ мм} \times 0.50\text{ мкм}$  с привитой фазой FFAP, температура колонки –  $70^\circ\text{C}$ , температура детектора –  $230^\circ\text{C}$ , температура испарителя –  $200^\circ\text{C}$ ,

**Таблица 1.** Содержание оксида алюминия и порометрические характеристики исследуемых адсорбентов марки АСМ

Время работы адсорбента на установках подготовки газа к транспорту, мес.	$C_{Al_2O_3}, \%$	Удельная поверхность, $m^2/g$		Удельный объем пор, $cm^3/g$	
		отр.*	рег.**	отр.*	рег.**
4	$4.2 \pm 0.3$	617	568	0.29	0.28
6	$4.3 \pm 0.4$	601	550	0.29	0.28
9	$4.2 \pm 0.4$	590	533	0.28	0.27
21	$4.3 \pm 0.3$	577	529	0.28	0.28
33	$4.2 \pm 0.4$	505	500	0.28	0.27
0	$4.2 \pm 0.4$	697		0.33	

\* Отр. – отработанные адсорбенты марки АСМ.

\*\* Рег. – регенерированные ацетоном адсорбенты марки АСМ.

скорость газа-носителя (азота) – 20 см/с, расход водорода – 25 мл/мин, расход воздуха – 250 мл/мин.

потока азота 1200 мл/мин (концентрация метанола  $197 \pm 3$  мг/л) (рис. 2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

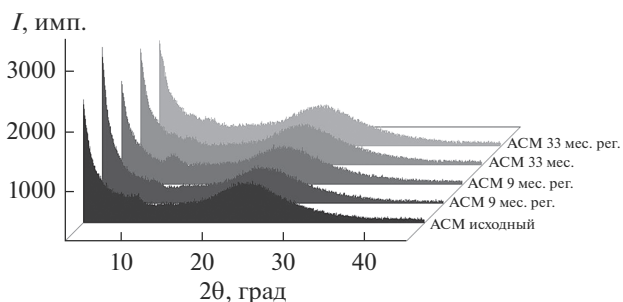
Влияние продолжительности работы адсорбентов на порометрические характеристики изучали на образцах силикагеля марки АСМ, отработавших различное время в УПГТ адсорбционного типа, а также регенерированных ацетоном в аппарате Сокслета. Данные по содержанию оксида алюминия, а также порометрические характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Порометрические характеристики исследуемых адсорбентов марки АСМ показывают (табл. 1), что с увеличением времени работы на УПГТ от 4 до 33 мес. происходило снижение удельной поверхности адсорбентов с 697 (исходный) до 505 (отработавший 33 мес.)  $m^2/g$ . Такое снижение удельной поверхности может снизить каталитическую активность силикагелей в конверсии метанола в ДМЭ, которая определяется состоянием связанных с алюминием поверхностных гидроксильных групп [13]. Удельный объем пор также снижался с 0.33 до 0.28  $cm^3/g$  по отношению ко всем отработавшим от 4 до 33 мес. адсорбентам. Можно отметить, что удельная поверхность и удельный объем пор регенерированных адсорбентов не менялись после их регенерации.

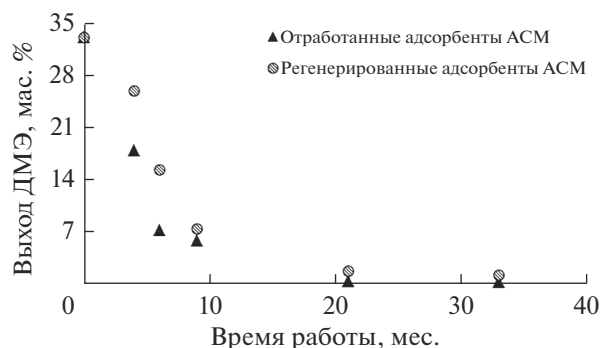
Рентгенофазовые исследования показали, что свежий, отработанный и регенерированный адсорбент марки АСМ рентгеноаморфны, о чем свидетельствует широкое плато на дифрактограммах образцов в области углов дифракции от  $10^\circ$  до  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) (рис. 1). Степень кристалличности всех образцов до и после регенерации ацетоном не превышала 0.3%.

