Костина Анна Сергеевна. Превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах в водо‒метанольном отходе очистки природного газа;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»], 2023

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Кубанский государственный университет»

На правах рукописи

КОСТИНА АННА СЕРГЕЕВНА

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ

СИЛИКАГЕЛЕВЫХ АДСОРБЕНТАХ В ВОДО-МЕТАНОЛЬНОМ ОТХОДЕ

ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

1.5.15 - Экология (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Темердашев З.А.

Краснодар

2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений 5

Введение 6

1 Аналитический обзор 11

1.1 Общие сведения о конверсии метанола в промышленности 11

1.2 Каталитические превращения метанола в газовых средах 13

1.2.1 Каталитическая конверсия метанола в диметиловый эфир в безводных

средах 14

1.2.1.1 Влияние состава и структурных характеристик кислотно-основных

катализаторов на конверсию метанола в диметиловый эфир в безводных средах 17

1.2.1.2 Влияние температуры, давления, скорости потока на конверсию

метанола в диметиловый эфир в безводных средах 19

1.2.2 Каталитическая трансформация метанола в углеводороды 28

1.3 Метанол в качестве ингибитора гидратообразования на газодобывающих

предприятиях 31

1.4 Химические процессы, протекающие на установках подготовки газа

к транспорту 33

1.4.1 Метилирование аренов метанолом и диметиловым эфиром на

кислотно-основных катализаторах 34

1.4.2 Тиолирование низших спиртов в присутствии кислотных и основных

катализаторов 35

1.5 Жизненный цикл используемых при очистке природного газа

модифицированных силикагелевых адсорбентов 39

1.6 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования 41

2 Экспериментальная часть 44

2.1 Средства измерения, вспомогательные материалы, реактивы 44

2.2 Объекты исследования 45

2.3 Методы анализа исследуемых адсорбентов 46

2.3.1 Структурные характеристики адсорбентов 46

2.3.2 Рентгенофлуоресцентный анализ образцов адсорбентов 47

2.3.3 Фазовый состав адсорбентов 49

2.3.4 Морфология поверхности адсорбентов 50

2.3.5 ИК-спектрометрический анализ адсорбентов 53

2.3.6 Термический анализ адсорбентов 54

2.4 Термокаталитические превращения метанола на силикагелевых

адсорбентах 55

2.5 Хроматографическое определение метанола в исходной смеси и продуктах

реакции 57

2.6 ГХ-МС идентификация и определение продуктов термокаталитических

превращений метанола 57

3 Результаты и обсуждения 59

3.1 Структурные характеристики, элементный и фазовый состав

модифицированных силикагелевых адсорбентов 59

3.2 Превращения метанола в диметиловый эфир на модифицированных

силикагелевых адсорбентах 60

3.2.1 Влияния оксида алюминия, температуры и скорости потока

реакционной смеси на термокаталитические превращения метанола 61

3.2.2 Кинетика термокаталитических превращений метанола в диметиловый

эфир на адсорбентах в водо-метанольном отходе 70

3.3 Физико-химические процессы, протекающие на поверхности адсорбентов,

в процессе работы УПГТ 77

3.4 Оценка возможности химической регенерации каталитических свойств

отработанных адсорбентов 80

3.5 Влияние газового конденсата на превращения метанола в

водо-метанольном отходе природного газа 82

Заключение 87

Список использованных источников 89

Приложение А 112

Приложение Б 114

Приложение В 117

Приложение Г 120

Приложение Д 124

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Каталитические превращения метанола в водо-метанольном отходе очистки природного газа на модифицированных силикагелевых адсорбентах позволили выявить основные определяющие процесс показатели - структурные свойства, элементный и фазовый составы адсорбентов, физические факторы (температура, скорости потока газа).
2. Каталитическая активность модифицированных оксидом алюминия силикагелей различных марок, используемых при очистке природного газа, изучена на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении. Установлены зависимости превращения метанола от температуры и скорости потока газа-носителя. Наиболее активным катализатором термокаталитических превращений метанола был определен адсорбент АСМ с аморфной структурой и содержанием оксида алюминия 4.6 %. Кристаллические адсорбенты АСМ ВС и НИАП-АОС оказались относительно инертными в изучаемых условиях превращениях метанола.
3. Определены основные показатели, оказывающие наибольшее влияние на свойства модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях превращений метанола, установлены взаимосвязи между энергией активации и скоростью превращения метанола. Для адсорбентов АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS реакция термокаталитического превращения метанола в ДМЭ отвечала первому порядку по метанолу, а для адсорбента на основе оксида алюминия НИАП-АОС - второму. Для наиболее эффективного адсорбента АСМ ( СА120 3= 4.6 %) с аморфной структурой скорость превращения метанола составила 0.661 моль/кг-с при 290°С, а рассчитанные при скорости потока 1200 мл/мин по Аррениусовской зависимости и соотношению Si/Al значения энергии активации 22.1 и 50.5 кДж/моль, соответственно.
4. Каталитическая активность образцов исходного, отработавшего на УПГТ и регенерированного ацетоном адсорбента марки АСМ исследована при атмосферном давлении, изучена зависимость выхода ДМЭ от времени работы силикагелей в адсорбционных колоннах. Превращения метанола и выход ДМЭ снижались при постоянной концентрации оксида алюминия и фазового (аморфного) состояния образцов. Накопление в адсорбентах газового конденсата, компонентов органического происхождения и серы приводило к снижению удельной поверхности образцов и блокировке каталитических центров. Отработавшие 4, 6 месяцев и регенерированные ацетоном адсорбенты повышали свою каталитическую активность и выход ДМЭ на 7-10 % масс., а отработавшие 9, 21 и 33 месяцев - 1-2 % масс..
5. Применяемые при очистке природного газа адсорбенты теряли в условиях превращений метанола свою каталитическую активность в присутствии газового конденсата в составе газовой смеси, что приводило к сокращению эффективности работы УПГТ. Присутствие в составе газового конденсата ароматических углеводородов - тетраметилбензола, пентаметилбензола и гексаметилбензола, склонных на стадии высокотемпературной регенерации к образованию коксовых отложений, также приводило к снижению удельной поверхности адсорбентов.
6. Конверсия метанола на адсорбенте АСМ ( С А120 3= 4.6 %) достигала максимального значения (91 % масс.) с выходом 49 % масс. ДМЭ при 290°С и скорости потока азота 1200 мл/мин. Термокаталитические свойства адсорбента АСМ, проявленные в процессе конверсии метанола, показали перспективность его использования при транспортировке природного газа по морским магистральным газотранспортным трубопроводам, что обеспечит сокращение вредных выбросов метанола в атмосферу.