
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 544.422

**ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА
В ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР НА СИЛИКАГЕЛЕВЫХ АДСОРБЕНТАХ
В ВОДО-МЕТАНОЛЬНОМ ОТХОДЕ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА**

© 2024 г. З. А. Темердашев^{а,*}, А. С. Костина^а, Э. Г. Рядно^а

^аКубанский государственный университет,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия
^{*}e-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2024 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 28.08.2024 г.

Изучена кинетика термokatалитических превращений метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) в водо-метанольном отходе очистки природного газа на применяемых силикагелевых адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS, НИАП-АОС. Физико-химические характеристики адсорбентов изучили методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопией. Кинетическая реакция термokatалитического превращения метанола в диметиловый эфир на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS имела первый порядок по метанолу, а на адсорбенте на основе оксида алюминия НИАП-АОС – второй. Оценены значения энергии активации конверсии метанола в ДМЭ на наиболее эффективном силикагелевом адсорбенте АСМ 1 в температурном диапазоне 160°–290°С при скорости потока газа 400 мл/мин, которые составили по Аррениусовской зависимости 27.8 кДж/моль и соотношению Si/Al 50.5 кДж/моль.

Ключевые слова: природный газ, водо-метанольный отход, силикагелевый адсорбент, конверсия метанола, диметиловый эфир, скорость реакции, энергия активации

DOI: 10.31857/S0044185624040042, EDN: LZKKNH

ВВЕДЕНИЕ

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, который обладает высокой эффективностью и имеет низкую стоимость [1, 3]. Однако по причине токсичности и пожароопасности метанола на стационарных установках термического обезвреживания

(СУТО) осуществляется утилизация водо-метанольных отходов, 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 адсорбентов при 280°–290°С обеспечивает экономию энергозатрат при работе СУТО, а также повышает экологичность технологических процессов [3].

На промышленных УПГТ до содержания капельной влаги ниже 1 ppm природный газ очищают адсорбентами защитного слоя – силикагелевым микропористым влагостойким АСМ ВС, силикагелевым водостойким BASF

КС-Trockenperlen WS и адсорбентом на основе оксида алюминия НИАП-АОС, а пары воды и тяжелых углеводородов C₅₊ удаляют адсорбентами основного слоя – силикагелевым микропористым АСМ и силикагелевым BASF КС-Trockenperlen Н [4].

Каталитическая активность γ-Al₂O₃ обусловлена условиями формирования свойств его поверхностной гидрофобности/гидрофильности в процессе синтеза, которая связана с количеством тетраэдрических центров алюминия и поверхностной кислотностью катализатора [5]. В частности, высокая кислотность алюмосиликатных катализаторов по Бренстеду приводит к увеличению дегидратационной активности

спиртов [6–9]. С другой стороны, высокая кислотность по Бренстеду и Льюису может приводить к образованию большого количества кокса и, следовательно, к быстрой дезактивации катализатора [10].

Для описания кинетики образования ДМЭ в термокаталитических превращениях метанола на цеолитах используют основанные на общем уравнении химического реактора модели [11–13]. Модели расчета скорости конверсии метанола в диметиловый эфир на γ-Al₂O₃ и их математическое описание проводятся по уравнению G. Vergic, которое дает удовлетворительное согласование с экспериментальными данными [14–16] (табл. 1). Кинетическая модель

Таблица 1. Модели расчета скорости конверсии метанола в диметиловый эфир на цеолитах и γ-Al₂O₃ и их математическое описание

Катализатор	Скорость реакции	Модель	Механизм	Ссылка
Н-MFI	$-r_M(T) = k \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ (1)	Ленгмюра-Хиншельвуда	Ассоциативный	[11]
ZSM-5	$-r_M = k \left(\frac{K_M C_M}{1 + K_M C_M + K_B C_B + K_D C_D} \right)^2$ (2)	Ленгмюра-Хиншельвуда	Ассоциативный	[12, 13]
	$-r_M = k \frac{K_M C_M}{(1 + K_M C_M + K_B C_B + K_D C_D)^2}$ (3)		Диссоциативный	
	$-r_M = k \frac{K_M C_M^2}{(1 + K_M C_M + K_B C_B + K_D C_D)^2}$ (4)	Ридила-Или	—	
γ-Al ₂ O ₃	$-r_M = \frac{k C_{M0}^2 (X_{Me} - X_M)(X_{Me} - (2X_{Me} - 1)X_M)}{X_{Me}}$ (5)	Ленгмюра-Хиншельвуда	Ассоциативный	[14]
	$-r_M = k \frac{K_M^2 \left(C_M^2 - \frac{C_D - C_M}{K} \right)}{(1 + 2\sqrt{K_M C_M + K_B C_B})^4}$ (6)			[15]
	$-r_M = \frac{k K_M^2 C_M^2}{\left(1 + 2(K_M C_M)^{2/3} + K_B C_B \right)^3}$ (7)			[16]

где k – константа скорости конверсии метанола в ДМЭ;
E_a – энергия активации конверсии метанола в ДМЭ, кДж/моль;
R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К);
K_M, K_B и K_D – константа равновесия метанола, воды и ДМЭ соответственно;
C_M, C_B и C_D – концентрация метанола, воды и ДМЭ соответственно;
C_{M0} – концентрация метанола на входе в реактор;
X_{Me} – равновесная конверсия метанола.

