



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.4.032.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11863

### **Каталитическая активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола из водо-метанольного отхода природного газа**

**Зауаль Ахлоевич Темердашев<sup>✉</sup>, Анна Сергеевна Костина,  
Александр Михайлович Васильев, Лада Виленовна Васильева**  
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, temza@kubsu.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Работа посвящена анализу факторов, влияющих на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир. Объектами исследования были исходные и использованные при очистке от метанола водо-метанольного отхода природного газа модифицированные силикагелевые адсорбенты АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS. Цель настоящего исследования – изучение влияния удельной поверхности, элементного и фазового состава, времени работы адсорбентов на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир. Состав и структурные характеристики образцов устанавливали методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота. По результатам ИК-спектрометрических и термических исследований оценили изменения структуры поверхностей адсорбентов в процессе их эксплуатации различными компонентами органического происхождения. Каталитическую активность силикагелевых адсорбентов в конверсии метанола исследовали на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении в диапазоне 120–290°C и оптимизированной скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 см<sup>3</sup>/мин. Процесс конверсии метанола контролировали методом газожидкостной хроматографии. Установлено увеличение каталитической активности адсорбентов в конверсии метанола в диметиловый эфир в ряду АСМ ВС < BASF KC-Trockenperlen WS < BASF KC-Trockenperlen H < АСМ. Максимальную каталитическую активность при 290°C проявил адсорбент АСМ с 4.2% оксида алюминия и аморфной структурой, который позволяет существенно сократить выбросы метанола в атмосферу. Для кристаллических адсорбентов АСМ ВС с содержанием оксида алюминия 13.2% в условиях конверсии метанола в УПГТ в водо-метанольной среде при 290°C каталитическая активность оказалась минимальной. Показано, что снижение каталитической активности адсорбентов на промышленной установке в процессе работы связано с уменьшением значения удельной поверхности образцов при постоянстве содержания оксида алюминия и фазового состояния, что связано с возможной блокировкой каталитических центров адсорбентов за счет накопления компонентов органического происхождения в процессе очистки природного газа. Установление факторов, влияющих на конверсию метанола в диметиловый эфир на модифицированных силикагелевых адсорбентах, позволит управлять экологическими рисками, а также снизить риски для человека в процессе транспортирования и утилизации водо-метанольного отхода очистки природного газа.

**Ключевые слова:** природный газ, силикагелевый адсорбент, водо-метанольный отход, конверсия метанола, диметиловый эфир, старение адсорбентов.

**Благодарности:** работа выполнена в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

**Для цитирования:** Темердашев З.А., Костина А.С., Васильев А.М., Васильева Л.В. Каталитическая активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола из водно-метанольного отхода природного газа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1024-1033. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11863>



Original article

## Catalytic activity of modified silica gel adsorbents under conditions of methanol conversion from water-methanol waste of natural gas

Zauval A. Temerdashev<sup>✉</sup>, Anna S. Kostina, Alexander M. Vasil'ev, Lada V. Vasil'eva  
Kuban State University, Krasnodar, Russia, temza@kubsu.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** The work is devoted to the analysis of factors affecting the catalytic activity of modified silica gel adsorbents under conditions of methanol conversion to dimethyl ether. The objects of the study were the initial and modified silica gel adsorbents ASM, ASM VS, BASF KC-Trockenperlen H and BASF KC-Trockenperlen WS used in the purification of methanol from water–methanol waste of natural gas. The purpose of this paper is to study the effect of the specific surface area, elemental and phase composition, and operating time of adsorbents on the catalytic activity of modified silica gel adsorbents under conditions of methanol conversion to dimethyl ether. The composition and structural characteristics of the samples were determined by X–ray fluorescence, X-ray diffraction analysis and low-temperature nitrogen adsorption. Based on the results of IR–spectrometric and thermal studies, changes in the structure of the surfaces of adsorbents during their operation by various components of organic origin were evaluated. The catalytic activity of silica gel adsorbents in methanol conversion was studied in a fixed bed reactor at atmospheric pressure in the range of 120–290°C and an optimized rate of methanol-saturated nitrogen flow of 1200 ml/min. The methanol conversion process was controlled by gas–liquid chromatography. An increase of the catalytic activity of adsorbents in methanol conversion to dimethyl ether was found in the range of ASM VS < BASF KC-Trockenperlen WS < BASF KC-Trockenperlen H < ASM. The maximum catalytic activity at 290°C was shown by the adsorbent ASM with 4.2% aluminum oxide and an amorphous structure, which significantly reduces methanol emissions into the atmosphere. For crystalline adsorbents ASM VS with an alumina content of 13.2%, the catalytic activity was minimal. It is shown that the decrease in the catalytic activity of adsorbents in gas treatment unit during operation is associated with a decrease in the value of the specific surface area of samples with a constant content of aluminum oxide and phase state, which is associated with the possible blocking of the catalytic centers of adsorbents due to the accumulation of components of organic origin in the process of natural gas purification. The establishment of factors affecting the methanol conversion to dimethyl ether on modified silica gel adsorbents will allow managing environmental risks, as well as reducing risks to humans during transportation and disposal of water-methanol waste from natural gas purification.

