

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ РЕГЕНЕРАЦИИ АДСОРБЕНТОВ НА УСТАНОВКАХ ПОДГОТОВКИ ГАЗА К ТРАНСПОРТУ

УДК 66.074.6:661.183.7

Д.А. Васюков, ООО «Газпром трансгаз Краснодар» (Краснодар, Россия), d.vasyukov@tgk.gazprom.ru

С.Г. Шаблия, к.т.н., ООО «Газпром трансгаз Краснодар», s.shablya@tgk.gazprom.ru

В.П. Петрук, ООО «Газпром трансгаз Краснодар», v.petruk@tgk.gazprom.ru

А.В. Руденко, ООО «Газпром трансгаз Краснодар», av.rudenko@tgk.gazprom.ru

И.А. Колычев, к.х.н., ООО «Газпром трансгаз Краснодар», i.kolychev@tgk.gazprom.ru

Адсорбционный метод с использованием силикагелей активно применяется при подготовке природного газа к транспорту по морским газопроводам. В настоящее время данный способ реализован в таких крупных проектах, как «Голубой поток», «Северный поток», «Турецкий поток», также планируется его применение и для «Северного потока – 2». При этом используются различные технологии регенерации силикагелевых адсорбентов. Например, на компрессорной станции «Краснодарская» работают две установки, выполняющие подготовку одного и того же исходного газа к транспорту, поэтому становится возможным сравнить его состав с составом газового конденсата и других продуктов очистки в зависимости от технологических режимов работы установки.

В статье рассмотрены особенности процессов регенерации силикагелевых адсорбентов на установках подготовки газа к транспорту, работающих как по классической схеме, так и по технологии ADAPT. Описаны протекающие при этом термokatалитические реакции метилирования аренов и сероводорода. Показано, что в качестве катализатора химических процессов выступает оксид алюминия, примеси которого содержатся в силикагелевых адсорбентах, а в роли метилирующих агентов – метанол и диметиловый эфир, образующийся в процессе регенерации адсорбента из метанола. Были установлены причины появления в газовом конденсате компонентов, отсутствовавших в природном газе, в том числе образования на силикагелевых адсорбентах твердых веществ. Рассмотрены аспекты, позволяющие повысить экологичность и безопасность процесса регенерации по технологии ADAPT.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: СИЛИКАГЕЛЕВЫЙ АДСОРБЕНТ, РЕГЕНЕРАЦИЯ АДСОРБЕНТА, ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ, ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР, МЕТИЛИРОВАНИЕ АРЕНОВ.

Адсорбционный метод удаления паров воды и тяжелых углеводородов из природного газа (ПГ) при его подготовке к транспорту [1, 2] активно применяется на экспортных морских газопроводах. В настоящее время он реализован в таких крупных проектах, как «Голубой поток», «Северный поток», «Турецкий поток», планируется его использование и для «Северного потока – 2».

На компрессорной станции (КС) «Краснодарская», входящей в состав магистрального газопровода «Голубой поток» (Россия – Турция), работают две установки подготовки газа к транспорту (УПГТ), которые различаются технологией регенерации

силикагелевых адсорбентов. В установке, введенной в эксплуатацию в 2002 г., регенерация происходит нагретым газом по принципу противотока, в то время как на УПГТ-2, функционирующей с 2014 г., она осуществляется в том же направлении, что и адсорбция, по технологии ADAPT.

Уникальность КС «Краснодарская» состоит в том, что две различные установки осуществляют подготовку одного и того же исходного газа и поэтому можно соотносить особенности состава подготовленного ПГ, газового конденсата, технологической воды и газа дегазации с особенностями технологических процессов.

D.A. Vasyukov, Gazprom transgaz Krasnodar LLC (Krasnodar, Russia), d.vasyukov@tgk.gazprom.ru

S.G. Shablya, PhD in Engineering, Gazprom transgaz Krasnodar LLC, s.shablya@tgk.gazprom.ru

V.P. Petruk, Gazprom transgaz Krasnodar LLC, v.petruk@tgk.gazprom.ru

A.V. Rudenko, Gazprom transgaz Krasnodar LLC, av.rudenko@tgk.gazprom.ru

I.A. Kolychev, PhD in Chemistry, Gazprom transgaz Krasnodar LLC, i.kolychev@tgk.gazprom.ru

Specific features of chemical processes at different adsorbent reactivation technologies at pre-transport gas treatment units

The adsorptive method based on silica gels is actively used in natural gas treatment units before transportation via offshore gas pipelines. To date, the method is implemented in such massive projects as Blue Stream, Nord Stream, TurkStream and planned to be used in Nord Stream 2. The method uses a variety of reactivation technologies for silica gel adsorbents. For instance, two units at the Krasnodarskaya compressor station treat the same feed gas for transportation, so we can compare its composition with that of gas condensate and other treatment products, depending on the unit's process modes.