Ленгмюра-Хиншельвуда предусматривает ассоциативный и диссоциативный механизмы конверсии (табл. 1). Ассоциативный механизм предполагает адсорбцию метанола на поверхности катализатора за счет водородных связей с кислотными центрами Бренстеда с образованием промежуточных веществ – интермедиатов, при последующем взаимодействии с молекулами метанола из газовой фазы переходящие в ДМЭ [12, 13]. Диссоциативный механизм схож с моделью Или-Ридила [12] и предполагает дегидратацию адсорбированного метанола с образованием поверхностной метоксигруппы, а также ее взаимодействие с молекулой спирта из газовой фазы. В диссоциативном механизме модели Ленгмюра-Хиншельвуда, наряду с образованием ДМЭ, допускается одновременное взаимодействие различных промежуточных веществ, которое в модели Или-Ридила отсутствует [12]. Напрямую выделить конкретный механизм конверсии метанола в ДМЭ (ассоциативный или диссоциативный) в рамках кинетической модели Ленгмюра-Хиншельвуда невозможно, поскольку рассчитанные по экспериментальным данным кинетические параметры в обоих случаях обоснованы и удовлетворяют возможным физическим ограничениям [12]. Кроме того, в большинстве исследований для описания кинетики конверсии метанола в ДМЭ применяют модели, основанные на лучшей корреляции экспериментальных и теоретических данных, а также отличающиеся различными допущениями для упрощения реальной термодинамической системы [12, 15, 17].

Основная модель расчета скорости конверсии метанола в ДМЭ на цеолитах и Al_2O_3 , базирующаяся на общем уравнении химического реактора [11, 18, 19], предусматривает два подхода определения энергии активации: по соотношению Si/Al [11], а также по Аррениусовским зависимостям логарифма константы скорости реакции от обратной температуры [11, 19]. Вану И. с соавторами [18] предложили обобщенную кинетическую модель термодинамических превращений метанола на $\text{H-ZSM-5}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая может быть использована для алюмосиликатных катализаторов – модифицированных и немодифицированных цеолитов H-ZSM-5 , мезопористых структурированных материалов MCM-41 , Al-MCM-41 , силикоалюмофосфатов SAPO-34 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 2). Рассчитанные значения энергии активации по обобщенной кинетической модели термодинамических превращений [18] удовлетворительно согласуются с опубликованными ранее авторами [15–19, 20–22] (табл. 2).

Наличие воды в УПГТ может существенно влиять на скорость конверсии метанола, что затрудняет установление механизма реакции выбором конкретной кинетической модели [13]. Описанные выше модели расчета скорости конверсии метанола в ДМЭ и их математическая интерпретация относятся к кристаллическим цеолитам и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, возможность их применения для описания термодинамических процессов на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах не очевидна.

Таблица 2. Экспериментальные значения энергии активации конверсии метанола в диметилэфир, рассчитанные с применением различных моделей

Катализатор	E_a , кДж/моль	Условия конверсии метанола в ДМЭ			Si/Al	Ссылка
		T, °C	Скорость, мл/мин	Давление, бар		
H-MFI	49–68	170–250	60–99	1	10–25	[11]
H-ZSM-5/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	104	170–270	3–110	1	40	[18]
H-ZSM-5	69	160–400	13–76	1	10	[19]
Na-ZSM-5 K-ZSM-5	52–55	220–345	80–115	10	20	[20]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ MCM-41 Al-MCM-41	96 55–56 80 110	50–450	10	1	н/д	[21]
SAPO-34/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	100–250	н/д	1–10	н/д	[22]

н/д – нет данных.

Цель настоящей работы — исследование кинетики термokatалитического превращения метанола в ДМЭ на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н, BASF KC-Trockenperlen WS и НИАП-АОС, применяемым при очистке природного газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования, вспомогательные материалы и реактивы

Образцы силикагелевых адсорбентов из различных партий следующих марок: адсорбент силикагелевый микропористый АСМ, СТО 61182334–004–2011 (ООО “Салаватский катализаторный завод”, Россия); адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, СТО 61182334–012–2012 (ООО “Салаватский катализаторный завод”, Россия); адсорбент силикагелевый BASF KC-Trockenperlen Н (BASF Catalysts Germany GmbH, Германия); адсорбент силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS (BASF Catalysts Germany GmbH, Германия); адсорбент на основе оксида алюминия НИАП-АОС (ООО “Верхневолжский катализаторный завод “РЕАЛ СОРБ”, Россия), ТУ-2163–006–66684193–2013.

Для проведения исследований использовали азот газообразный, ос.ч., метанол, х.ч., ГОСТ 6995–77 (АО “ВЕКТОН”, Россия), серную кислоту, х.ч., ГОСТ 4204–77 (ООО “Сигма Тек”, Россия), аммиак водный, ч.д.а., ГОСТ 3760–79 (ООО “Сигма Тек”, Россия), борную кислоту, ос.ч., ТУ 6–09–597–87 (АО “ЛенРеактив”, Россия), органическое связующее вещество Wax (BGL Lab, Германия).

Подачу модельной смеси азота и метанола при изучении кинетики термokatалитических превращений метанола осуществляли при комнатной температуре генератором азота LCMS 30–1 (Domnick Hunter, Великобритания), обеспечивавшим постоянную концентрацию метанола в подаваемой смеси во времени при различных скоростях потока газа.

Методы анализа исследуемых адсорбентов

Удельную поверхность и удельный объем пор исследуемых адсорбентов определяли по изотермам адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности “Сорбтометр-М” (ЗАО “КАТАКОН”, Россия).