**Keywords:** natural gas, silica gel adsorbent, water–methanol waste, methanol conversion, dimethyl ether, adsorbent aging.

**Acknowledgments:** the work was carried out within the framework of the project of the State Task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. FZEN-2023-0006 using scientific equipment of the Central Research Center “Ecological and Analytical Center” of the Kuban State University..

**For citation:** Temerdashev Z.A., Kostina A.S., Vasil'ev A.M., Vasil'eva L.V. Catalytic activity of modified silica gel adsorbents under conditions of methanol conversion from water-methanol waste of natural gas. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(6): 1024-1033. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11863>

### Введение

При транспортировке природного газа для удаления паров воды и тяжелых углеводородов активно используют адсорбционный метод на установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах [1, 2]. Для этих целей применяют адсорбенты – силикаге-

левый микропористый АСМ, силикагелевый BASF KC-Trockenperlen H и адсорбенты защитного слоя – силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS, адсорбент на основе оксида алюминия НИАП-АОС. При регенерации насыщенного алюмосиликатного слоя адсорбированные компоненты переходят в газовую фазу с последующей конденсацией и образованием жидкого

отхода – водо-метанольной смеси [2]. На стадии высокотемпературной регенерации модифицированных адсорбентов оксидом алюминия на уровне 3-13% возможна утилизация метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) [3-5], повышающая экологичность протекающих процессов [6]. Диоксид кремния не проявляет выраженных каталитических свойств, поскольку силанольные группы Si–ОН в этих условиях практически не обладают основными и кислотными свойствами в отличие от групп Al–ОН, способных передавать протон и выступать в роли Бренстедовских кислот [6, 7].

Термокаталитические превращения метанола в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем, как правило, проводят в безводной среде [4, 5], при этом гетерогенные катализаторы теряют активность в процессе эксплуатации из-за их высокой кислотности, приводящей к образованию большого количества кокса при термических превращениях алканов и олефинов выше 300°C [8]. Конверсия метанола в ДМЭ на цеолитах ZSM-5 максимальна при 160°C и снижается с увеличением соотношения Si/Al с 12 до 40 [9]. Щелочная обработка и кислотное выщелачивание способствуют образованию дополнительных мезопор и увеличивают жизненный цикл цеолитов ZSM-5 с соотношением Si/Al с 25 до 50 [10], но при этом требуется контроль фазового состава образцов, дабы исключить образование внекаркасных аморфных частиц алюминия, которые могут вызвать отрицательный каталитический эффект [11]. Присутствие 20 % масс. воды в насыщенном метанолом газовом потоке азота снижает каталитическую активность  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в конверсии метанола примерно в 12.5 раз по сравнению с сухим метанолом [12]. Такой отрицательный эффект авторы [13] объясняют конкуренцией молекул воды и метанола за активные кислотные участки на поверхности катализатора.

Деактивация алюмосиликатных адсорбентов на УПГТ сопровождается накоплением компонентов органического происхождения (например, турбинного масла ТП-22С) и серы, снижающих удельную поверхность адсорбентов и блокирующие каталитические центры [14]. Можно полагать, что установление условий, влияющих на конверсию метанола в ДМЭ на промышленных адсорбентах, позволит управлять экологическими рисками, а также снизить риски для человека в процессе транспортирования и утилизации водо-метанольного отхода очистки природного газа.