The article considers specific features of silica gel adsorbent reactivation at pre-transport gas treatment units following both conventional diagram and ADAPT technology. It also describes the catalytic thermal reactions of arene and hydrogen sulfide methylation involved in the process. It is shown that alumina addition in silica gel adsorbents is the catalyst of the chemical processes, and methanol and dimethyl ether it generates in adsorbent reactivation are the methylating agents. It is found why components absent in the natural gas emerge in the gas condensate, including solid formation on silica gel adsorbents. We have considered the aspects that would enhance the ADAPT reactivation safety, including environmental safety.

KEYWORDS: SILICA GEL ADSORBENT, ADSORBENT REACTIVATION, GAS CONDENSATE, DIMETHYL ETHER, ARENE METHYLATION.

Таблица 1. Элюотропный ряд компонентов ПГ для силикагеля [7, 8]

Table 1. Eluotropic series of natural gas components for [7, 8] silica gel

Компонент ПГ Natural gas component	Элюирующая сила (E), д. ед. Elutive power (E), unit fraction
Углеводороды C ₁ -C ₃ C ₁ -C ₃ hydrocarbons	~ 0
Гексан Hexane	Менее 0,01 Less than 0.01
Гептан Heptane	0,01
Циклогексан Cyclohexane	0,03
Толуол Toluene	0,22
Бензол Benzene	0,25
Метанол Methanol	0,73
Вода Water	Более 1 More than 1

Как известно, ПГ состоит из множества компонентов: его основу составляют углеводородные газы, присутствуют примеси неорганических газообразных веществ, а также паров жидких углеводородов, метанола и воды [3–6].

При подготовке ПГ силикагелевым адсорбентом компоненты газовой смеси поглощаются выборочно. Эффективность данного процесса зависит от степени взаимодействия сорбционно-активных

центров адсорбента (силанольных групп) и компонентов подвижной фазы. При этом на силикагеле постоянно происходят не только адсорбция и десорбция, но и вытеснение менее активных соединений веществами, обладающими большим сродством к адсорбенту.

Относительную адсорбционную активность силикагеля к компонентам ПГ иллюстрирует элюотропный ряд Снайдера, в котором значение элюирующей силы (способности элюента (подвижной фазы) вытеснять адсорбат с поверхности адсорбента) вещества прямо пропорционально силе адсорбции этого компонента (табл. 1).

Сравнивая значения элюирующей силы компонентов, можно определить, что наибольшую сорбционную активность силикагель проявляет по отношению к воде, далее – к метанолу и ароматическим соединениям, в то время как предельные углеводороды адсорбируются слабее и относительно легко вытесняются более активными веществами. Именно эта избирательность извлечения компонентов из ПГ объясняет заметное отличие составов газовых конденсатов, полученных методом твердофазной экстракции, и тех, что образуются в сепараторах при очистке газа методом дросселирования.

Различная сорбционная активность соединений, содержащихся в ПГ, приводит к тому, что при его пропускании через адсорбер первой в слое адсорбента накапливается вода, которая имеет более высокую элюирующую силу, за ней следует метанол (карбинол), далее – сероводород и меркаптаны, арены и т.д. При этом по мере накопления воды она вытесняет метанол и занимает его место, а тот

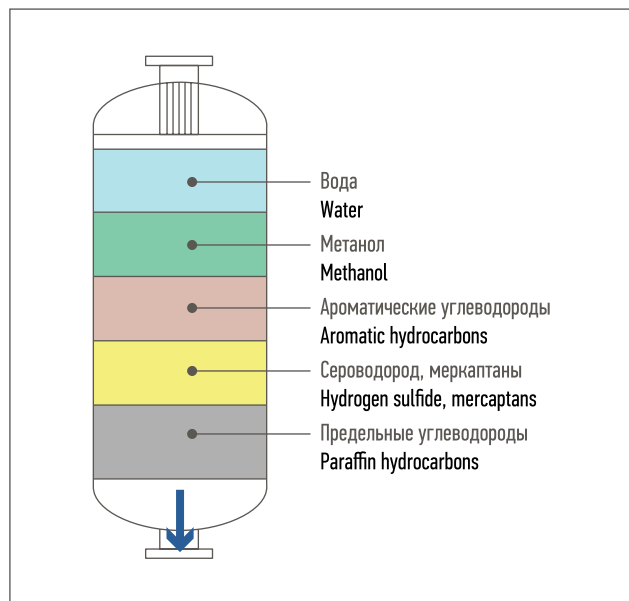


Рис. 1. Схематическое расположение адсорбированных компонентов ПГ в адсорбере УПГТ [9]
Fig. 1. Schematic layout of natural gas components adsorbed in a pre-transport gas treatment unit adsorber [9]

в свою очередь замещает серосодержащие соединения и ароматические углеводороды, которые продвигаются дальше в слое адсорбента и вытесняют предельные углеводороды (рис. 1).