Анализ морфологии поверхности адсорбентов проводили методом сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) на рентгеновском спектрометре с энергетической дисперсией INCA X-Sight (Oxford Instruments Analytical Limited, Великобритания).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Использовали рентгеновскую трубку с медным анодом с ускоряющим напряжением 40 кВ, силой тока 30 мА, никелевым фильтром. Диапазон сканирования исследуемых образцов составил 3.00°–70.00° по 2 θ с шагом съемки 0.02°, щель расходимости — D1, рассеивающая щель — S1, приемная щель — 0.3, скорость съемки — 1°/мин.

Элементный состав исследуемых адсорбентов устанавливали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на энергодисперсионном спектрометре EDX-8000 (Shimadzu, Япония). Для определения содержания алюминия в образцах формировали таблетки, полученные прессованием измельченного адсорбента с борной кислотой (АО “ЛенРеактив”, Россия) в соотношении 1 : 1. Определение серы в адсорбентах проводили методом добавок. Измельченный порошок адсорбента (1.000 г) сушили до постоянной массы при 105°C, затем смешивали с органическим связующим веществом Wax (BGL Lab, Германия) (0.500 г). После этого в полученную смесь вносили 0.10, 0.20 и 0.80 мл раствора сульфата аммония с концентрацией серы 1.07 мг/мл в образцы адсорбентов марки АСМ, отработавших на УПГТ 9, 21 и 33 месяцев, соответственно. Смесь сушили, гомогенизировали и готовили таблетку. Аналогично готовили образец без добавки сульфата аммония. Условия анализа: атмосфера — вакуум, рентгеновская трубка с родиевым анодом, охлаждаемый жидким азотом, полупроводниковый детектор Si(Li), каналы детектирования — Al-U, S.

Кинетика конверсии метанола

Термokatалитические превращения метанола на силикагелевых образцах проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении в температурном интервале 120°–290°C. Более подробно описание такой установки изложено в [23]. Высушенные до постоянной массы адсорбенты помещали в трубчатый кварцевый реактор, в который из поглотителя Рихтера подавали насыщенный метанолом поток азота со скоростями 400–2000 мл/мин. Для обеспечения контроля протекающих процессов пробы газовой среды отбирались до и после реактора, остатки метанола улавливались в поглотительный сосуд.

Анализ полученных в условиях конверсии метанола продуктов проводили на газовом хроматографе “Кристалл-2000 М” с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и 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, расход водорода – 25 мл/мин, расход воздуха – 250 мл/мин. По результатам хроматографического анализа рассчитывали степень конверсии 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 :

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100. \quad (1)$$

Выход ДМЭ, B , определяли как отношение массы ДМЭ, полученного в эксперименте $m_{\text{пр}}$, к его массе по стехиометрическим расчетам $m_{\text{теор}}$:

$$B = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \times 100 \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ теоретических и экспериментальных исследований различных авторов по конверсии

метанола [11–20] позволяет заключить, что кинетика исследуемых каталитических превращений будет зависеть от структурных свойств адсорбентов, мольного соотношения оксидов кремния и алюминия, температуры конверсии, а также скорости подачи реагентов. В данной работе нами изучены взаимосвязи между значениями вышеперечисленных показателей, а также оценены кинетические характеристики конверсии метанола. Принципиальное отличие изучаемых превращений от описанных ранее процессов заключается в том, что катализирующие процесс конверсии адсорбенты не относятся к алюмосиликатным цеолитам, а являются модифицированными, преимущественно, аморфным оксидом алюминия силикагелями [23]. Поэтому применить напрямую общие уравнения химического реактора модели [11–13] для описания кинетики образования ДМЭ в термодокаталитических превращениях метанола на цеолитах весьма проблематично.

Рассчитанные структурные свойства образцов по адсорбционным кривым данные удельной поверхности и удельного объема показали, что все они обладают развитой удельной поверхностью 594–752 м²/г и близкими значениями удельного объема пор 0.28–0.35 см³/г за исключением образца на основе оксида алюминия НИАП-АОС (табл. 3). С учетом того, что гетерогенные катализаторы с большой удельной поверхностью используются для достижения максимальной конверсии метанола и выхода ДМЭ,

Таблица 3. Данные по структурным характеристикам, содержанию оксида алюминия и силикатным модулям исследуемых адсорбентов

Марка адсорбента	Удельная поверхность, м²/г	Удельный объем пор, см³/г	$C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, %	Силикатный модуль $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
АСМ 1	624	0.35	4.6 ± 1.0	35
АСМ 2	660	0.35	4.3 ± 0.3	38
АСМ 3	697	0.33	4.2 ± 0.4	39
АСМ 4	646	0.34	3.9 ± 0.3	42
АСМ 5	654	0.33	3.6 ± 0.9	45
АСМ ВС	752	0.34	13.2 ± 0.4	11
BASF KC-Trockenperlen H 1	681	0.34	3.2 ± 0.2	52
BASF KC-Trockenperlen H 2	684	0.34	3.1 ± 0.6	53
BASF KC-Trockenperlen H 3	687	0.33	3.1 ± 0.5	53
BASF KC-Trockenperlen WS	594	0.28	3.5 ± 0.9	47
НИАП-АОС	328	0.07	98 ± 1	0

а сам процесс протекает на их поверхностях [24], мы предположили, что термокаталитические превращения метанола на исследуемых адсорбентах обусловлены взаимодействием метанола со связанными с алюминием поверхностными ОН-группами. Для проведения такого анализа в табл. 3 сведены структурные характеристики исследуемых адсорбентов, концентрация в них оксида алюминия и рассчитанные значения силикатных модулей образцов.