Промышленные адсорбенты очистки природного газа в условиях конверсии метанола в ДМЭ исследовали в процессе “старения” [14]. Выход ДМЭ изучали в проточном реакторе при атмосферном давлении в температурном диапазоне  $160\text{--}290^\circ C$  и скорости насыщенного метанолом

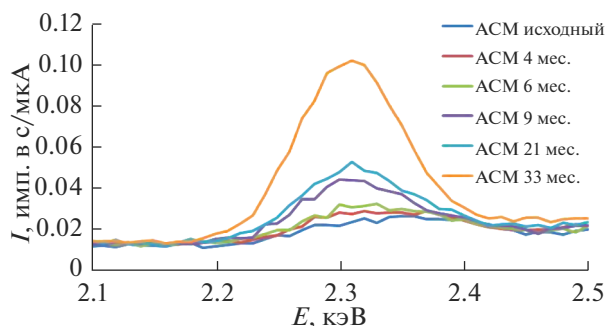
Каталитическая активность адсорбентов в конверсии метанола в ДМЭ снижалась с увеличением времени работы УПГТ. После регенерации ацетоном адсорбентов отработавшие 4 и 6 мес. образцы повышали выход ДМЭ на 7–10 мас. %, а конверсию метанола – на 10–15 мас. %. Отработавшие 9, 21 и 33 мес. адсорбенты после регенера-



**Рис. 1.** Дифрактограммы исходных, отработанных и регенерированных ацетоном адсорбентов марки АСМ.



**Рис. 2.** Выход ДМЭ в зависимости от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ (мас. %) при скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин и температуре  $290^\circ C$ .



**Рис. 3.** Рентгенофлуоресцентные спектры (пик SK $\alpha$ ) адсорбентов марки АСМ с различным временем работы на УПГТ.

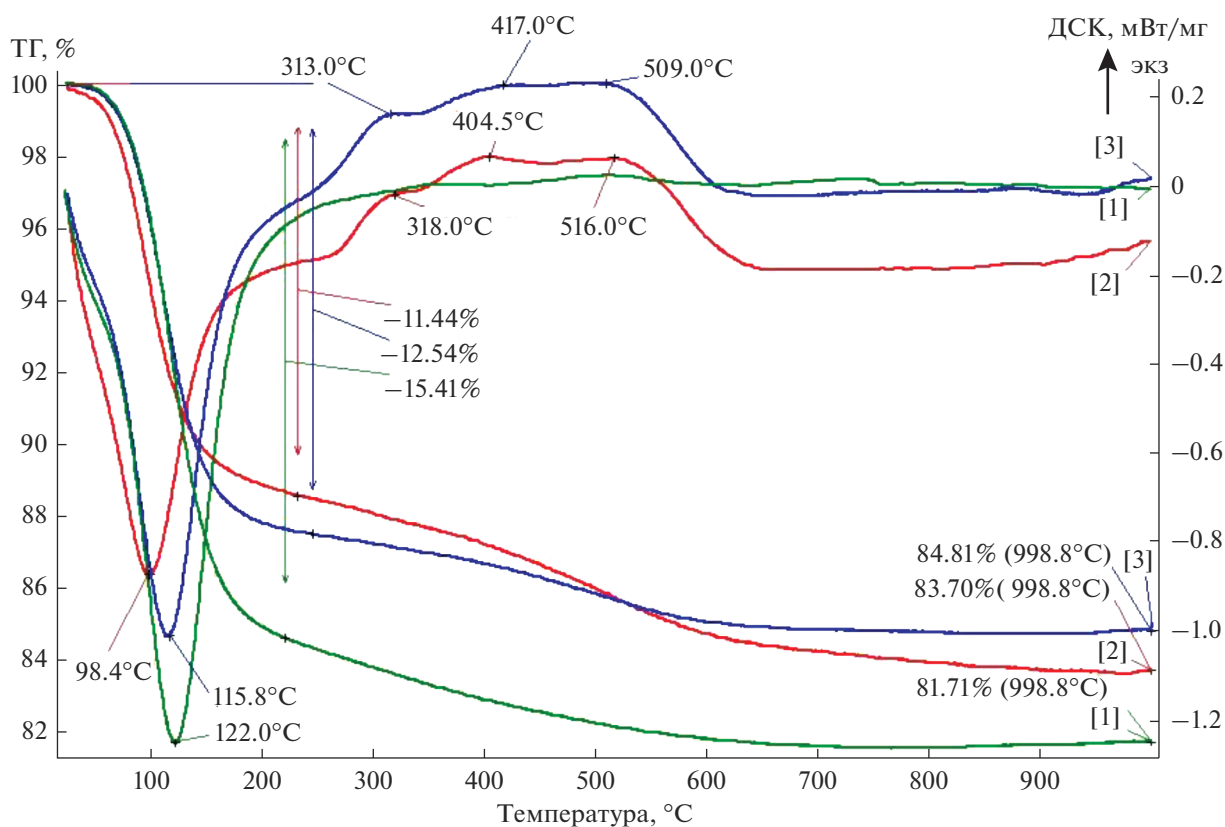
ции ацетоном практически не повышают выход ДМЭ (1–2 мас. %).