После насыщения силикагеля идет стадия регенерации, в процессе которой предварительно нагретый ПГ пропускают через насыщенный адсорбент, повышая его температуру до 280 °С. В результате накопленные компоненты десорбируются, переходят в газовую фазу и уносятся потоком газа регенерации. Вследствие остывания последнего в аппаратах воздушного охлаждения (АВО) из него конденсируются вещества, которые образуют двухфазную несмешивающуюся жидкость. Ее верхний слой представляет собой нестабильный газовый конденсат (углеводородная фаза), а нижний состоит в основном из воды и метанола (неуглеводородная фаза).

Несмотря на то что концентрация метанола в транспортируемом ПГ незначительна, при осушке газа на адсорбционных колоннах возникают определенные условия, при которых происходит эффективное извлечение метанола, приводящее к его концентрированию в неуглеводородной фазе.

В период с 2016 по 2018 г. проводилось сравнение содержания метанола в неуглеводородных фазах сконденсированных жидкостей, утилизируемых в закрытом цикле. При этом было установлено, что в жидкости из УПГТ, работающей по противоточной схеме регенерации, содержание метанола может достигать 70 ± 5 об. %, а в аналогичной, образующейся на УПГТ-2, где используется прямоточная технология, метанола не более 27 ± 5 об. %. Газовые хроматограммы неуглеводородных фракций, полученных на обеих УПГТ, представлены на рис. 2.

Такая существенная разница концентраций метанола в неуглеводородных фракциях сконденсированных жидкостей объясняется тем, что в процессе регенерации адсорбентов протекает термокаталитическая реакция, при которой молекулы метанола расщепляются, в том числе взаимодействуя друг с другом, с образованием диметилового эфира (ДМЭ). При этом условия протекания данных реакций на УПГТ с разными технологиями регенерации неодинаковые, что приводит к различной интенсивности образования ДМЭ из метилового спирта.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Принимая во внимание специфику извлечения веществ из ПГ силикагелевыми адсорбентами, для выяснения состава газового конденсата, образованного в результате работы УПГТ, выполнялся его анализ методом газовой хроматографии с различными способами детектирования компонентов.

Для идентификации веществ, содержащихся в газовом конденсате, использовался метод с масс-селективным детектированием. При этом применялся хро-

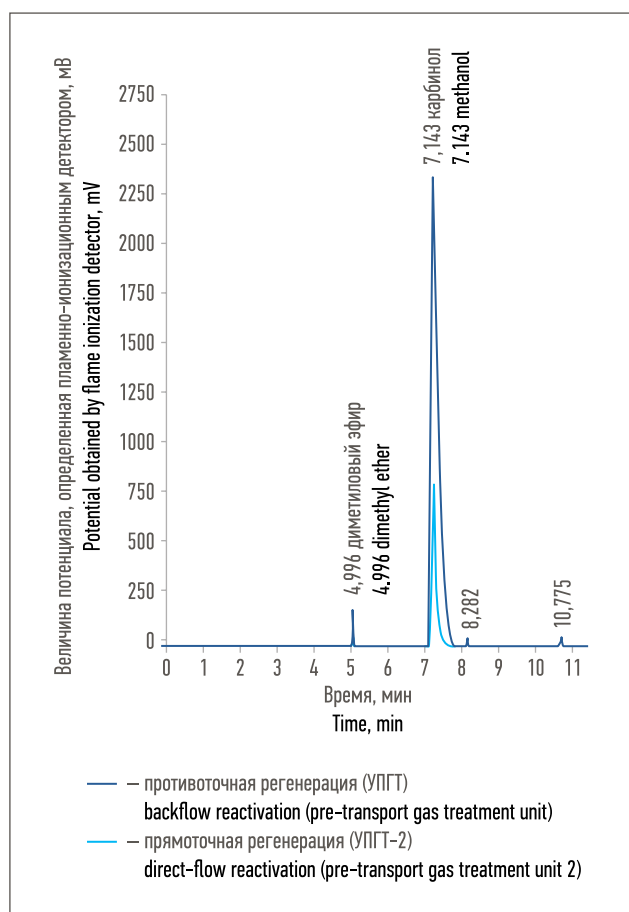


Рис. 2. Хроматограммы неуглеводородных фракций (технологической воды), полученных в результате противоточной и прямоточной регенерации [10]
Fig. 2. Chromatograms of non-hydrocarbon fractions (process water) obtained by backflow and direct-flow reactivation [10]

матомасс-спектрометр Shimadzu GC-2010 (Shimadzu Corporation, Япония) с детектором GCMS-QP2010 Plus. Расшифровка спектров осуществлялась по электронным библиотекам NIST-17 (созданы Национальным институтом стандартов и технологий США), интегрированным в программно-аппаратный комплекс.