Цель настоящей работы – изучить влияние различных факторов (удельной поверхности, элементного и фазового состава, времени работы адсорбентов на УПГТ) на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола в ДМЭ в водо-метанольном отходе очистки природного газа.

### Экспериментальная часть

Объекты исследования, материалы и реактивы. Исследовали исходные и использованные при очистке природного газа образцы модифицированных силикагелевых адсорбентов: 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 H (BASF Catalysts Germany GmbH, Германия); адсорбент силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS (BASF Catalysts Germany GmbH, Германия). Исследование кинетики термокаталитических процессов осуществляли с использованием метанола, х.ч., ГОСТ 6995–77 (АО «ВЕКТОН», Россия).



**Методы анализа адсорбентов.** Концентрацию оксида алюминия в образцах адсорбентов определяли рентгенофлуоресцентным анализом (РФА). Измельченный (до 45 мкм) образец смешивали с борной кислотой (АО «ЛенРеактив», Россия) в соотношении 1:1, прессовали таблетки и анализировали на энерго-дисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония).

Фазовый состав адсорбентов исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с медной рентгеновской трубкой и никелевым фильтром в  $2\theta$  3-45° с шагом съемки 0.02° и скоростью съемки 1°/мин.

Удельную поверхность и удельный объем пор адсорбентов измеряли методом тепловой десорбции азота на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр-М» (ЗАО «КАТАКОН», Россия).

ИК-спектрометрическое исследование образцов проводили на ИК-Фурье-спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония) в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup>.

Синхронный термический анализ адсорбентов проводили на приборе STA-409 PC LUX (Netzsch, Германия) в атмосфере аргона или воздуха в диапазоне 30-1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин в режимах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ).

**Кинетика термокатализитических превращений метанола.** Катализитическую активность адсорбентов в конверсии метанола изучали на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении в интервале 120-290°C и оптимальной скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 см<sup>3</sup>/мин, более подробно условия эксперимента изложены в [6]. Подачу метанола в реактор осуществляли при комнатной температуре генератором азота LCMS 30-1 (Dominic Hunter, Великобритания), обеспечивающим стабильность содержания метанола в смеси во времени.

Конверсию метанола контролировали 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 газоносителя (азота) – 20 см/с, расход водорода – 25 см<sup>3</sup>/мин, расход воздуха – 250 см<sup>3</sup>/мин.

### Обсуждение результатов

Анализ литературных [8, 9, 15] и экспериментальных данных позволяет полагать, что влияющими на катализитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов факторами в условиях конверсии метанола в ДМЭ в водометанольном отходе очистки природного газа могут быть динамические изменения удельной поверхности, элементного и фазового состава адсорбентов, а также физико-химические процессы взаимодействия адсорбентов с компонентами исследуемого объекта.

Учитывая данные [15] по влиянию структуры адсорбентов на конверсию метанола в ДМЭ, методом порошковой дифрактометрии установили фазовый состав адсорбентов (табл. 1). Идентификацию дифрактограмм проводили с использованием данных международного центра дифракционных данных ICDD, адсорбент АСМ ВС соответствовал кристаллическому бемиту, а образцы АСМ, BASF KC-Trockenperlen Н и BASF KC-Trockenperlen WS оказались рентгеноаморфными. Отдельно отметим, что фазовое состояние исходных и отработавших на УПГТ адсорбентов не менялось. На рис. 1 приведены дифрактограммы исходного и отработавших различное время образцов на УПГТ, подтверждающие стабильность их фазовое состояние в процессе эксплуатации на примере адсорбента АСМ.