Силикатный модуль катализатора, рассчитываемый как мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, значительно влияет на скорость конверсии метанола [25]. Значения силикатных модулей для используемых при очистке газа адсорбентов ACM, BASF KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS (табл. 3) оказались соизмеримыми с данными высокоэффективных кристаллических цеолитных катализаторов, применяемых при конверсии метанола в углеводороды и ДМЭ [24]. С другой стороны, по своим структурным характеристикам образцы ACM BC и НИАП-АОС представляли фазы бемита, а адсорбенты ACM, BASF KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS являются рентгеноаморфными [23]. Можно полагать, что каталитическая

активность изучаемых адсорбентов в данном конверсионном процессе в значительной мере зависит от наличия алюминия с поверхностными ОН-группами.

Лимитирующим показателем каталитической активности адсорбентов в конверсии метанола в ДМЭ является также температура. Проведенные исследования каталитической активности адсорбентов при атмосферном давлении и скорости потока азота 400 мл/мин, насыщенного метанолом, с концентрацией 102 ± 2 мг/л, показали, что продукты конверсии метанола до 150°C не образуются, а выше 160°C наблюдали определенный выход ДМЭ (табл. 4). Из исследуемых адсорбентов наибольшую катализирующую активность проявил силикагелевый образец ACM 1 с аморфной структурой и содержанием оксида алюминия 4.6%. При 290°C с этим же адсорбентом выход ДМЭ оказался максимальным и составил 40% масс., а данные с кристаллическими образцами ACM BC и НИАП-АОС – ниже (табл. 3 и 4). Необходимо отметить, что исследованные кристаллические адсорбенты используются в процессах газопереработки и были созданы разработчиками для адсорбционной осушки и отбензинивания природного газа [26].

Таблица 4. Выход диметилового эфира в конверсии метанола при различных температурах на адсорбентах различных марок, % масс.

Марка адсорбента / концентрация Al_2O_3 , %	Температура, $^\circ\text{C}$				
	120	160	200	240	290
ACM 1 / 4.6 ± 1.0	0	9	19	26	40
ACM 2 / 4.3 ± 0.3	0	8	15	32	33
ACM 3 / 4.2 ± 0.4	0	9	14	31	33
ACM 4 / 3.9 ± 0.3	0	10	14	31	32
ACM 5 / 3.6 ± 0.9	0	8	12	28	29
ACM BC / 13.2 ± 0.4	0	5	9	13	14
BASF KC-Trockenperlen H 1 / 3.2 ± 0.2	0	7	10	20	21
BASF KC-Trockenperlen H 2 / 3.1 ± 0.6	0	6	11	21	21
BASF KC-Trockenperlen H 3 / 3.1 ± 0.5	0	7	10	20	20
BASF KC-Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	0	5	9	16	17
НИАП-АОС / 98 ± 1	0	2	4	9	10

В проведенных ранее исследованиях нами установлено, что выход ДМЭ в термokatалитических превращениях метанола зависит от скорости насыщенного метанолом потока азота [23]. Максимальную конверсию метанола (90% масс.) и выход ДМЭ (48% масс.) наблюдали на силикагелевом адсорбенте АСМ при скорости

насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин и температуре 290°C. С увеличением скорости потока реакционной смеси выход ДМЭ повышался и было это связано с удалением продуктов термokatалитической реакции [23]. При постоянной концентрации метанола в реакционной смеси (102 ± 2 мг/л) количество образовавшегося ДМЭ не превышало рассчитанное значение его превращения – 73 мг/л, но после достижения максимальной концентрации ДМЭ в единицу времени выход ДМЭ снижался, обусловленный разбавлением газового потока (участок после 1200 мл/мин).

Зависимости конверсии метанола и выхода ДМЭ от времени эксплуатации наиболее эффективного адсорбента АСМ на УПГТ изучали в интервале 120°–290°C при скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин с концентрацией метанола 197 ± 3 мг/л и при атмосферном давлении (рис. 1). В процессе эксплуатации на промышленной установке удельная поверхность и удельный объем пор адсорбентов снижались с 697 (исходный) до 505 (отработавший 33 месяца) м²/г и с 0.33 (исходный) до 0.28 (отработавший 33 месяца) см³/г при постоянстве фазового состава (табл. 5). Уменьшение удельной поверхности снижало каталитическую активность адсорбентов (рис. 1), что связано, по-видимому, с уменьшением количества связанных с алюминием поверхностных гидроксильных групп [27].

Морфологические исследования методом СЭМ в характеристическом излучении кислорода, алюминия и кремния показали их равномерное распределение по поверхности адсорбентов (рис. 2).