Газохроматографический анализ проводили в следующих условиях:

- кварцевая капиллярная колонка Quadrex 5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм);
- газ-носитель – гелий, расход – 0,65 мл/мин;
- объем пробы – 1,0 мкл;
- деление потока газа-носителя – 1:50;
- детектирование по полному ионному току (в диапазоне 29–400 а. е. м.);
- температура ионного источника – 250 °С, температура интерфейса – 280 °С;
- температура испарителя – 270 °С;
- температурная программа анализа – 35 °С в течение 1 мин; повышение температуры – 5 °С/мин до 100 °С, далее 10 °С/мин до 285 °С;
- время анализа – 45 мин.

Состав основных компонентов проб газового конденсата, образованного на УПГТ и УПГТ-2, представлен в табл. 2 и на рис. 3. При этом на обе установки подавался газ одинакового состава, а конденсат отбирался в одно и то же время.

Относительное количественное определение компонентов в газовом конденсате выполнялось методом газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора (ПИД). При этом для упрощения идентификации пиков в обоих случаях использовались одинаковые хроматографическая колонка и температурный режим анализа.

Относительное количественное содержание компонентов рассчитывалось методом внутренней нормализации с учетом относительных коэффициентов чувствительности веществ для ПИД. Результаты анализа представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В газовом конденсате, образованном на УПГТ и УПГТ-2, имеются компоненты, которые отсутствуют в ПГ, например ДМЭ, диметилсульфид, гексаметиленбензол, дурол, пентаметилбензол. Три последних при обычных условиях представляют собой твердые вещества и являются продуктами реакции метилирования аренов.

Ранее это было замечено в публикации [6], в которой рассматривались закономерности процессов, происходящих на силикагелевых адсорбентах. Авторы этой статьи предложили вероятные механизмы химических превращений углеводородов на слое адсорбента.

Катализатором в данной реакции выступает оксид алюминия [9, 11], который содержится в составе силикагелевых адсорбентов. Так, в силикагеле основного

Таблица 2. Состав основных компонентов проб газового конденсата

Table 2. General composition of the gas condensate samples

Компонент Component	Концентрация, масс. % Concentration, wt. %	
	УПГТ Pre-transport gas treatment unit	УПГТ-2 Pre-transport gas treatment unit 2
Этан E thane	0,01	0,06
н-Пропан n-Propane	0,10	0,33
ДМЭ Dimethyl ether	0,10	0,51
Изобутан Isobutane	0,27	0,37
Метанол Methanol	< 0,01	< 0,01
н-Бутан n-Butane	0,43	0,60
Диметилсульфид Dimethyl sulfide	0,05	0,06
Изопентан Isopentane	1,06	0,93
н-Пентан n-Pentane	1,31	1,09
2-метилпентан 2-methylpentane	1,94	1,50
3-метилпентан 3-methylpentane	1,23	0,97
н-Гексан n-Hexane	3,58	2,71
Метилциклопентан Methylcyclopentane	2,97	2,27
Бензол Benzene	4,25	4,96
Циклогексан Cyclohexane	7,09	5,52
н-Гептан n-Heptane	7,45	6,50
Метилциклогексан Methylcyclohexane	18,89	16,56
Триметилциклопентан Trimethylcyclopentane	0,72	0,87
Толуол Toluene	5,81	7,53
2-метилгептан 2-methylheptane	1,41	1,81
1,3-диметилциклогексан 1,3-dimethylcyclohexane	3,47	5,21
1,4-диметилциклогексан 1,4-dimethylcyclohexane	2,38	3,35
1,1-диметилциклогексан 1,1-dimethylcyclohexane	1,06	1,31
о-Ксилол o-Xylene	0,18	0,21
Гексаметиленбензол Hexamethylbenzene	0,33	0,65

