

УТИЛИЗАЦИЯ МЕТАНОЛА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА СИЛИКАГЕЛЕВОМ АДсорБЕНТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

З.А. Темердашев, А.В. Руденко, И.А. Колычев, А.С. Костина

Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
ООО "Газпром трансгаз Краснодар", г. Краснодар

Рассмотрены особенности конверсии метанола с использованием силикагелевых адсорбентов, модифицированных оксидом алюминия, результатом которой является образование диметилового эфира. Конверсия метанола в диметиловый эфир на модифицированном силикагеле изучалась на экспериментальной и промышленной установках в широком диапазоне температур при различных потоках подачи газа. Получены зависимости степени конверсии метанола в диметиловый эфир от температуры катализа на модифицированных образцах силикагеля, распределение адсорбированных компонентов в промышленных адсорбционных установках осушки природного газа.

Ключевые слова: газ природный, утилизация метанола, адсорбенты на основе силикагеля, диметиловый эфир

Recovery of Methanol from Natural Gas on Alumina-Modified Silica Gel Adsorbent

Z.A. Termedashev, A.V. Rudenko, I.A. Kolychev, A.S. Kostina

Kuban State University, 350040 Krasnodar, Russia,
Krasnodar LPMGP branch office LLC "Gazprom Transgaz", 35051 Krasnodar, Russia

The features of methanol conversion using silica gel adsorbents modified with alumina, the result of which is the formation of dimethyl ether, are considered. The conversion of methanol to dimethyl ether on modified silica gel was studied in experimental and industrial plants in a wide temperature range and at various gas supply flows. There were obtained the dependences of the degree of conversion of methanol to dimethyl ether on the temperature of catalysis on modified samples of silica gel, the distribution of absorbed components in industrial adsorption plant for drying natural gas.

Keywords: natural gas, recovery of methanol, adsorbents on the base of silica gel, dimethyl ether

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-11-4-9

Качеству добываемого на месторождениях природного газа предъявляются повышенные требования, поскольку он содержит большое количество примесей. Неочищенный природный газ насыщен парами воды, которые способны конденсироваться с образованием твердых кристаллических веществ — газовых гидратов. Они откладываются в виде пробок в трубопроводах, устройствах и механизмах, затрудняя транспортировку газа. Для борьбы с гид-

ратообразованием применяют различные ингибиторы — метанол, хлорид кальция, моно-, ди- и триэтиленгликоли, а также их смеси [1, 2]. На газодобывающих предприятиях России в условиях низких температур в качестве ингибитора гидратообразования наибольшее использование получил метанол. Его допустимые концентрации в газе в России регламентированы инструкцией по расчету нормативов потребления метанола для использования в расчетах предельно до-

пустимых или временно согласованных сбросов метанола для объектов ОАО "Газпром".

При подготовке газа к транспорту газодобывающими предприятиями из него удаляется значительная часть воды и метанола, однако избавиться от метилового спирта в полной мере не удается, и его пары транспортируются по магистральным газопроводам и системам газораспределения.

Фактические концентрации метанола в газе при его транспортировке далеки от предель-

ных равновесных величин. В частности, в транспортируемом по газотранспортной системе природном газе содержание метанола значительно меньше, чем $0,3 \text{ г/м}^3$. Несмотря на то, что концентрации метанола находятся ниже минимальных значений, при осушке газа на силикагелевых адсорбционных колоннах возникают условия, при которых происходит более эффективное извлечение метанола, приводящее к его концентрированию в продуктах очистки. В этих условиях весьма актуальной становится утилизация метанола, находящегося в продуктах очистки. Один из таких способов — конверсия метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) на кислотно-основных катализаторах [3]. Исследования показали, что такие катализаторы обладают активными центрами двух видов: кислотными, обусловленными наличием водорода в алюмосиликатном комплексе, и окисными с наличием поверхностных гидроксильных групп, связанных с алюминием [3, 4]. Первый вид активных центров участвует в реакциях превращения углеводородов, второй — в реакциях дегидратации спиртов. Наличие ДМЭ в продуктах очистки природного газа адсорбционным способом свидетельствует о протекании реакции этерификации метанола.