Снижение каталитической активности адсорбентов обусловлено, по-видимому, загрязнением адсорбентов компонентами органического происхождения, включая аэрозоль турбинного масла ТП-22С, попадающий в систему очистки газа через уплотнители нагнетателей газоперекачивающих агрегатов [11]. По данным рентгенофлуоресцентного анализа одним из основных загрязните-

лей является также сера, накапливающаяся на адсорбентах в процессе эксплуатации и не удаляющаяся при температуре регенерации адсорбера 290°C. Динамика ее накопления от исходного до отработавшего 33 мес. адсорбента приведена на рис. 3.

Методами синхронного термического анализа изучили исходные и промежуточные образцы адсорбента марки АСМ с целью изучения процессов, приводящих к снижению каталитической активности силикагелей (рис. 4, 5).

Образцы силикагелей марки АСМ (исходный, отработавшие 9 и 33 мес.) при нагреве теряли адсорбированную воду при 90–122°C в атмосфере воздуха с потерей массы 10–15% (рис. 4). Диссоциация и удаление органических компонентов с отработанных адсорбентов сопровождалось тремя экзотермическими эффектами при 200–650°C, которые свидетельствовали об окислении “органики” кислородом воздуха. В атмосфере аргона удаление сорбированных органических компонентов протекает без окислительных процессов (рис. 5). Остаточные массы исходного, отработавших 9 и 33 мес. адсорбентов после термолиза в инертной среде составили 81.71, 83.70 и 84.81%, соответственно.



**Рис. 4.** Термограммы исходного и отработавших 9 и 33 мес. адсорбентов марки АСМ в атмосфере воздуха: — АСМ исходный, — АСМ 9 мес., — АСМ 33 мес.