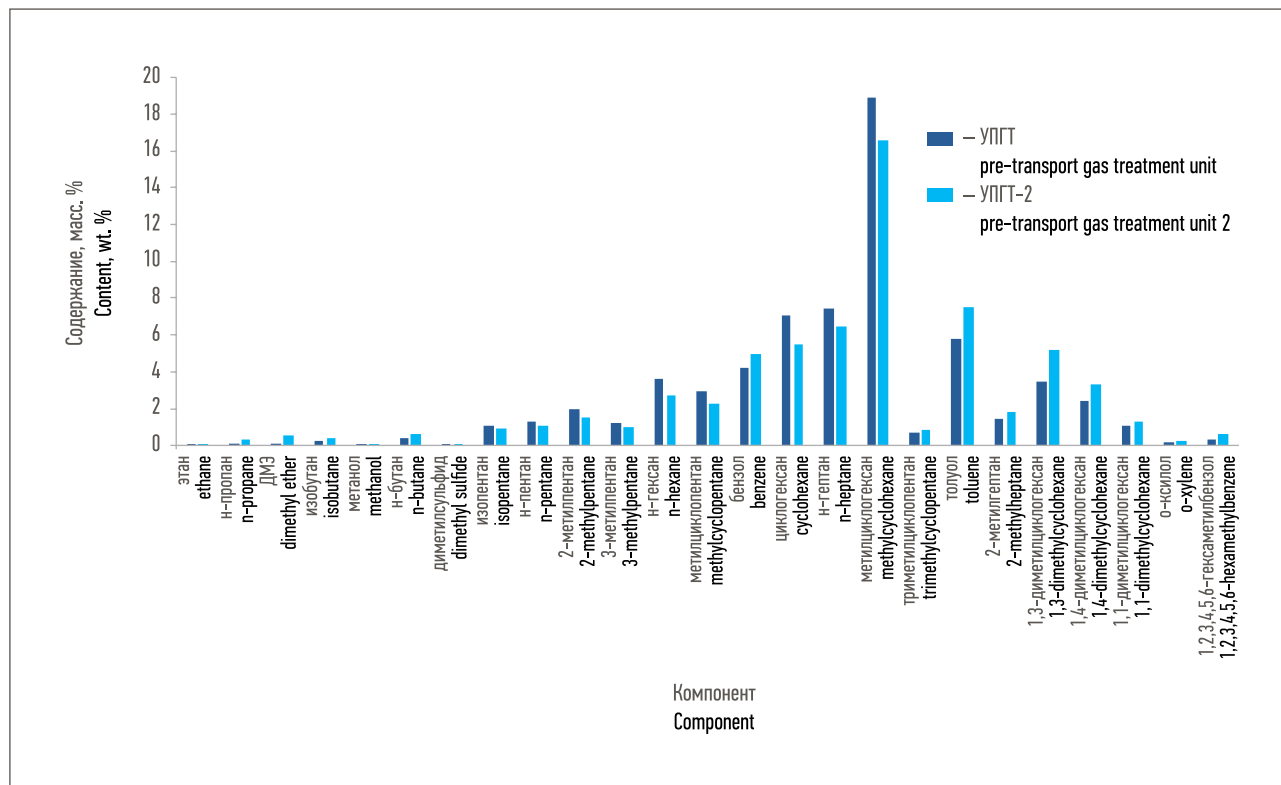
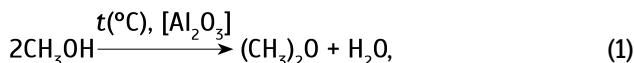


Рис. 3. Диаграммы содержания основных компонентов конденсата газового стабильного, образующегося на УПГТ и УПГТ-2
Fig. 3. Content diagrams for main components of stable gas condensate generated by the pre-transport gas treatment unit and pre-transport gas treatment unit 2

слоя марки АСМ количество оксида алюминия может достигать 4 масс. %, а в КС-Trockenperlen Н – 3 % [9].

Схема реакции выглядит следующим образом:



где CH_3OH – метанол, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ – ДМЭ.

Предпосылки описанного процесса формируются на стадии адсорбции, при этом происходит локальное концентрирование компонентов.

В режиме адсорбции на УПГТ обоих типов сырой газ для подготовки к транспорту подается в адсорберы сверху вниз, поэтому вода и метанол скапливаются в верхних слоях адсорбента, но газ регенерации движется по-разному (рис. 4). На УПГТ-2, работающей по прямоточной технологии, газ регенерации, разогретый до 280 °С, поступает сверху, где находится наибольшее количество адсорбированных соединений. В результате быстро достигается температура начала реакции образования ДМЭ и большая часть молекул метанола успевает вступить во взаимодействие друг с другом.