В настоящее время изучению процессов конверсии метанола в ДМЭ на кислотно-основных катализаторах в литературе уделяется большое внимание. При этом наибольшее применение в качестве кислотно-основных катализаторов находят $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированные и немодифицированные цеолиты типа ZSM-5, гетерополикислоты, силикоалюмофосфаты (SAPO), алюмосиликаты и ионообменные смолы. Условия конверсии метанола в ДМЭ на различных катализаторах по литературным данным представлены в табл. 1.

Таблица 1. Катализаторы конверсии метанола в ДМЭ
Table 1. Methanol Conversion Catalysts in DME

Катализатор	T, °C	P, МПа	Скорость потока, л/ч	Конверсия метанола, %	Селективность по ДМЭ, %	Источник
Вермикулит	240–450	0,1	20–120	16,6–28,1	93,06–99,04	[5]
H-ZSM-5	275	0,1	1,5	73	99	[6]
H-F-ZSM-5				57	99	
H-Y				39	99	
SAPO-5				8	80	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				70	99	
H-MFI	170–230	0,1–2,0	3,6–5,9	0,18–0,82	–	[7]
ZSM-5	300–450	0,1–2,0	2,6–10,5	80–95	–	[8]
MCM-41	400	0,1	25	6	100	[9]
Al-MCM-41				45	98	
Al-SBA-15	350	0,1	0,2	80	99,99	[10]
SBA-15-SO ₃ H-Al	300	0,1	1,2	~ 83	~ 100	[11]
MCF-SO ₃ H-Al				~ 82		
MSU-S	380	0,1	0,1	75	97	[12]

Цель настоящего исследования — изучение условий конверсии метанола, извлеченного из природного газа на установках подготовки газа к транспорту в режиме регенерации, и определение параметров снижения его концентрации в продуктах очистки газа.

Экспериментальная часть

Объекты исследования и катализаторы. Исследовали природный газ на входе в адсорбционную установку на силикагеле и неуглеводородную (водную) фракцию продуктов очистки газа горючего природного (ГПП) из адсорбционной установки на силикагеле с противоточной регенерацией. В качестве катализаторов использовали образцы силикагелевых адсорбентов различных марок: адсорбент микропористый АСМ, СТО 61182334-004-2011; адсорбент микропористый влагостойкий АСМ-ВС, СТО 61182334-012-2012; адсорбент водостойкий КС-Trockenperlen WS (BASF, Германия); адсорбент КС-Trockenperlen H (BASF, Германия), а также адсорбент, не модифицированный оксидом алюминия.

Реактивы. В лабораторных экспериментах для изучения кинетики термokatалитических процессов в качестве модель-

ной смеси использовали метиловый спирт (метанол) квалификации (х.ч). Для идентификации ДМЭ применяли стандартный образец состава — имитатор сжиженных углеводородных газов ГСО-СУГ-ПА. Метанол подавали в реактор с использованием генератора азота.

Установка осушки газа адсорбционным методом. Работа установки происходит в циклическом режиме: газ проходит через систему адсорберов, где происходит его очистка от влаги на сорбентах на основе оксида алюминия, составляющих защитный слой, при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $6,2 \text{ МПа}$. Затем на сорбентах основного слоя газ очищается от тяжелых углеводородов, отработанный насыщенный силикагелевый слой термически регенерируется при $280\text{--}290 \text{ }^\circ\text{C}$ потоком газа регенерации со скоростью $60\text{--}100 \text{ тыс. м}^3/\text{ч}$ из общего потока и снова включается в работу по очистке газа.

Регенерация адсорбентов реализуется методом Temperature Swing Adsorption (TSA) — десорбции повышением температуры с помощью нагретого потока природного газа. В рамках этого метода на объектах транспорта газа в России применяют две технологии регене-

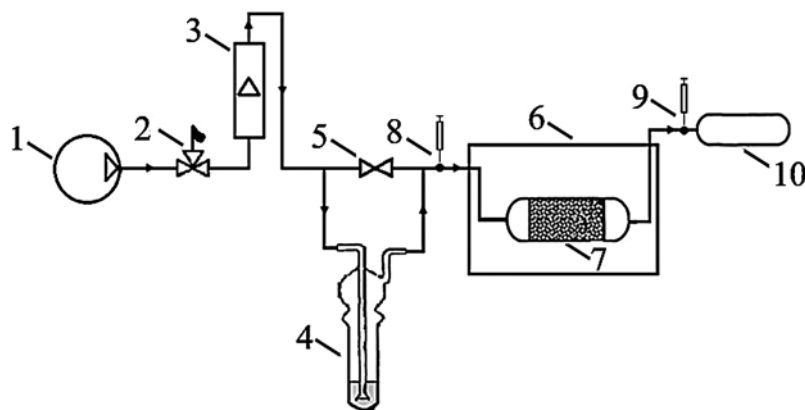


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения термоката-литических процессов конверсии метанола в диметиловый эфир:

1 – генератор азота; 2 – трёхходовой кран; 3 – ротаметр; 4 – поглотитель Рихтера с метанолом; 5 – проходной кран; 6 – нагревательная камера; 7 – реактор с исследуемым адсорбентом; 8, 9 – точки отбора проб; 10 – поглотительный сосуд

Fig. 1. The scheme of the experimental setup for studying the thermocatalytic processes of the conversion of methanol to dimethyl ether:

1 – nitrogen generator; 2 – three-way valve; 3 – rotameter; 4 – Richter absorber with methanol; 5 – through passage crane; 6 – heating chamber; 7 – reactor with the studied adsorbent; 8, 9 – sampling points; 10 – absorption vessel

рации адсорбента: противоточную регенерацию и регенерацию по потоку.

Регенерация по потоку предусматривает движение разогретого газа в том же направлении, что и при адсорбции. Это отличает ее от классической противоточной регенера-

ции. Данная технология используется как в действующих проектах ("Голубой поток", "Северный поток"), так и в перспективных ("Северный поток-2", "Южно-Европейский газопровод").

Установка для изучения этерификации метанола. Для изучения реакции этерификации метанола на исследуемых силикагелевых адсорбентах в условиях их регенерации была собрана экспериментальная лабораторная установка (рис. 1).

Силикагель предварительно высушивали в течение 3 ч при 150 °С до постоянной массы, затем его помещали в реактор. Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: в потоке азота 1 пары метанола из ёмкости 4 при определенной скорости подавали в реактор 7, разогретый до заданной температуры. Реакционной зоной являлся слой исследуемого катализатора, где протекала реакция этерификации метанола. Для аналитического контроля процесса этерификации метанола отбирались пробы 8, 9 газовой среды до и после реактора. Остатки метанола улавливались в поглотительном сосуде 10.

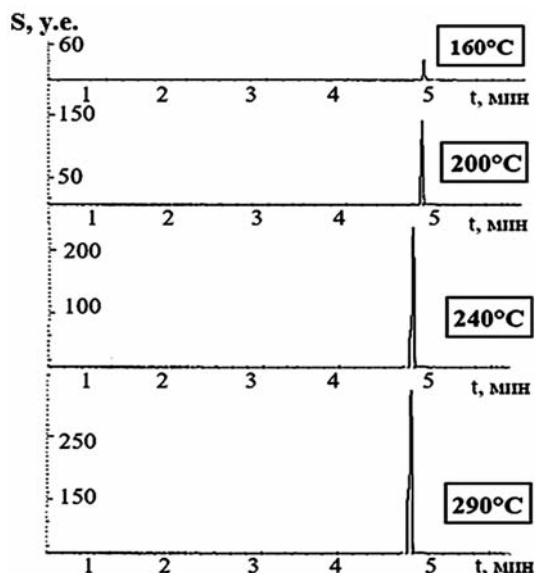


Рис. 2. Зависимость концентрации диметилового эфира от температуры катализа на модифицированном силикагеле АСМ (температурный диапазон 160–290 °С, скорость подачи реакционной смеси 400 мл/мин, исходная концентрация метанола (102 ± 2) мг/л)

Fig. 2. Dependence of the concentration of dimethyl ether on the temperature of catalysis on modified AFM silica gel (temperature range 160–290 °C, feed rate of the reaction mixture 400 ml/min, initial methanol concentration (102 ± 2) mg/l)

Оборудование и условия хроматографирования. Компонентный анализ газообразных проб проводили на газовом хроматографе "Кристалл-2000 М" с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и кварцевой капиллярной колонкой 50 м × 0,32 мм × 0,50 мкм с привитой фазой FFAP. Условия хроматографического разделения: температура колонки – 70 °С, температура детектора – 230 °С, температура испарителя – 200 °С, скорость газа-носителя (азота) – 20 см/с, расход водорода в ПИД – 25 мл/мин, расход воздуха в ПИД – 250 мл/мин.

Рентгенофлуоресцентный анализ исследуемых адсорбентов. Концентрацию оксида алюминия в силикагелевых образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония).