Из энергодисперсионных спектров адсорбентов видно, что на отработавшем на УПГТ 33 месяца образце появляется 8.7% масс. углерода

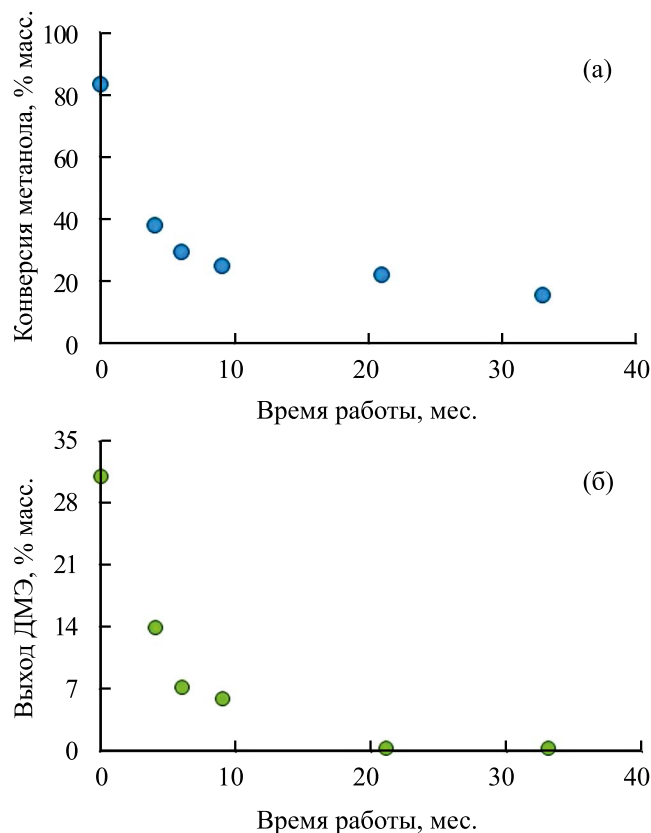


Рис. 1. Конверсия метанола (а) и выход ДМЭ (б) в зависимости от времени эксплуатации адсорбента АСМ 3 на УПГТ при 290°C и скорости потока 1200 мл/мин.

Таблица 5. Данные по структурным характеристикам, содержанию оксида алюминия и фазовому состоянию силикагелевого адсорбента АСМ 3 в процессе эксплуатации

Продолжительность работы адсорбента, мес.	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	C _{Al₂O₃} , %	Фазовое состояние
0	697	0.33	4.2 ± 0.4	Аморфные
4	617	0.29	4.2 ± 0.3	
6	601	0.29	4.3 ± 0.4	
9	590	0.28	4.2 ± 0.4	
21	577	0.28	4.3 ± 0.3	
33	505	0.28	4.2 ± 0.4	

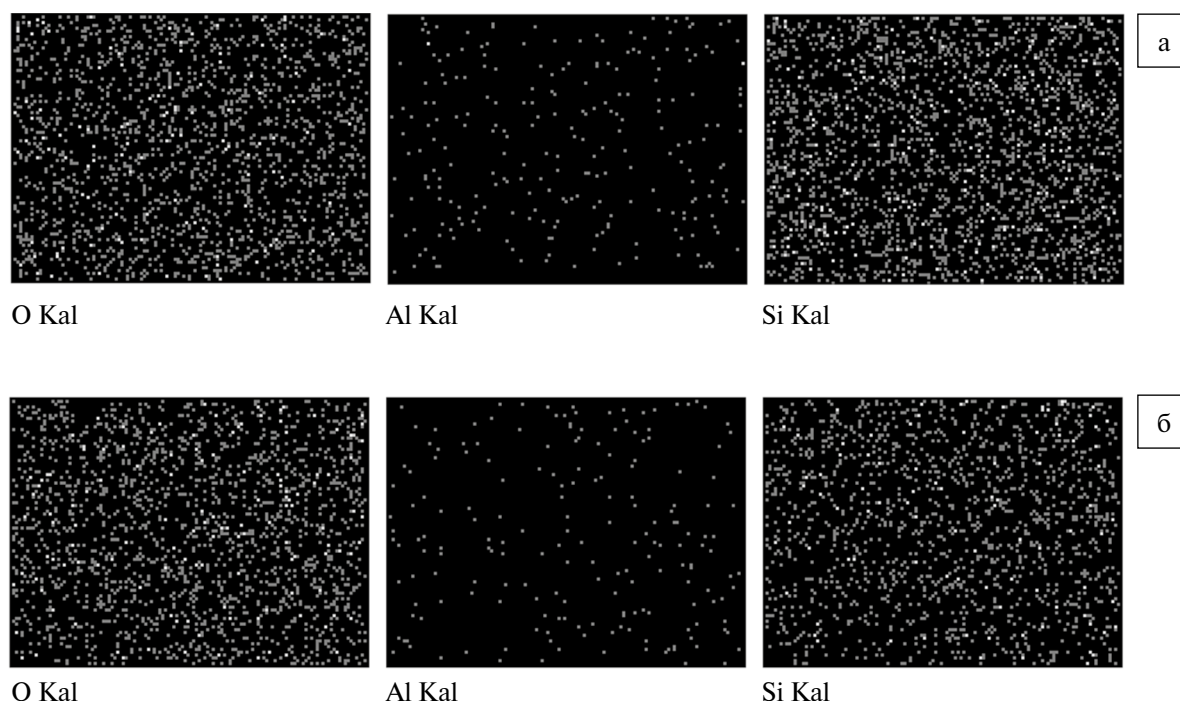


Рис. 2. Поверхности свежего (а) и отработавшего 33 мес (б) силикагелевых адсорбентов АСМ 3 на УПГТ в характеристическом излучении кислорода, алюминия и кремния.