На УПГТ, работающей по противоточной технологии, газ регенерации поступает снизу адсорбера, где метанол отсутствует, и, продвигаясь вверх, частично охлаждается, что замедляет реакцию образования ДМЭ. Еще более значимая причина различного содержания метанола в жидком отходе, образующемся на УПГТ,

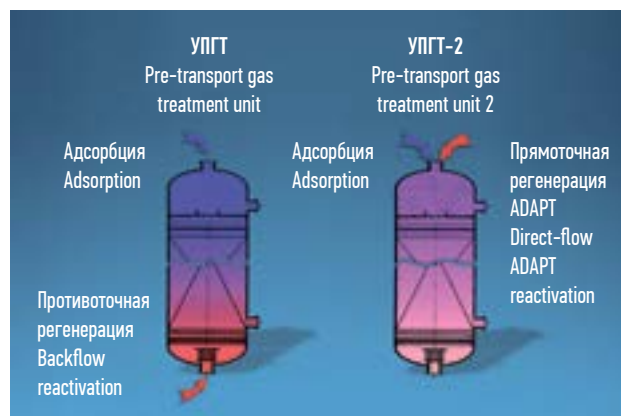


Рис. 4. Схема направления потоков газов при адсорбции и регенерации адсорберов на УПГТ и УПГТ-2
Fig. 4. The gas flow directing system at adsorption and adsorber reactivation at the pre-transport gas treatment unit and pre-transport gas treatment unit 2

заключается в том, что при регенерации по прямоточной технологии пары метанола проходят через слой силикагеля, на котором адсорбирована вода, имеющая большую элюирующую силу, чем метанол (табл. 1), и поэтому контакт с активными центрами катализатора для метанола ограничен, что затрудняет его превращение.

Большая часть образовавшегося ДМЭ удаляется из продуктов подготовки газа при стабилизации

конденсата вместе с растворенным ПГ. Частично ДМЭ распределяется в жидкой фазе, но здесь его количество (растворимость) ограничивается температурой стабилизации конденсата. Кроме того, образовавшийся ДМЭ вместе с газом регенерации после АВО поступает в другие адсорберы и распределяется в силикагеле уже в самом начале периода адсорбции, играя роль реагента для термокаталитических реакций метилирования, протекающих при нагревании в стадии регенерации. Поэтому третья часть образовавшегося ДМЭ расходуется в реакциях метилирования ароматических углеводородов и сероводорода.

В результате метилирования образуются вещества, которые хорошо растворяются в газовом конденсате, как следствие, после разделения фракций газа регенерации на АВО продукты реакций преимущественно накапливаются в углеводородной фазе жидкости.

Метилирование компонентов ПГ происходит на силикагелевых адсорбентах, содержащих оксид алюминия, в том числе и на силикагеле марки АСМ.

Для описания процессов метилирования авторами публикаций [12, 13] применялся метод ядерной магнитно-резонансной спектроскопии *in situ* непосредственно во время каталитического процесса. В итоге были идентифицированы промежуточные соединения и определены первичные и вторичные продукты метилирования аренов на поверхности цеолитов. Присутствие оксида алюминия как в цеолитах, так и в адсорбенте АСМ позволяет использовать результаты исследований для описания процессов метилирования в аналогичных случаях.

Из полученных спектральных данных для метанола, адсорбированного на цеолите, установлено, что первая стадия реакции – это дегидратация CH_3OH , сопровождающаяся появлением небольшого количества поверхностных метоксигрупп в результате взаимодействия бренstedовских кислотных центров с метанолом [13]. Метоксигруппы образуются при низких содержаниях метанола на поверхности адсорбентов, а при увеличении концентрации и температуры возрастает доля ДМЭ (рис. 5).

При этом отмечено существование равновесия между метанолом, метоксигруппами и ДМЭ, которое смещается в сторону образования последнего при увеличении концентрации CH_3OH на поверхности адсорбента.

Приведенные сведения позволяют представить механизм образования метиларенов в процессе регенерации адсорбентов на УПГТ. При высоком заполнении адсорбента метанолом промежуточным продуктом метилирования ароматических соединений выступает ДМЭ, а в случае низкого – алкилирующий агент представлен непосредственно метанолом. Таким образом, алкилирование аренов осуществляется в двух направлениях: путем прямого взаимодействия метанола с ароматическим соеди-