Таблица 1. Каталитическая активность адсорбентов в зависимости от структурных характеристик, содержания оксида алюминия и фазового состояния

Table 1. Catalytic activity of adsorbents depending on structural characteristics, aluminum oxide content and phase state

АСМ						
Время работы адсорбента, мес.	Конверсия метанола*, % масс.	Выход ДМЭ*, % масс.	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	C <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> , %	Фазовое состояние
исходный	89	48	697	0.33	4.2 ± 0.4	Аморфные
4	38	14	617	0.29	4.2 ± 0.3	
6	29	7	601	0.29	4.3 ± 0.4	
9	26	5	590	0.28	4.2 ± 0.4	
21	22	1.8	577	0.28	4.3 ± 0.3	
33	16	0.4	505	0.28	4.2 ± 0.4	
BASF KC-Trockenperlen H						
исходный	64	24	684	0.34	3.1 ± 0.6	Аморфные
33	16	0.5	500	0.31	3.1 ± 0.4	
48	12	0.4	477	0.31	3.2 ± 0.3	
61	11	0.4	465	0.31	3.1 ± 0.5	
BASF KC-Trockenperlen WS						
исходный	43	18	594	0.28	3.5 ± 0.9	Аморфные
21	13	0.4	427	0.26	3.4 ± 0.5	
52	7	0	394	0.26	3.4 ± 0.4	
61	6	0	391	0.27	3.5 ± 0.6	
АСМ ВС						
исходный	63	12	752	0.34	13.2 ± 0.4	Кристаллическое
24	1.2	0	451	0.32	13.0 ± 0.6	
36	1.1	0	402	0.32	13.2 ± 0.6	

\*температура 290°C, скорость потока азота 1200 см<sup>3</sup>/мин

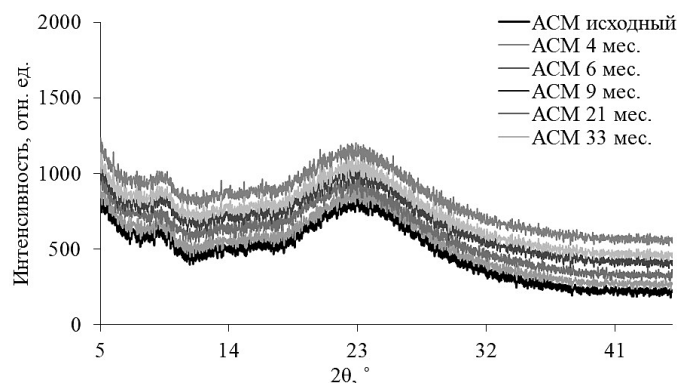


Рис. 1. Дифрактограммы исходных и отработавших адсорбентов АСМ  
 Fig. 1. Diffractograms of the initial and spent adsorbents of ASM

Исследуемые адсорбенты характеризуются развитой удельной поверхностью 594-752 м<sup>2</sup>/г и близкими значениями удельного объема пор 0.28-0.34 см<sup>3</sup>/г (табл. 1).

При эксплуатации адсорбентов на УПГТ снижаются величины их удельной поверхности: АСМ – с 697 (исходный) до 505 (отработавший 33 месяца) м<sup>2</sup>/г; BASF

KC –Trockenperlen H – с 684 (исходный) до 465 (отработавший 61 месяц) м<sup>2</sup>/г; BASF KC–Trockenperlen WS – с 594 (исходный) до 391 (отработавший 61 месяца) м<sup>2</sup>/г; АСМ ВС – с 752 (исходный) до 402 (отработавший 36 месяцев) м<sup>2</sup>/г. При этом отметим, что значения удельного объема пор адсорбентов не менялись.