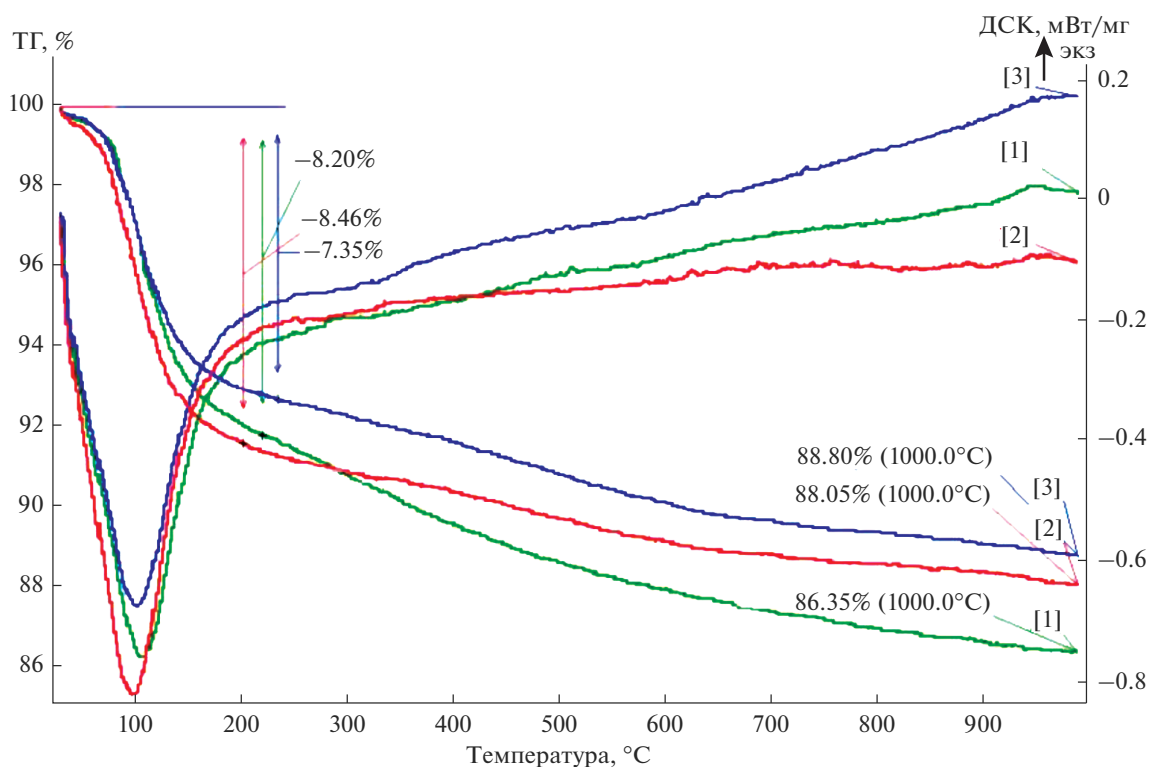


Рис. 5. Термограммы исходного и отработавших 9 и 33 месяцев адсорбентов марки АСМ в атмосфере аргона: — АСМ исходный, — АСМ 9 мес., — АСМ 33 мес.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитическая активность силикагелевых адсорбентов марки АСМ (исходных, отработавших в УПГТ и регенерированных ацетоном) изучена на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, установлена зависимость концентрации диметилового эфира от времени работы силикагелей в адсорбционных колоннах. Конверсия метанола и выход диметилового эфира снижаются при постоянстве фазового (аморфного) состояния и степени кристалличности силикагелевых адсорбентов в УПГТ. Накопление в образцах адсорбентов компонентов органического происхождения (турбинного масла ТП-22С) и серы привело к снижению удельной поверхности образцов и блокировке каталитических центров. Отработавшие 4 и 6 мес. и регенерированные ацетоном адсорбенты повышают свою каталитическую активность и выход ДМЭ на 7–10 мас. %, а отработавшие 9, 21 и 33 мес. — 1–2 мас. %.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bozorgian A.* // *Advanced J. Chemistry-Section B.* 2020. V. 2. № 3. P. 91.
2. *Yang M., Zhao J., Zheng J.-N. et al.* // *Appl. Energy.* 2019. Vol. 256. ID 113878.
3. *Бессонова Н.С.* // *Научно-технические проблемы совершенствования и развития систем газозерго-снабжения.* 2019. № 1. С. 70.
4. *Porgar S., Saleh Fekr S., Chiassi M. et al.* // *South African J. Chemical Engineering.* 2018. № 26. P. 1.
5. *Catizzone E., Migliori M., Aloise A. et al.* // *J. Chem.* 2019. V. 2019. P. 2.
6. *Темердашев З.А., Руденко А.В., Колычев И.А. и др.* // *Экология и промышленность России.* 2020. Т. 24. № 8. С. 17.
7. *Boon J., van Kampen J., Hoogendoorn R. et al.* // *Catal. Commun.* 2019. V. 119. P. 22–27.
8. *Nazarova G., Ivashkina E., Ivanchina E. et al.* // *Fuel Process. Technol.* 2020. V. 200. ID 106318.
9. *Pinilla-Herrero I., Olsbye U., Marquez-Alvarez C. et al.* // *J. Catal.* 2017. Vol. 352. P. 191.
10. *Gao S., Xu S., Wei Y. et al.* // *J. Catal.* 2018. V. 367. P. 306.
11. *Иванова Ю.А., Темердашев З.А., Колычев И.А. и др.* // *Аналитика и контроль.* 2020. Т. 24. № 3. С. 195.
12. *Klug H.P., Alexander L.E.* *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials /* Mellon Institute of Science, Carnegie-Mellon University. Second Edition, 1974. 993 p.
13. *Osman A.I., Abu-Dahrieh J.K.* // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. № 4. P. 1236.
14. *Темердашев З.А., Костина А.С., Руденко А.В. и др.* // *Журн. прикладной химии.* 2021. Т. 94. № 5. С. 570.