Результаты и их обсуждение

Анализ литературных данных позволяет заключить, что конверсия метанола в условиях регенерации установок подготовки газа адсорбционного типа протекает на различных кислотно-основных катализаторах, таких как: γ -оксид алюминия, модифицированный оксид алюминия с диоксидом кремния и фосфором, молекулярные сита (SAPO, ZSM-5, HZSM) [5, 7, 8]. Процесс конверсии метанола идет за счет окисных центров, активность которых обусловлена наличием поверхностных гидроксильных групп, связанных с алюминием [13]. В этих условиях оксид алюминия катализирует реакции этерификации метанола с образованием диметилового эфира. Оценивалась зависимость количественного выхода диметилового эфира от концентрации оксида алюминия в силикагелевых адсорбентах, применяющихся в промышленных установках (табл. 2).

Конверсия метанола на модифицированном силикагеле (экспериментальная установка).

Конверсия метанола изучалась на экспериментальной установке. Исследования проводили в интервале температур от 160 до 290 °С с шагом 20 °С со скоростями потока азота 400 и 800 мл/мин. Для контроля технологического процесса отбирались пробы газовой среды до и после реактора объемом 200 мкл с интервалом 10 мин. Выход продуктов контролировали методом газовой хроматографии. На хроматограммах газовой смеси с повышением температуры происходит уменьшение пиков метанола с одновременным увеличением пика, соответствующего диметиловому эфиру (рис. 2).

По данным хроматографического анализа рассчитывали степень превращения метанола при потоках газовой среды 400 и 800 мл/мин в интервале температур 160–290 °С. Как показали наши исследования, продукты конверсии метанола при температурах ниже 160 °С в реакционной смеси не образуются. Полученные данные по степени превращения метанола в ДМЭ на исследуемых адсорбентах, содержащих различные концентрации оксида алюминия, приведены в табл. 2.

Были получены зависимости степени конверсии метанола в ДМЭ от температуры на адсорбентах. На рис. 3 такая зависимость приведена при потоке азота 400 мл/мин.

Изучение зависимости выхода ДМЭ от объемной скорости показало, что с повышением скорости потока с 400 до 800 мл/мин наблюдается увеличение выхода ДМЭ и снижение концентрации метанола.

По той же схеме изучалась возможность конверсии метанола на немодифицированном силикагелевом адсорбенте в интервале 160–350 °С при скорости подачи реакционной смеси 400 мл/мин. При 290 °С конверсия метанола достигает максимального значения и составляет 4 %, а выход ДМЭ не

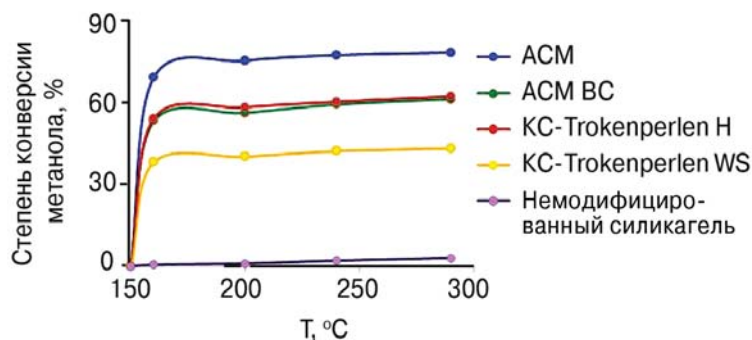


Рис. 3. Зависимость степени конверсии метанола от температуры на силикагелевых адсорбентах (температурный диапазон 150–290 °С, скорость потока азота 400 мл/мин)

Fig. 3. The dependence of the degree of methanol conversion on temperature on silica gel adsorbents (temperature range 150–290 °С, nitrogen flow rate 400 ml/min)

превышает 1 %. Из представленных результатов можно заключить, что каталитическая активность модифицированных и немодифицированных силикагелей в реакциях этерификации метанола различна и обусловлена, в первую очередь, каталитическим действием оксида алюминия [13].