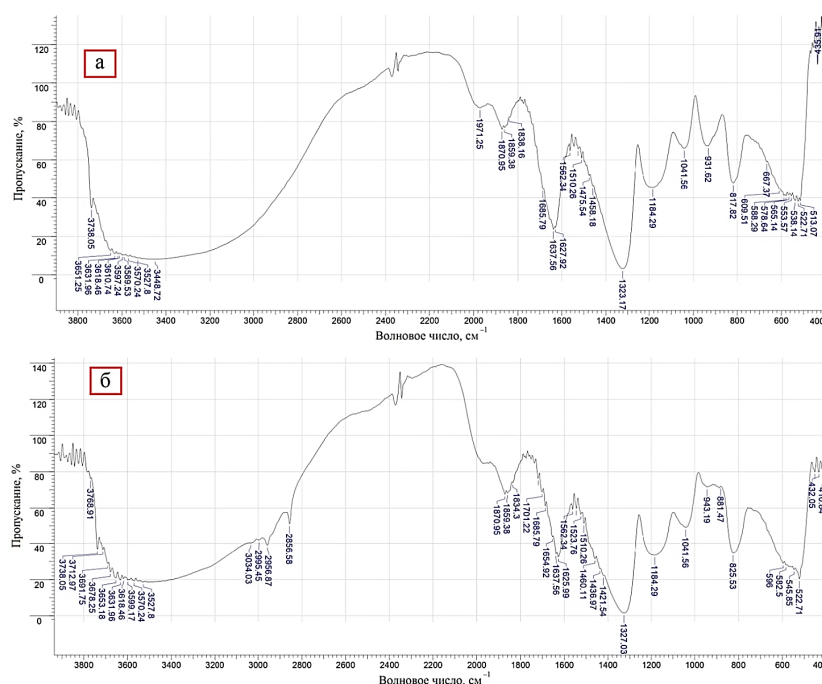


Рис. 2. ИК-спектры исходного (а) и отработавшего 33 месяца (б) адсорбента АСМ  
 Fig. 2. IR spectra of the initial (a) and spent 33 months (b) adsorbent ASM

Можно сделать вывод, что конверсия метанола в ДМЭ протекает на поверхности адсорбентов, а снижение каталитической активности в процессе работы на УПГТ связано с заполнением поверхности образцов иными компонентами.

Наряду с конверсией метанола в ДМЭ протекают и другие реакции, приводящие к закоксовыванию адсорбента и снижению селективности образования ДМЭ (табл. 1). Возможность заполнения поверхностей адсорбентов в процессе их эксплуатации другими компонентами, природу их происхождения изучали по результатам ИК-спектрометрических и термических исследований на примере адсорбента АСМ.

ИК-спектр исходного адсорбента АСМ (рис. 2а) имеет поглощения, характерные для валентных асимметричных ( $1184$ ,  $1042$  и  $932$   $\text{cm}^{-1}$ ) и симметричных колебаний Si–O ( $818$   $\text{cm}^{-1}$ ) тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , а также валентных колебаний Si–OH ( $931$   $\text{cm}^{-1}$ ) [16]. На ИК-спектре отработавшего 33 месяца адсорбента АСМ регистрируются валентные колебания СН-групп, характерные для ароматических соединений ( $3034$   $\text{cm}^{-1}$ ) и алканов ( $2995$ ,

$2957$  и  $2857$   $\text{cm}^{-1}$ ), а также деформационных колебаний C–H в ароматических соединениях ( $881$   $\text{cm}^{-1}$ ) [17], подтверждающие факт загрязнения углеводородами (рис. 2б). Отметим также, что наблюдали ослабление поглощения валентного колебания Si–OH–группы ( $931$   $\text{cm}^{-1}$ ) в процессе работы адсорбента, что можно рассматривать как признак снижения его каталитической активности в конверсии метанола.

На ИК-спектрах исходных и отработавших адсорбентов АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н и BASF KC-Trockenperlen WS были зарегистрированы аналогичные изменения.

Термический анализ также позволил оценить характер процессов на поверхности исходного и отработавшего образца адсорбента. На рис. 3 приведены термограммы исходного, отработавших 9 и 33 месяцев адсорбента АСМ в атмосфере аргона (а) и воздуха (б) в диапазоне  $30$ – $1000^\circ\text{C}$ .

Адсорбенты теряли адсорбированную воду до  $200^\circ\text{C}$  от  $7.0$  до  $8.5$  % по массе в атмосфере аргона (рис. 3а). Дальнейшее

