

УДК 54–183

А.С. КОСТИНА, аспирант (КубГУ)
Научный руководитель З.А.ТЕМЕРДАШЕВ, д.х.н., профессор (КубГУ)
г. Краснодар

СВОЙСТВА ОТРАБОТАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕВЫХ АДсорбЕНТОВ В КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР

При транспортировке природного газа по магистральным газопроводам в условиях низких температур и высокого давления образуются газовые гидраты, приводящие к проблемам эксплуатации магистралей, безопасности и экономичности. [1, 2] В России с целью ингибирования фазового перехода конденсированных паров воды в твердое агрегатное состояние в поток природного газа вводят метанол, обладающий высокой эффективностью и имеющий низкую стоимость. [1, 3] Однако по причине токсичности и пожароопасности метанола на стационарных установках термического обезвреживания (СУТО) осуществляется утилизация воднометанольных смесей, образованных на установках подготовки газа к транспорту (УПГТ). [3] Сокращение количества метанола на УПГТ в результате его конверсии в диметиловый эфир (ДМЭ) в присутствии алюминия (катализатора) в составе промышленных адсорбентов при 280–290°C обеспечивает экономию энергозатрат при работе СУТО, а также повышает экологичность технологических процессов. [3]

На УПГТ природный газ очищается от капельной влаги на адсорбентах защитного слоя: адсорбенте силикагелевом микропористом влагостойком АСМ ВС, силикагелевом водостойком BASF КС — Trockenperlen WS и адсорбенте на основе оксида алюминия НИАП–АОС. Затем происходит его очищение от паров воды и тяжелых углеводородов на адсорбентах основного слоя: адсорбенте силикагелевом микропористом АСМ и силикагелевом BASF КС–Trockenperlen Н. [3] При эксплуатации промышленных адсорбентов на установках по очистке природного газа изменяются физико-химические свойства силикагелей, что приводит к снижению их каталитической активности в конверсии метанола в ДМЭ.

Цель данной работы — изучение каталитических свойств отработанных силикагелей марок АСМ и BASF КС–Trockenperlen Н, используемых при очистке природного газа, в контексте конверсии метанола в ДМЭ.

Объектами исследования являлись свежие и отработанные образцы силикагелей марок АСМ и BASF КС–Trockenperlen Н, предоставленные для исследования компанией ООО «Газпром трансгаз Краснодар». Серию экспериментов по изучению каталитической активности адсорбентов в термокаталитических превращениях метанола проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении в интервале темпе-

ратур 120–290°C и при скорости потока азота, насыщенного метанолом, 1200 мл/мин. Анализ полученных в конверсии метанола продуктов осуществляли на газовом хроматографе «Кристалл–2000 М» с пламенно-ионизационным детектором. Методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота были установлены элементный и фазовый состав, а также удельная поверхность и объем пор промышленных адсорбентов.

Результаты рентгенофазового анализа всех исследуемых адсорбентов показали присутствие на дифрактограммах широких максимумов, что свидетельствует об аморфной структуре образцов.

При изучении порометрических характеристик адсорбентов установлено, что с увеличением времени работы на УПГТ от 4 до 33 месяцев происходит снижение удельной поверхности адсорбентов (с 697 (свежий) до 505 (отработанный — 33 месяца) м²/г) и удельного объема пор (с 0,33 до 0,29 см³/г). Чем меньше удельная поверхность и размер пор, тем меньше сорбционных центров будет взаимодействовать с метанолом; следовательно, каталитическая активность отработанных сорбентов будет намного ниже, чем тот же показатель у исходных сорбентов.

Исследование каталитической активности адсорбентов, бывших в работе на УПГТ, свидетельствует о снижении величины конверсии метанола и выхода ДМЭ при увеличении времени работы образцов. (см. рис. 1) Согласно результатам, описанным изученной в литературе [4], этот процесс связан с образованием углеводородов (алканов, олефинов, цикланов, аренов), приводящих к закоксовыванию адсорбентов.

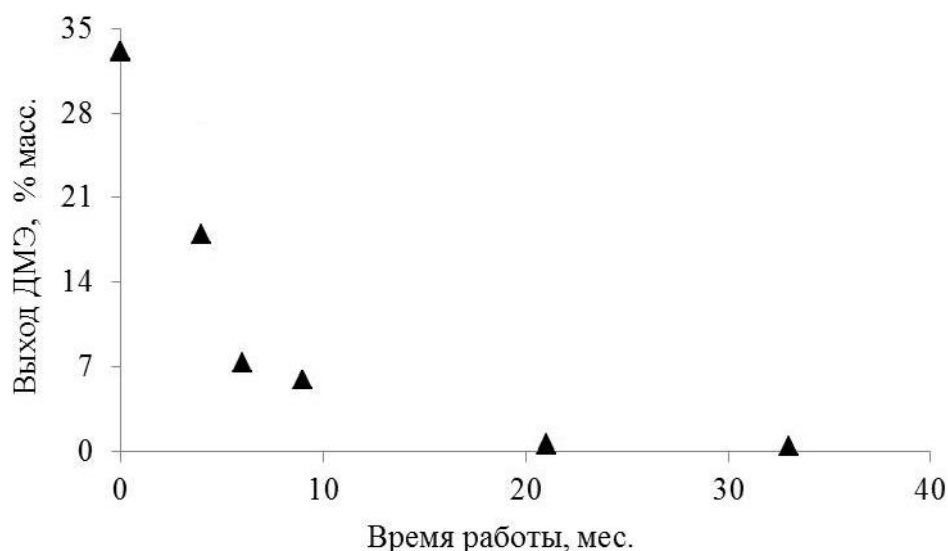


Рисунок 1. Выход ДМЭ в зависимости от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ (% масс.) (при скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин и температуре 290°C)

Список литературы:

1. Катаев, К.А. Гидратообразование в трубопроводах природного газа / К.А. Катаев // Всероссийский журнал научных публикаций. – 2011. – № 1. – Т. 2. – С. 22–23.
2. Experimental measurement and thermodynamic modeling of equilibrium condition for natural gas hydrate in MEG aqueous solution / A. Saberi [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2018. – V. 459. – P. 110–118.
3. Влияние условий регенерации алюмосиликатных адсорбентов на дегидратацию метанола, извлеченного из природного газа / З.А. Темердашев [и др.] // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24. – № 8. – С. 17–21.
4. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over aluminophosphate and silico-aluminophosphate molecular sieves / W. Dai [et al.] // Catalysis Communications. – 2011. – V. 12. – № 6. – P. 535–538.