(рис. 3). Данный факт, по-видимому, обусловлен загрязнением адсорбента тяжелыми углеводородами и продуктами их термоллиза на УПГТ, и связан с закоксовыванием поверхности при температурной регенерации. Проведенный ранее синхронный термический анализ отработанных адсорбентов АСМ показал, что в процессе эксплуатации с их поверхности происходит диссоциация и удаление органических компонентов [23]. Удаление сорбированных компонентов с поверхности адсорбента может протекать также путем термоллиза с карбонизацией.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа свежих и отработавших на УПГТ различного времени адсорбентов АСМ 3 показали, что сера также является одним из загрязнителей поверхностей силикагелей и накапливается с увеличением времени их работы на установках. Концентрация серы в адсорбенте АСМ 3 зависела от времени эксплуатации на УПГТ, и менялась от 0.030% (0–6 месяцев) до 0.052% (21 месяц) и 0.137% (33 месяца).

Весьма интересным представляла оценка кинетических характеристик конверсии метанола на адсорбентах в зависимости от их физико-химических характеристик (табл. 1). Были изучены зависимости содержания метанола от времени

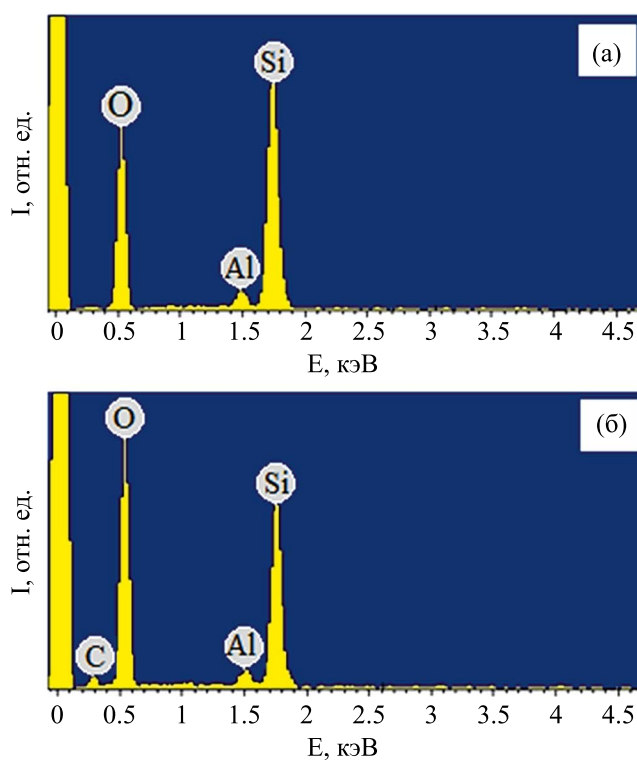


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр свежего (а) и отработавшего 33 мес на УПГТ (б) адсорбентов АСМ 3.

нахождения реакционной смеси в реакторе при 160°–290°С на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н, BASF KC-Trockenperlen WS и НИАП-АОС. Каталитические превращения на адсорбентах АСМ 1 и НИАП-АОС (на основе оксида алюминия) оценили по зависимости логарифма концентрации метанола и обратного его содержания от времени нахождения реакционной смеси в реакторе при 290°С, скорости потока насыщенного метанолом азота 400 мл/мин и атмосферном давлении (рис. 4, 5). Полученные зависимости логарифма содержания метанола от времени контакта в реакторе при 160°, 200°, 240° и 290°С на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н и BASF KC-Trockenperlen WS соответствовали первому порядку реакции, а для адсорбента на основе оксида алюминия НИАП-АОС – второму.

В табл. 6 представлены параметры оценки скорости конверсии метанола известными моделями для выбора наиболее подходящей в условиях термодинамических превращений метанола на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н, BASF KC-Trockenperlen WS, НИАП-АОС. По структурным характеристикам силикагелевых образцов, содержанию оксида алюминия, а также значениям силикатных модулей (табл. 3) к исследуемой системе наиболее близка рассчитываемая общим уравнением химического реактора кинетическая модель для цеолитов Н-MFI [11] (табл. 6). Выбор верхнего значения температуры и скорости потока обосновывали отсутствием в этих условиях побочных продуктов конверсии метанола на кристаллических цеолитах Н-MFI различной кислотности ($\text{Si/Al} = 10\text{--}25$). Максимальный выход ДМЭ на всех исследованных образцах адсорбентов достигали при атмосферном давлении и температуре 290°С (табл. 4). Для адсорбента АСМ оптимальной оказалась скорость насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/

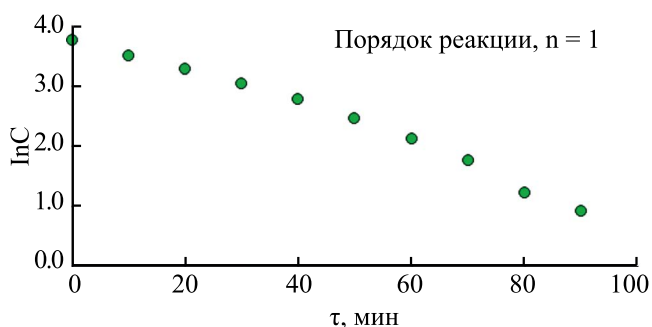


Рис. 4. Зависимость логарифма содержания метанола от времени контакта в реакторе на силикагелевом адсорбенте АСМ 1 при 290°С и скорости потока 400 мл/мин.