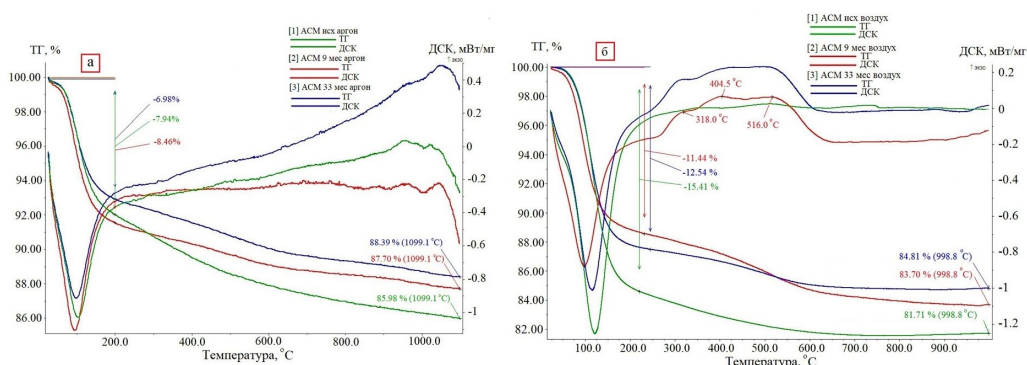


Рис. 3. Термограммы исходного и отработавших 9 и 33 месяцев адсорбентов АСМ в атмосфере аргона (а) и воздуха (б)

Fig. 3. Thermograms of the initial and spent 9 and 33 months of ASM adsorbents in the atmosphere of argon (a) and air (b)

уменьшение массы на ТГ-кривой исходного адсорбента АСМ (около 6%) можно объяснить удалением кристаллизационной воды. Анализ ТГ-кривых отработавших образцов адсорбента АСМ показывают, что с увеличением времени их работы остаточная масса возрастает с 86.0 до 88.4% в ряду АСМ (исходный) < АСМ (отработавший 9 месяцев) < АСМ (отработавший 33 месяца) за счет возможного накопления побочных компонентов, природу происхождения которых следовало установить. Адсорбенты теряли адсорбированную воду до 200°C, а также других компонентов органического происхождения при 220-660°C с суммарной потерей от 11.4 до 15.4% по массе в атмосфере воздуха (рис. 3б). Характер ДСК-кривых при 220-660°C показывает, что убыль массы на ТГ-кривых отработавших адсорбентов протекает с экзотермическим эффектом – выгоранием компонентов органического происхождения. Одним из загрязнителей органического происхождения, применяемых при очистке природного газа, адсорбентов является аэрозоль турбинного масла ТП-22С [14]. Входящие в состав турбинного масла антиокислительные, антикоррозионные и деэмульгирующие присадки осаждаются на адсорбенте и практически не удаляются, даже при его высокотемпературной регенерации. Отметим также, что термодеструкция

компонентов в атмосфере воздуха не в полной мере удаляет накопившиеся органические соединения. Твердые остатки отработавших образцов при 1000°C по сравнению с исходным на 3% «тяжелее». Можно полагать, что, наряду с термодеструкцией и удалением (выгоранием) органических компонентов, протекает также карбонизация адсорбентов. На ДСК-кривой исходного адсорбента экзотермический эффект при 220-660°C отсутствует, но определенная убыль массы указывает на возможную структурную перестройку материала с участием кислорода воздуха. Термическое поведение других адсорбентов в диапазоне 30-1000°C близко к вышеописанным схемам.

Каталитическую активность адсорбентов оценивали по степени конверсии метанола в ДМЭ в диапазоне 120-290°C при атмосферном давлении и скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 см<sup>3</sup>/мин (концентрация метанола 197±3 мг/дм<sup>3</sup>) (табл. 1). С повышением температуры конверсии снижалась концентрация метанола с увеличением выхода ДМЭ при 290°C. На рис. 4 представлена зависимость выхода ДМЭ от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ.

Каталитическая активность адсорбентов АСМ, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS и АСМ ВС в



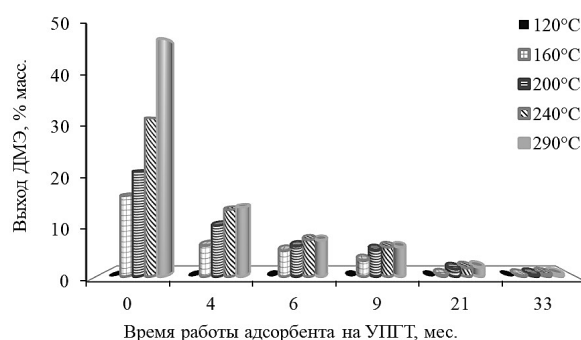


Рис. 4. Зависимость выхода диметилового эфира от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ (температурный диапазон 120-290°C, скорость потока азота 1200 см<sup>3</sup>/мин)