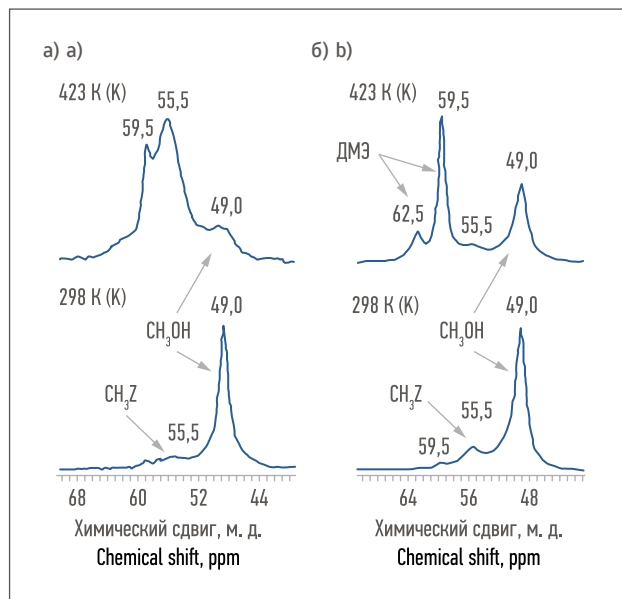
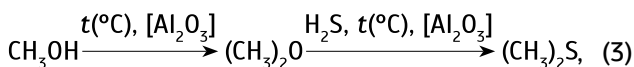
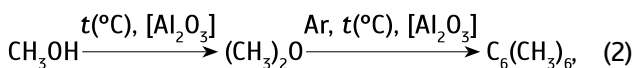


Рис. 5. Спектры, полученные по результатам ядерной магнитно-резонансной спектроскопии сразу после адсорбции (при температуре 298 К) и после реакции в течение 1 ч (при температуре 423 К) в пробах: а) с низкой и б) высокой концентрацией метанола [13]

Fig. 5. Nuclear magnetic resonance spectra obtained immediately after adsorption (at 298 K) and an hour after the reaction (at 423 K) for samples: a) with low and b) high methanol concentration [13]

нением и через промежуточное образование ДМЭ. При этом метоксигруппы могут выступать в роли промежуточных соединений в обоих случаях [13].

На основании экспериментальных данных метилирование аренов (2) и сероводорода (3) в процессе регенерации силикагелевых адсорбентов на УПГТ может быть представлено следующими схемами:



где CH_3OH – метанол, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ – ДМЭ, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ – гексаметилбензол, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ – диметилсульфид.

Тот факт, что при регенерации адсорбентов по прямой технологии создаются более благоприятные предпосылки для реакций метилирования, подтверждается большим (чем при технологии противоточной регенерации) содержанием в газовом конденсате гексаметилбензола и ДМЭ (табл. 2).

ВЫВОДЫ

В целом прямоточная технология регенерации АДАРТ создает условия для более активного протекания химических реакций на силикагелевых адсорбентах, чем противоточный способ. Это связано с тем, что при противоточной регенерации движение

потока происходит через адсорбент, чьи активные центры уже заблокированы адсорбированной водой, сосредоточенной в верхней части адсорберов.

Практическую ценность представляют термокаталитический процесс конверсии метанола в ДМЭ и метилирование сероводорода с образованием диметилсульфида. Показанные пути сокращения количества метанола в жидком отходе очистки ПГ от влаги, масла и механических частиц повышают экологичность и безопасность технологического процесса, а кроме того, могут использоваться для снижения класса опасности отходов.

Полученные сведения о химических реакциях, протекающих в процессе адсорбционной осушки газов на силикагелевых адсорбентах, практически

применимы при проектировании подобных установок, в частности:

– при составлении материальных балансов УПГТ для учета веществ, отсутствующих в исходном газе (ДМЭ, диметилсульфид, гексаметилбензол и т. д.) и оказывающих влияние на физико-химические свойства газового конденсата, технологической воды и газа регенерации;

– при изготовлении оборудования установок термического обезвреживания для уточнения данных по составу поступающей технологической воды. Эти сведения используются при расчетах параметров оборудования в целях обеспечения требуемого диапазона объемной производительности установки обезвреживания. ■