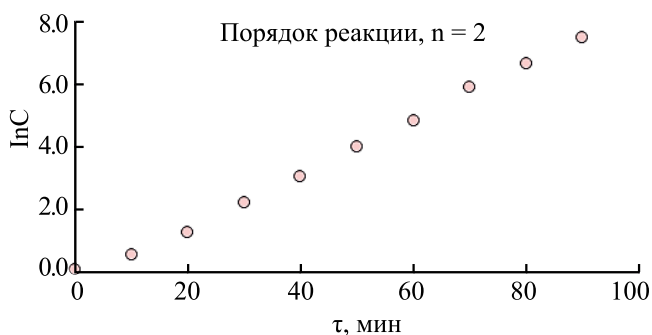


Рис. 5. Зависимость обратного содержания метанола от времени контакта в реакторе на образце оксида алюминия НИАП-АОС при 290°С и скорости потока 400 мл/мин.

мин [23]. В табл. 7 представлены рассчитанные по кинетической модели [11] значения скорости конверсии метанола при скорости потока 400 мл/мин с использованием экспериментальных данных.

Определение энергии активации термодинамических превращений метанола

Таблица 6. Анализ кинетических моделей для расчета скорости конверсии метанола в диметилэфир

Катализатор	Т, °С	Скорость, мл/мин	Давление, бар	Si/Al	Ссылка
Н-MFI	•	•	•	•	[11]
ZSM-5	•	х	•	•	[12]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	•	х	•	х	[14]
	•	х	•	х	[15]
	•	х	•	х	[16]

Параметр учтен (•) / не учтен (х) кинетической моделью.

Таблица 7. Рассчитанные скорости конверсии метанола на адсорбентах в диапазоне 160°–290°С и скорости потока 400 мл/мин, моль/(кг·с)

Марка адсорбента / концентрация Al ₂ O ₃ , %	Температура, °С			
	160	200	240	290
АСМ 1 / 4.6 ± 1.0	0.176	0.196	0.208	0.218
АСМ 2 / 4.3 ± 0.3	0.171	0.186	0.193	0.203
АСМ 3 / 4.2 ± 0.4	0.171	0.184	0.193	0.202
АСМ 4 / 3.9 ± 0.3	0.171	0.183	0.191	0.193
АСМ 5 / 3.6 ± 0.9	0.166	0.173	0.183	0.186
АСМ ВС / 13.2 ± 0.4	0.134	0.139	0.149	0.151
BASF KC-Trockenperlen H 1 / 3.2 ± 0.2	0.139	0.146	0.153	0.153
BASF KC-Trockenperlen H 2 / 3.1 ± 0.6	0.137	0.144	0.149	0.151
BASF KC-Trockenperlen H 3 / 3.1 ± 0.5	0.136	0.144	0.151	0.153
BASF KC-Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	0.094	0.099	0.104	0.106
НИАП-АОС / 98 ± 1	0.092	0.099	0.104	0.106

на адсорбентах проводили по Аррениусовской зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры и по соотношению Si/Al в рамках кинетической модели [11]. Для всех адсорбентов характер полученных зависимостей оказался одинаковым. Аррениусовская зависимость логарифма константы скорости конверсии метанола на силикагелевом адсорбенте АСМ 1 в диапазоне 160°–290°С приведена на рис. 6. Рассчитанные значения энергий активации конверсии метанола на исследуемых адсорбентах сведены в табл. 8.

Рассчитанные значения E_a для исследуемых адсорбентов с использованием Аррениусовской зависимости логарифма константы скорости

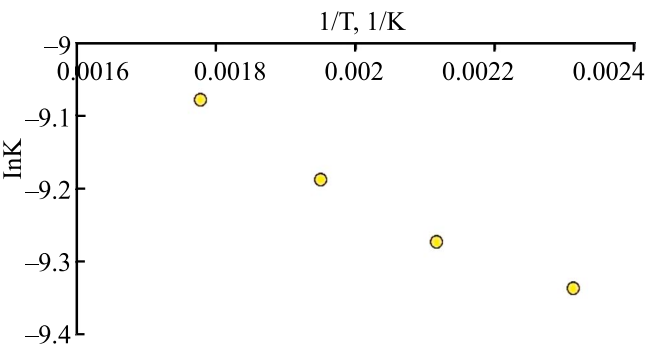


Рис. 6. Аррениусовская зависимость логарифма константы скорости конверсии метанола на адсорбенте АСМ 1 в диапазоне 160°–290°С при скорости потока 400 мл/мин.

Таблица 8. Значения энергий активации конверсии метанола на адсорбентах в диапазоне 160°–290°С при скорости потока 400 мл/мин

Марка адсорбента / концентрация Al_2O_3 , %	E_a , кДж/моль	
	По Аррениусовской зависимости	По соотношению Si/Al
АСМ 1 / 4.6 ± 1.0	27.8	50.5
АСМ 2 / 4.3 ± 0.3	33.2	52.1
АСМ 3 / 4.2 ± 0.4	33.9	52.4
АСМ 4 / 3.9 ± 0.3	39.3	54.2
АСМ 5 / 3.6 ± 0.9	39.6	55.7
АСМ ВС / 13.2 ± 0.4	42.1	79.2
BASF KC-Trockenperlen Н 1 / 3.2 ± 0.2	41.5	47.9
BASF KC-Trockenperlen Н 2 / 3.1 ± 0.6	41.3	47.3
BASF KC-Trockenperlen Н 3 / 3.1 ± 0.5	41.3	47.3
BASF KC-Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	50.5	49.8
НИАП-АОС / 98 ± 1	78.9	197.4

реакции от обратной температуры находятся в пределах 27.8–78.9 кДж/моль, а с применением модели по соотношению Si/Al – 50.5–197.4 кДж/моль (табл. 8). По полученной взаимосвязи энергии активации и скорости реакции установили, что скорость конверсии метанола в ДМЭ на силикагеле АСМ 1 максимальна при 290°С и составила 0.218 моль/(кг·с), а значения энергии активации, рассчитанные по Аррениусовской зависимости и соотношению Si/Al, оказались равными 27.8 и 50.5 кДж/моль, соответственно (табл. 8).