Fig. 4. Dependence of the dimethyl ether yield on the operating time of the AFM adsorbent on the UPGT (temperature range 120-290°C, nitrogen flow rate 1200 cm<sup>3</sup>/min)

конверсии метанола существенно отличается (табл. 1). Как видно, максимальную каталитическую активность из всех образцов проявлял адсорбент АСМ с 4.2% оксида алюминия и аморфной структурой, обеспечивающий конверсию метанола 89% масс. с выходом ДМЭ 48% масс. при 290°C. Для адсорбентов BASF KC-Trockenperlen Н ( $C_{Al_2O_3}=3.1\%$ ) и BASF KC-Trockenperlen WS ( $C_{Al_2O_3}=3.5\%$ ) конверсия метанола составила 64 и 43% масс., а выход ДМЭ – 24 и 18 % масс., соответственно (табл. 1). Использование кристаллического адсорбента АСМ ВС ( $C_{Al_2O_3}=13.2\%$ ) в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем в безводной среде могло бы дать высокие значения выхода ДМЭ [4, 5], но в условиях конверсии метанола в УПГТ в водометанольной среде при 290°C каталитическая активность оказалась минимальной и составила 12% масс. Данный факт, по-видимому, можно объяснить тем, что исследованные кристаллические адсорбенты созданы разработчиками для адсорбционной осушки и отбензинивания природного газа [1].

Каталитическая активность адсорбентов на промышленной установке в процессе работы снижалась (рис. 4) с одновременным уменьшением значения удельной поверхности образцов при постоянстве содержания оксида алюминия

и фазового состояния. Этот факт, по-видимому, обусловлен блокировкой каталитических центров адсорбентов за счет накопления компонентов органического происхождения в процессе очистки природного газа.

### Заключение

Изучено влияние удельной поверхности, элементного и фазового состава, времени работы модифицированных силикагелевых адсорбентов на каталитическую активность в условиях конверсии метанола в диметилэфир в водо-метанольном отходе очистки природного газа. Каталитическая активность адсорбентов в процессе эксплуатации была максимальной при 290°C, и снижалась по мере уменьшения значения удельной поверхности образцов при постоянстве содержания оксида алюминия и фазового состояния, что связано с возможной блокировкой каталитических центров адсорбентов за счет накопления компонентов органического происхождения в процессе очистки природного газа.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.