Расположение адсорбированных компонентов в адсорбере. В промышленных адсорбционных установках осушки природного газа применяются полярные адсорбенты на основе оксида кремния SiO_2 , модифицированные оксидом алюминия Al_2O_3 . Наличие на их поверхности гидроксильных групп обуславливает избирательность сорбционных процессов [14]. Метан и его гомологи, входящие в состав ГПП, беспрепятственно проходят через слой адсорбента, в то время как вода, метанол, серосодержащие соединения и аромати-

ческие углеводороды задерживаются в порах силикагеля. При этом сила взаимодействия молекул веществ с адсорбентом не одинакова — вещества с большей силой взаимодействия вытесняют более слабые соединения, что обуславливает особенность их расположения в слое адсорбента. По способности одних веществ вытеснять другие с поверхности адсорбентов существуют элюотропные ряды [14]. Для силикагеля известен ряд Снайдера, где относительные значения элюирующей силы растворителей ϵ° в порядке возрастания расположены в следующей последовательности: н-пентан < н-гексан < изооктан < циклогексан < бензол < метанол < вода.

Распределение адсорбированных компонентов в адсорбционной колонне подтверждено экспериментальными исследованиями путем пропуска-

Таблица 2. Степень превращения метанола в диметиловый эфир на адсорбентах, % по массе

Table 2. The degree of conversion of methanol to dimethyl ether on adsorbents, % by weight

T, °С	KC-Trockenperlen H ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,1 \pm 0,6 \%$)	KC-Trockenperlen WS ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,5 \pm 0,9 \%$)	ACM ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,9 \pm 0,3 \%$)	ACM BC ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 13,2 \pm 0,4 \%$)	Немодифицированный силикагель ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0 \%$)
160	54/59	38/35	69/61	54/60	0,1
200	58/63	40/39	74/71	56/65	1,1
240	60/68	42/42	77/82	60/69	2,5
290	61/68	43/42	78/85	61/70	4,0

Примечание. Поток газовой среды 400 мл/мин (числитель) и 800 мл/мин (знаменатель).

Таблица 3. Результаты анализа ГПП на выходе из адсорбционной колонны
Table 3. The results of the analysis of HGP at the exit of the adsorption column

Продолжительность работы адсорберов, мин	Расход газа, тыс. м ³ /ч	C ₆ H ₆	C ₈ H ₁₈	H ₂ S	(CH ₃) ₂ S	ДМЭ	Метанол
		% молярн.		мг/м ³		% молярн.	
70	218	Отс.	Отс.	0,031	Отс.	Отс.	Отс.
140	213	"_"	"_"	0,031	"_"	"_"	"_"
210	219	"_"	0,0016	0,071	"_"	"_"	"_"
280	208	0,0003	0,0034	0,130	1,75	0,0066	"_"
350	217	0,0010	0,0040	0,950	2,70	0,0128	"_"
420	223	0,0014	0,0040	0,095	3,70	0,0167	"_"
490	215	0,0014	0,0039	0,085	4,00	0,0176	"_"
560	218	0,0014	0,0039	0,096	3,69	0,0176	"_"
630	220	0,0013	0,0039	1,900	10,15	0,0176	"_"
700	224	0,0012	0,0037	1,990	9,10	0,0157	0,002



Рис. 4. Схематическое распределение компонентов ГПП в адсорбционной колонне

Fig. 4. Schematic distribution of HGP components in an adsorption column

ния природного газа через слой адсорбента и анализа состава газа на выходе из аппарата при последовательном вытеснении компонентов из адсорбера парами воды (табл. 3). Высокая элюирующая сила ε° воды и метанола на силикагеле позволяет эффективно извлекать их из природного газа. Схематическое распределение компонентов ГПП в адсорбере приведено на рис. 4.

Концентрации метанола в продуктах очистки ГПП с одинаковым составом компонентов сравнились на установках с различным типом регенерации. Было установлено, что в неуглеводородной фазе из установки, работающей по противоточной схеме регенерации, содержится значительно больше метанола по сравнению с аналогичной жидкостью, образующейся на установке, работающей по технологии прямоточной регенерации.

Проведенные хроматографические исследования показали, что в продуктах очистки газа адсорбционным способом присутствуют компоненты, отсутствующие в исходном природном газе, поступающем на установку, такие как ДМЭ, диметилсульфид, метилпроизводные бензола, в том числе и гексаметилбензол.