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобрицкий Н.В., Юфин В.А. Основы нефтяной и газовой промышленности: учеб. для техникумов. М.: Недра, 1988.
2. Танатаров М.А., Ахметшина М.Н., Фасхутдинов Р.А. и др. Технологические расчеты установок переработки нефти: учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1987.
3. ГОСТ 31371.7–2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерения молярной доли компонентов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200068105> (дата обращения: 02.04.2021).
4. СТО Газпром 5.45–2013. Газ горючий природный. Определение молярной доли метанола хроматографическим методом [Электронный ресурс]. Режим доступа: ограниченный.
5. ГОСТ Р 53763–2009. Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200077766> (дата обращения: 02.04.2021).
6. Ткаченко И.Г., Шабля С.Г., Шатохин А.А. и др. Химические превращения компонентов природного газа в процессе адсорбционной осушки силикагелями // Газовая промышленность. 2017. № 1 (747). С. 36–39.
7. Сычев С.Н., Сычев К.С., Гаврилина В.А. Высокоэффективная жидкостная хроматография на микроколоночных хроматографах серии «Милихром». Орел: Изд-во Орловского государственного технического университета, 2002.
8. Отто М. Современные методы аналитической химии. В 2 т. / пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. М.: Техносфера, 2004. Т. 2.
9. Темердашев З.А., Руденко А.В., Кольчев И.А., Костина А.С. Утилизация метанола из природного газа на силикагелевом адсорбенте, модифицированном оксидом // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. № 11. С. 4–9. DOI: 10.18412/1816-0395-2019-11-4-9.
10. Темердашев З.А., Руденко А.В., Кольчев И.А., Костина А.С. Влияние условий регенерации алюмосиликатных адсорбентов на дегидратацию метанола, извлеченного из природного газа // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 8. С. 17–21. DOI: 10.18412/1816-0395-2020-8-17-21.
11. Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Мустафаева Р.М. Метилирование и этилирование толуола на цеолитах // Kimya problemleri. 2015. № 1. С. 18–29.
12. Pomakhina E.B., Ivanova I.I., Kolyagin Y.G., Rebrov A.I. An in situ ¹³C MAS NMR study of zeolite catalysed alkylation of polar and non-polar aromatics // Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop / ed. by J.P. Fraissard, O.B. Lapina. Dordrecht, Netherlands; Boston, MA, USA: Kluwer Academic Publishers, 2001. P. 105.
13. Помахина Е.Б. Механизм алкилирования ароматических соединений метанолом на цеолитных катализаторах по данным спектроскопии ЯМР in situ: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2004.

REFERENCES

- (1) Bobritskiy NV, Yufin VA. *Fundamentals of the Oil and Gas Industry*. Moscow: Subsoil [Nedra]; 1988. (In Russian)
- (2) Tanatarov MA, Akhmetshina MN, Faskhutdinov RA, Voloshin ND, Zolotarev PA. *Process Design for Oil Refining Units*. Moscow: Chemistry [Khimiya]; 1987. (In Russian)
- (3) Federal Agency on Technical Regulation and Metrology (Rosstandart). *GOST 31371.7–2008 (state standard). Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography method. Part 7. Measurement procedure for the mole fraction of components*. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/1200068105> [Accessed: 2 April 2021]. (In Russian)
- (4) OAO Gazprom (open joint-stock company). *STO Gazprom 5.45–2013 (company standard). Combustible natural gas. Determination of methanol molar fraction by chromatography method*. [Access restricted].
- (5) Rosstandart. *GOST R 53763–2009. Combustible natural gases. Determination of water dew point temperature*. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/1200077766> [Accessed: 2 April 2021]. (In Russian)
- (6) Tkachenko IG, Shablya SG, Shatochin AA, Geraskin VG, Malakhova OV, Zavalinskaya IS. Chemical transformations of natural gas in gas dehydration unit on the silica gel. *Gas Industry [Gazovaya promyshlennost']*. 2017; 747(1): 36–39. (In Russian)
- (7) Sychev SN, Sychev KS, Gavrilina VA. *High-Performance Liquid Chromatography on Milichrom Series Micro-Column Chromatographs*. Orel, Russia: Orel State Technical University; 2002. (In Russian)
- (8) Otto M. *Analytical Chemistry [Analytische Chemie]*. Vol. 2. Trans Garmash AV. Moscow: Technosphere [Tekhnosfera]; 2004. (In Russian)
- (9) Temerdashev Z, Rudenko A, Kolychev I, Kostina A. Recovery of methanol from natural gas on alumina-modified silica gel adsorbent. *Ecology and Industry of Russia [Ékologiya i promyshlennost' Rossii]*. 2019; 23(11): 4–9. (In Russian)
- (10) Temerdashev Z, Rudenko A, Kolychev I, Kostina A. 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. (In Russian)
- (11) Qakhramanov TO, Mammadov SE, Akhmadov EI, Mustafayeva PM. Toluene methylation and ethylation on the basis of zeolites. *Problems of Chemistry [Kimya problemleri]*. 2015; (1): 18–29. (In Russian)
- (12) Pomakhina EB, Ivanova II, Kolyagin YG, Rebrov AI. An in situ ¹³C MAS NMR study of zeolite catalysed alkylation of polar and non-polar aromatics. In: Fraissard JP, Lapina OB (eds.) *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science*. Dordrecht, Netherlands; Boston, MA, USA: Kluwer Academic Publishers; 2001. p. 105.
- (13) Pomakhina EB. *Mechanism of zeolite-catalyzed aromatic compound alkylation by methanol according to in situ NMR spectroscopy data*. PhD thesis. Lomonosov Moscow State University; 2004. (In Russian)