Руденко Александр Валентинович. Физико-химические аспекты конверсии метанола на силикагелевых адсорбентах в установках очистки природного газа;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»], 2021

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»

На правах рукописи

РУДЕНКО АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА НА

СИЛИКАГЕЛЕВЫХ АДСОРБЕНТАХ В УСТАНОВКАХ ОЧИСТКИ

ПРИРОДНОГО ГАЗА

1.5.15 - Экология (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: Темердашев Зауаль Ахлоович доктор химических наук, профессор

Краснодар

2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений 5

Введение 6

1 Аналитический обзор 10

1.1 Способы подготовки газа к транспорту 11

1.1.1 Подготовка природного газа к транспорту на УПГТ

КС «Краснодарская» 14

1.1.2 Условия регенерации адсорбентов на УПГТ и УПГТ-2

КС «Краснодарская» 17

1.2. Метанол при добыче и транспортировке природного газа 18

1.2.1 Использование метанола для предотвращения образования гидратов в

потоке газа 19

1.2.2 Применение метанола для абсорбционной осушки газа 20

1.2.3 Использование метанола в процессе подготовки газового конденсата к

переработке 20

1.2.4 Источники загрязнения метанолом окружающей среды 21

1.3 Утилизация и очистка загрязненных метанолом сточных вод и почв 23

1.4 Превращение метанола в диметиловый эфир и углеводороды 25

1.4.1 Получение диметилового эфира реакцией межмолекулярной

дегидратации метанола 25

1.4.2 Конверсия метанола в диметиловый эфир на кислотно-основных

катализаторах 26

1.4.2.1 Образование побочных продуктов в процессе конверсии метанола в

диметиловый эфир 31

1.4.3 Превращение метанола в процессе его конверсии 34

1.4.3.1 Влияние типа катализатора на образование углеводородов из

метанола 35

1.4.3.2 Влияние температуры, потока и давления в УПГТ на конверсию

метанола 39

1.5 Механизмы химических реакций с участием метанола в присутствии алюмосиликатных катализаторов 41

1.5.1 Изучение механизма межмолекулярной дегидратации метанола методом

высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии 44

1.5.2 ЯМР спектрометрическое исследование механизмов реакций с участием

метанола в процессах метилирования аренов и образования ДМЭ 47

1.6. Влияние структуры адсорбентов на протекание физико-химических процессов на их поверхности 54

1.7 Утилизация образующегося при работе УПГТ жидкого отхода на

стационарной установке термического обезвреживания 55

1.8 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования 57

2 Экспериментальная часть 61

2.1 Средства измерения, вспомогательные материалы, реактивы 61

2.2 Объекты исследования 62

2.3 Отбор проб 63

2.4 Хроматографические методы анализа исследуемых объектов 64

2.4.1 Условия анализа исследуемых объектов методом ГХ-МСД 64

2.4.2 Условия анализа исследуемых объектов методом ГХ-ПИД и

ГХ-ДТП 65

2.4.3 Условия ГХ-ПФД анализа исследуемых объектов 67

2.5 Условия рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов

адсорбентов 68

2.6 Изучение условий дегидратации метанола на силикагелевых адсорбентах.. 68

2.6.1 Схема лабораторной установки 69

2.6.2 Определение метанола и компонентов в исходной смеси и продуктах

реакции 70

3 Результаты и обсуждения 71

3.1.1 Состав природного газа 71

3.1.2 Состав газового конденсата 81

3.1.3 Состав технологической (подтоварной) воды 91

3.1.4 Обобщение протекающих на УПГТ химических процессов 94

3.2 Содержание оксида алюминия в силикагелевых адсорбентах и изучение

их структур 95

3.2.1 Сравнение силикатных модулей адсорбентов для УПГТ и катализаторов,

используемых в промышленности 97

3.3 Моделирование каталитической конверсии метанола в ДМЭ с

использованием адсорбентов, применяемых в УПГТ 98

3.3.1 Влияния концентрации оксида алюминия, скорости потока и

температуры реакционной смеси на каталитический процесс 98

3.3.2 Установление закономерностей влияния параметров технологического

процесса на полноту конверсии метанола 104

3.4 Применение полученных зависимостей для снижения содержания метанола

в технологической (подтоварной) воде 105

Заключение 111

Список использованных источников 113

Приложение А 134

Приложение Б 135

Приложение В 136

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Сравнительный анализ компонентного состава поступающего на входе и выходе установки подготовки газа к транспорту природного газа и продуктов его подготовки к транспорту позволил установить в продуктах подготовки природного газа отсутствующие в исходном газе компоненты: диметиловый эфир, диметилсульфид, метантиол, этантиол, тетра-, пента-, гексаметилбензол. Наличие на выходе данных веществ указывает на протекание химических реакций, которые могут быть использованы для повышения экологической безопасности технологических процессов и сокращения промышленных отходов при эксплуатации УПГТ адсорбционного типа.
2. Установлено относительное распределение веществ в адсорберах, извлекаемых из природного газа на выходе из УПГТ. Данные по распределению веществ в адсорберах коррелируют со значениями элюирующей силы элюотропного ряда для хроматографии на силикагеле, где разделяемая смесь одновременно является элюентом. Относительное распределение компонентов в адсорберах позволяет оценить их подвижность в адсорбере и вероятность химической реакции между ними.
3. Изучено влияние температуры и скорости потока реакционной смеси на конверсию метанола в присутствии адсорбентов для УПГТ при атмосферном давлении. С повышением температуры от 160 до 290 °С конверсия метанола увеличивалась на 23.6-37.5 %. Выраженные каталитические свойства адсорбенты проявляют в реакциях межмолекулярной дегидратации метанола при 290 °С, проявляющиеся в интенсивном протекании его конверсии в ДМЭ и другие продукты, на стадии регенерации адсорберов УПГТ.
4. Для адсорбентов УПГТ установлены значения силикатного модуля (Si02/Al203), которые оказались сопоставимыми со значениями алюмосиликатных (цеолитных) промышленных катализаторов, применяющихся для конверсии метанола в углеводороды и ДМЭ. Наиболее высокими каталитическими свойствами обладают адсорбенты АСМ основного слоя с силикатными модулями от 35.2 до 41.8, с которыми конверсия метанола в процессе регенерации на УПГТ может достигать 88 % масс.

-5

1. Изменение скорости потока газа регенерации со 100 тыс. до 65 тыс. м /ч при 285-290 °С снижает концентрацию метанола в технологической (подтоварной) воде на 47.6 %. Данный эффект связан с увеличением времени контакта паров метанола с выступающим в роли катализатора адсорбентом, в результате чего интенсифицируется реакция межмолекулярной дегидратации метанола.

Результаты разработанного способа варьирования содержания метанола при регенерации адсорбента осушки природного газа подготовлены к внедрению в производство на КС «Казачья» Анапского ЛПУМГ ООО «Газпромтрансгаз Краснодар» и защищены патентом РФ № RU2771560C2.