На примере образцов адсорбента АСМ 3 оценили изменения значения энергии активации в зависимости от отработавших различное время на УПГТ при 290°С и скорости потока 1200 мл/мин (табл. 9). Рассчитанные значения энергии активации подтвердили увеличение E_a и снижение каталитической активности адсорбента во времени работы адсорбента АСМ 3 на УПГТ (рис. 1, табл. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химические характеристики термодокаталитических превращений метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) в водо-метанольном отходе очистки природного газа с использованием силикагелевых адсорбентов АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н, BASF KC-Trockenperlen WS и НИАП-АОС – удельная поверхность, удельный объем пор, концентрация оксида алюминия и фазовый состав, изучили

Таблица 9. Значения энергий активации конверсии метанола на отработавших различное время на УПГТ адсорбентах АСМ 3 в диапазоне 160°–290°С и скорости потока 1200 мл/мин

Время работы адсорбента на УПГТ, мес.	0	4	6	9	21	33
E_a , кДж/моль	25.2	79.7	100.8	118.5	135.7	136.3

в диапазоне 160–290°С при различных скоростях потока и атмосферном давлении. Конверсия метанола и выход диметилового эфира возрастали с повышением температуры и скорости потока. Установили порядок реакции термодокаталитического превращения метанола в диметиловый эфир: для адсорбентов АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н и BASF KC-Trockenperlen WS он отвечал первому порядку по метанолу, а адсорбента на основе оксида алюминия НИАП-АОС – второму. Изучили взаимосвязи между энергией активации и скоростью конверсии метанола на исследуемых образцах, наиболее эффективным оказался силикагелевый адсорбент АСМ 1 с аморфной структурой и содержанием оксида алюминия 4.6%, скорость конверсии метанола составила 0.218 моль/(кг·с) при 290°С, а рассчитанные по Аррениусовской зависимости и соотношению Si/Al значения энергии активации при скорости потока 400 мл/мин составили 27.8 и 50.5 кДж/моль соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проводились в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ (проект EZEN-2023–0006 от 13.01.2023 г.) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катаев К.А. // Всероссийский журнал научных публикаций. 2011. Т. 2. № 1. С. 22.
2. Saberi A., Alamdari A., Shariat A. et al. // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 459. P. 110.
3. Темердашев З.А., Руденко А.В., Колычев И.А. и др. // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 8. С. 17.
4. Темердашев З.А., Костина А.С., Рядно Э.Г. и др. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 388.
5. Sung D.M., Kim Y.H., Park E.D. et al. // Res. Chem. Intermed. 2010. V. 36. № 6–7. P. 653.
6. Magzoub F., Li X., Lawson S. et al. // Fuel. 2020. V. 280. ID 118628.
7. Zeng L., Wang Y., Mou J. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 33. P. 16500.
8. Pattnayak A., Madhu N., Panda A.S. et al. // Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. № 2. P. 8184.
9. Wan Z., Li G.K., Wang C. et al. // Catal. Today. 2018. № 314. P. 107.
10. Boon J., van Kampen J., Hoogendoorn R. et al. // Catal. Commun. 2019. V. 119. P. 22.
11. Migliori M., Aloise A., Giordano G. // Catal. Today. 2014. V. 227. P. 138.
12. Trypolskyi A., Zhokh A., Gritsenko V. et al. // Chem. Pap. 2021. V. 75. P. 3429.
13. Zhokh O.O., Trypolskyi A.I. // Theoretical and experimental chemistry. 2021. V. 57. № 3. P. 220.
14. Tian Y., Abed A.M., Aljeboree A.M. et al. // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. № 12. ID 104287.
15. Bercic G., Levec J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. № 4. P. 1035.
16. Moradi G., Yaripour F., Abbasian H. et al. // Korean J. Chem. Eng. 2010. V. 27. P. 1435.
17. Sierra I., Ereña J., Aguayo A.T. et al. // Chem. Eng. 2013. V. 32. P. 613.
18. Banu I., Ganea R., Vasilievici G. et al. // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 8. P. 8689.
19. Armenta M.A., Maytorena V.M., Flores-Sánchez L.A. et al. // Fuel. 2020. V. 280. ID 118545.
20. Ha K.S., Lee Y.J., Bae J.W. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2011. V. 395. № 1–2. P. 95.
21. Barbarossa V., Viscardi A., Di Nardo R. et al. // J. of Chemical Technology Biotechnology. 2020. V. 95. № 6. P. 1739.
22. Pop G., Bozga G., Ganea R. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 15. P. 7065.
23. Темердашев З.А., Костина А.С., Руденко А.В. и др. // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. № 5. С. 570.
24. Bateni H., Able C. // Catal. Ind. 2019. V. 11. P. 7.
25. Mei C., Wen P., Liu Z. et al. // J. Catal. 2008. V. 258. P. 243.
26. Кондауров С.Ю., Артемова И.И., Никушева М.И. и др. // Газовая промышленность. 2011. № 12. С. 26.
27. Osman A.I., Abu-Dahrieh J.K. // Catal. Lett. 2018. V. 148. P. 1236.