По литературным данным [15], наибольшая конверсия метанола для температурного

диапазона технологического процесса 250–300 °С происходит при давлении до 10 бар, что в несколько раз ниже реальных технологических режимов. В связи с этим были проведены исследования в условиях, близких к рабочим, позволившие установить зависимости конверсии метанола в продуктах очистки газа от температуры регенерации и скорости подачи газа. Для подтверждения возможности управления процессом конверсии метанола на установке был проведен эксперимент, основная цель которого заключалась в определении условий процесса регенерации адсорбера, при которых происходит снижение концентрации метанола в продуктах очистки газа. В табл. 4 приведены данные по относительному изменению степени конверсии метанола в ДМЭ. Для этого экспериментально определялись концентрации метанола в продуктах очистки при 280 °С и различных скоростях потока газа регенерации.

Из полученных данных видно, что при снижении скорости потока газа от 100 до 65 тыс. м³/ч при температуре 280 °С концентрация метанола падает на 44 %, что свидетельствует о конверсии в ДМЭ в процессе его регенерации. Данный факт также подтвержден результатами хроматографических измерений. ДМЭ переходит в газовую фазу и удаляется из продуктов очистки газа, а затем утилизируется в режиме стабилизации газового конденсата и не требует дополнительных материальных затрат и технологических решений.

Следует отметить, что снижение концентрации метанола описанным способом на установках с противоточной регенерацией затруднено тем, что движение газа регенерации происходит вдоль адсорбента, насыщенного водой, и гидроксильные группы Al₂O₃ — каталитические центры не доступны для конверсии метанола.

Таблица 4. Содержание метанола в неуглеводородной фазе при изменении рабочих параметров установки с прямоточной регенерацией

Table 4. The methanol content in the non-hydrocarbon phase when changing the operating parameters of the unit with direct-flow regeneration

Температура регенерации, °С	Скорость потока газа, тыс. м ³ /ч	Относительное изменение степени конверсии метанола в потоке
280	100	1,00
280	80	0,86
280	70	0,73
280	65	0,56

Исследования проводились в рамках проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Литература

1. Tavakoli H., Khoshkham A., Baghban A., Baghban M. Modelling of methane hydrate formation pressure in the presence of different inhibitors. *Petroleum Science and Technology*. 2016. V. 42. № 1. P. 26–37.
2. Saberi A., Alamdari A., Shariati A., Mohammadi A.H. Experimental measurement and thermodynamic modeling of equilibrium condition for natural gas hydrate in MEG aqueous solution. *Fluid Phase Equilibria*. 2018. № 459. P. 110–118.
3. Hattori H., Ono Y. Catalysts and catalysis for acid-base reactions. In book: J.C. Vedrine. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. 1st Edition. Elsevier, 2018. P. 133–209.
4. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М., Типография Паладин, ООО "Принта", 2010. 288 с.
5. Dębek R., Ribeiro M.F.G., Fernandes A., Motak M. Dehydration of methanol to dimethyl ether over modified vermiculites. *Comptes Rendus Chimie*. 2015. V. 18. № 11. P. 1211–1222.
6. Laugel G., Nitsch X., Ocampo F., Louis B. Methanol dehydration into dimethylether over ZSM-5 type zeolites: Raise in the operational temperature range. *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 402. № 1. P. 139–145.
7. Migliori M., Aloise A., Giordano G. Methanol to dimethylether on H-MFI catalyst kinetic parameters. *Catalysis Today*. 2014. № 227. P. 138–143.
8. Wan Z., Li G. K., Wang C., Yang H., Zhang D. Effect of reaction conditions on methanol to gasoline conversion over nanocrystal ZSM-5 zeolite. *Catalysis Today*. 2018. № 314. P. 107–113.
9. Naik S.P., Bui V., Ryu T., Miller J.D., Zmierczak W. Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 381. № 1–2. P. 183–190.
10. Tokay K.C., Dogu T., Dogu G. Dimethyl ether synthesis over alumina based catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2012. V. 184. P. 278–285.
11. Macina D., Piwowska Z., Tarach K., Góramarek K., Ryczkowski J., Chmielarz L. Mesoporous silica materials modified with alumina polycations as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol. *Materials Research Bulletin*. 2016. V. 74. P. 425–435.
12. Rashidi H., Hamoule T., Khosravi Nikou M.R., Shariati A. DME synthesis over MSU-S catalyst through methanol dehydration reaction. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*. 2013. V. 2. № 4. P. 67–73.
13. Yaripour F., Baghaei F., Schmidt I.B., Perregaard J. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Catalysis Communications*. 2005. V. 6. № 2. P. 147–152.
14. Бёккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М., Техносфера, 2009. 473 с.
15. Мурзакова Л.Р., Хакимова Л.Р., Загитова Я.А., Хамзин Ю.А., Каримова А.Р., Руднев Н.А. Исследование закономерности протекания процесса конверсии метанола в присутствии силикоалюмофосфата SAPO-34. *Башкирский химический журнал*. 2018. Т. 25. № 2. С. 94–98.