### Список литературы/References

1. Kondaurov S.Y., Artemova I.I., Nikisheva M.I., Kruchinin M.M., Shajhutdinov A.Z., Zolotovskij B.P., Pilotnye ispytaniya processa adsorbicijnoj osushki i otbenzinivaniya prirodnogo gaza na rossijskikh adsorbentah, *Gazovaya promyshlennost'*, 2011; 12: 26-29.
2. Temerdashev Z.A., Rudenko A.V., Kolychev I.A., Kostina A.S., Effect of aluminosilicate adsorbent regeneration conditions on the dehydration of methanol extracted from natural gas, *Ecology and industry of Russia*, 2020; 24(8): 17-21. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-8-17-21>
3. Khaleel A., Methanol dehydration to dimethyl ether over highly porous xerogel alumina catalyst: Flow rate effect, *Fuel Process. Technol.*, 2010; 91(11): 1505-1509. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.028>
4. Catizzone E., Migliori M., Aloise A., Lamberti R., Giordano G., Hierarchical low Si/Al ratio ferrierite zeolite by sequential postsynthesis treatment: catalytic assessment in dehydration reaction of methanol, *J. Chem.*, 2019; 2019: 1-9. <https://doi.org/10.1155/2019/3084356>
5. Rashidi H., Hamoule T., Reza Khosravi Nikou M., Shariati A., DME synthesis over MSU-S catalyst through methanol dehydration reaction, *IJOGST*, 2013; 2(4): 67-73. <https://doi.org/10.22050/ijogst.2013.4797>
6. Temerdashev Z.A., Kostina A.S., Rudenko A.V., Kolychev I.A., Vasil'ev A.M., Catalytic activity of alumina-modified silica gels in methanol conversion to dimethyl ether, *Russian J. of Appl. Chem.*, 2021; 94(5): 576-585. <https://doi.org/10.1134/S1070427221050049>
7. Macina D., Piwowarska Z., Tarach K., Góra-Marek K., Ryczkowski J., Chmielarz L., Mesoporous silica materials modified with alumina polycations as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol, *Mater. Res. Bull.*, 2016; 74: 425-435. <https://doi.org/10.1016/j.materres-bull.2015.11.018>
8. Gao S., Xu S., Wei Y., Qiao Q., Xu Z., Wu X., Zhang M., He Y., Xu S., Liu Z., Insight into the deactivation mode of methanol-to-olefins conversion over SAPO-34: coke, diffusion, and acidic site accessibility, *J. Catal.*, 2018; 367: 306-314. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.09.010>
9. Wei Y., de Jongh P.E., Bonati M.L., Law D.J., Sunley G.J., de Jong K.P., Enhanced catalytic performance of zeolite ZSM-5 for conversion of methanol to dimethyl ether by combining alkaline treatment and partial activation, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2015; 504: 211-219. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.027>
10. Groen J.C., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J., Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites, *J. Mater. Chem.*, 2006; 16(22): 2121-2131. <https://doi.org/10.1039/B517510K>
11. Fan Y., Bao X., Lin X., Shi G., Liu H., Acidity adjustment of HZSM-5 zeolites by dealumination and realumination with steaming and citric acid treatments, *J. Phys. Chem. B.*, 2006; 110(31): 15411-15416. <https://doi.org/10.1021/jp0607566>
12. Raouf F., Taghizadeh M., Eliassi A., Yaripour F., Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over  $\gamma$ -alumina, *Fuel*, 2008; 87(13-14): 2967-2971. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.025>
13. Xu M., Lunsford J.H., Goodman W.D., Bhattacharyya A., Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.*, 1997; 149(2): 289-301. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00275-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00275-X)
14. Temerdashev Z.A., Kostina A.S., Ryadno E.G., Vasil'ev A.M., Vasil'eva L.V., Kolychev I.A., Life cycle of silica gel adsorbents used in natural-gas purification, *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2022; 58(4): 696-701. <https://doi.org/10.1134/S2070205122040232>
15. Bateni H., Able C., Development of heterogeneous catalysts for dehydration of



methanol to dimethyl ether: a review, *Catal. Ind.*, 2019; 11(1): 7-33.  
<https://doi.org/10.1134/S2070050419010045>

16. Chukin G.D. Himiya poverhnosti i stroenie dispersnogo kremnezyoma. M., Paladin, Printa Publ., 2008, 172 p. (In Russ.)

17. Bellami L. Infrakrasnye spektry slozhnyh molekul. M., Izdatel'stvo inostranoj literatury, 1963, 590 p. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**З.А. Темердашев** – заведующий кафедрой аналитической химии, д.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**А.С. Костина** – аспирант кафедры аналитической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**А.М. Васильев** – доцент кафедры аналитической химии, к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**Л.В. Васильева** – доцент кафедры аналитической химии, к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**Z.A. Temerdashev** – grand Ph.D. (chemistry), professor and the Head Department of Analytical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: [temza@kubsu.ru](mailto:temza@kubsu.ru)

**A.S. Kostina** – postgraduate of the Department of Analytical Chemistry, Kuban State University, Russia, Krasnodar, e-mail: [annakostina0@gmail.com](mailto:annakostina0@gmail.com)

**A.M. Vasil'ev** – Ph.D. (chemistry), associate professor of the Department of Analytical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: [9882467015@mail.ru](mailto:9882467015@mail.ru)

**L.V. Vasil'eva** – Ph.D. (chemistry), associate professor of the Department of Analytical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: [kavkaz98@list.ru](mailto:kavkaz98@list.ru)

*Статья поступила в редакцию 22.11.2023; одобрена после рецензирования 04.12.2023; принята к публикации 06.12.2023.*

*The article was submitted 22.11.2023; approved after reviewing 04.12.2023; accepted for publication 06.12.2023.*