References

1. Tavakoli H., Khoshkham A., Baghban A., Baghban M. Modelling of methane hydrate formation pressure in the presence of different inhibitors. *Petroleum Science and Technology*. 2016. V. 42. № 1. P. 26–37.
2. Saberi A., Alamdari A., Shariati A., Mohammadi A.H. Experimental measurement and thermodynamic modeling of equilibrium condition for natural gas hydrate in MEG aqueous solution. *Fluid Phase Equilibria*. 2018. № 459. P. 110–118.
3. Hattori H., Ono Y. Catalysts and catalysis for acid-base reactions. In book: J.C. Vedrine. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. 1st Edition. Elsevier, 2018. P. 133–209.
4. Chukin G.D. Stroenie oksida alyuminiya i katalizatorov gidroobesserivaniya. Mekhanizmy reaktsii. M., Tipografiya Paladin, ООО "Printa", 2010. 288 s.
5. Dębek R., Ribeiro M.F.G., Fernandes A., Motak M. Dehydration of methanol to dimethyl ether over modified vermiculites. *Comptes Rendus Chimie*. 2015. V. 18. № 11. P. 1211–1222.
6. Laugel G., Nitsch X., Ocampo F., Louis B. Methanol dehydration into dimethylether over ZSM-5 type zeolites: Raise in the operational temperature range. *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 402. № 1. P. 139–145.
7. Migliori M., Aloise A., Giordano G. Methanol to dimethylether on H-MFI catalyst kinetic parameters. *Catalysis Today*. 2014. № 227. P. 138–143.
8. Wan Z., Li G. K., Wang C., Yang H., Zhang D. Effect of reaction conditions on methanol to gasoline conversion over nanocrystal ZSM-5 zeolite. *Catalysis Today*. 2018. № 314. P. 107–113.
9. Naik S.P., Bui V., Ryu T., Miller J.D., Zmierczak W. Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 381. № 1–2. P. 183–190.
10. Tokay K.C., Dogu T., Dogu G. Dimethyl ether synthesis over alumina based catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2012. V. 184. P. 278–285.
11. Macina D., Piwowska Z., Tarach K., Góramarek K., Ryczkowski J., Chmielarz L. Mesoporous silica materials modified with alumina polycations as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol. *Materials Research Bulletin*. 2016. V. 74. P. 425–435.
12. Rashidi H., Hamoule T., Khosravi Nikou M.R., Shariati A. DME synthesis over MSU-S catalyst through methanol dehydration reaction. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*. 2013. V. 2. № 4. P. 67–73.
13. Yaripour F., Baghaei F., Schmidt I.B., Perregaard J. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Catalysis Communications*. 2005. V. 6. № 2. P. 147–152.
14. Bekker Yu. Khromatografiya. Instrumental'naya analitika: metody khromatografii i kapillyarnogo elektroforeza. M., Tekhnosfera, 2009. 473 s.
15. Murzakova L.R., Khakimova L.R., Zagitova Ya.A., Khamzin Yu.A., Karimova A.R., Rudnev N.A. Issledovanie zakonemernosti prottekaniya protsesssa konversii metanola v prisutstvii silikoalyumofosfata SAPO-34. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*. 2018. T. 25. № 2. S. 94–98.

Z.A. Termedashev – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Kuban State University, 350040 Russia, Krasnodar, Stavropol'skaya Str. 149, e-mail: temza@kubsu.ru • A.V. Rudenko – Deputy Manager, Krasnodar LPMGP branch office LLC "Gazprom Transgaz", 350051 Russia, Krasnodar, Dzerzhinsky Str. 36, e-mail: avrudenko@tgk.gazprom.ru • I.A. Kolychev – Cand. Sci. (Chem.), Head of Chemical Analytical Laboratory, e-mail: krim-expert@yandex.ru • A.S. Kostina – Post-graduate Student, Kuban State University, 350040 Russia, Krasnodar, Stavropol'skaya Str. 149, e-mail: annakostina0@gmail.com