بررسی و مقایسه ویژگی‌های موثر در کیفیت غربال‌های مولکولی مورد استفاده در فرآیند نم‌زدایی از گازهای اولفینی

زویا مسلم‌پور *[۱،]، سپهر صدیقی، علی دشتی **[۲،]، علی احمدپور

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

آزمایشگاه تحقیقاتی آزمون‌های قطعات پلیمری، پژوهشکده نفت و گاز، دانشگاه فردوسی مشهد

**آدرس پست الکترونیک نویسنده ارائه کننده zoyamoslempoor@mail.um.ac.ir*

***آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات dashti@um.ac.ir*

چکیده

غربال‌های مولکولی 3A در صنایع برای جذب رطوبت از گازها و مایعات مورد استفاده قرار می‌گیرند. به دلیل فعالیت کاتالیستی غربال‌های مولکولی گازهای اولفینی جذب شده در منافذ آنان در مرحله احیاء که دما به بالاتر از ۲۰۰ °C می‌رسد تشکیل پلیمر یا روغن سبز می‌دهد، این امر موجب کاهش عمر غربال مولکولی می‌شود. در این تحقیق خواص سه نوع مختلف غربال‌های مولکولی با نام‌های M_1، M_2 و M_3 مورد استفاده در نم‌زدایی از گازهای اولفینی با هدف مشخص کردن باکیفیت‌ترین نمونه برای استفاده در فرآیند، بررسی شد. تست‌های آنالیز عنصری، جذب دی‌اکسیدکربن و واجذبی برنامه ریزی شده دمایی بر روی این سه نمونه انجام شد و نتایج آن مقایسه شد. براساس نتایج، میزان اسیدیته در نمونه M_1 بیشتر از سایر نمونه‌ها بود، همچنین مقاومت خردشوندگی این نمونه پایین‌تر از سایر نمونه‌ها بود. از این رو نمونه M_1 برای بکارگیری در فرآیند نم‌زدایی از گازهای اولفینی توصیه نمی‌شود. طول عمر نمونه M_1 در صنعت نیز دو سال گزارش شد که انتظار می‌رود سایر نمونه‌ها طول عمر بیش از دو سال داشته باشند. جذب CO_2 در نمونه M_2 تقریبا ۵ برابر نمونه M_1 بود. در صورتی که برای نمونه M_3 میزان اسیدیته نسبت به نمونه M_1 و M_2 به ترتیب ۵۹٪ و ۱۷٪ کمتر بوده است، که پیش‌بینی می‌شود پتانسیل تشکیل روغن سبز کمتر و طول عمر بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: غربال مولکولی، گازهای اولفینی، روغن سبز، فرایند نم‌زدایی.

۱-دانشجوی دکتری مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد

۲-دانشیار گروه مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد

۱-مقدمه

امروزه فرایند جذب سطحی به عنوان مناسب‌ترین فرایند در نم‌زدایی رو به گسترش است. جذب سطحی فرایندی است که در آن برخی اجزای موجود در سیال گاز یا مایع به سطح جذب کننده که جامدی متخلخل است منتقل می‌شود. یکی از انواع جاذب‌ها که در فرایند جذب سطحی استفاده می‌شوند زئولیت‌ها می‌باشد . به طور معمول برای خشک سازی گازهای اولفینی از غربال‌های مولکولی 3A و یا 4A استفاده می‌شود. در هنگام خشک سازی گازهای اولفینی در مرحله جذب در منافذ این غربال‌ها نفوذ می‌نماید و در مرحله احیا که دما به بالاتر از ۲۰۰°C رسانده می‌شود به دلیل فعالیت کاتالیستی غربال مولکولی و واکنش پذیری بالای ترکیبات هیدروکربنی غیر اشباع ، این ترکیبات به صورت الیگومر و پلیمر تبدیل گردیده که این امر سبب کاهش عمر غربال مولکولی و تعویض زودتر از موعد آن‌ها می‌گردد [۱]. هو و همکاران با تکنیک XRF عناصر موجود و میزان اسیدیته را با استفاده از آزمون TPD در غربال ملکولی های مختلف اندازه‌گیری کردند. نتایج آنها نشان داد غربال ملکولی دارای تعداد سایت اسیدی کمتر، انتخاب پذیری بیشتری برای جذب اولفین‌های سبک دارند[۲]. لیو و همکاران علت و عوامل تشکیل کک برای غربال ملکولی های صنعتی را بررسی نمودند و نتیجه گرفتند ترکیبات بنزن با کربن‌های C_{10-11} عوامل اصلی تشکیل کک و مسدود کردن حفرات آنها هستند [۳]. لئو و همکاران ویژگی‌های جاذب خشک سازی متانول را با روش XRD و NH_3-TPD بررسی کرده و دریافتند که هر چقدر مساحت سطح و حجم حفرات بیشتر باشد فعالیت کاتالیستی بیشتر است [۴]. گالیاو همکارانش [۵]، در سال ۱۹۸۵ مشخصات کک حاصل از الیگومر شدن پروپیلن بر روی غربال ملکولی H-ZSM-5 از طریق روش CP/MAS، NMR و HNMRبررسی نمودند. بی بای و همکارانش [۶] در سال ۱۹۸۶، به بررسی و اندازه‌گیری میزان کک تولیدی در فرایند تبدیل متانول به بنزین بر روی زئولیت ZSM-5 پرداختند.

در این پژوهش بررسی خواص غربال‌های مولکولی مورد استفاده در صنعت برای نم‌زدایی از گاز اولفینی انجام گرفت. آزمون‌های XRF، جذب کربن دی‌اکسید، اندازه‌گیری اسیدیته با روش TPD، مقاومت خردشوندگی برای انواع مختلف غربال‌مولکولی‌ها انجام شد و نتایج آن‌ها مقایسه گردید.

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد و آزمون‌ها

در این بخش ویژگی‌های سه نمونه غربال مولکولی مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ ارائه شده است. لازم به ذکر است اندازه غربال‌های مولکولی همگی ۱/۶ mm و از نوع 3A اکسترود می‌باشند. آزمون XRF با استفاده از دستگاه Link Analytical device (Model EDX-XR-300) برای نشان دادن ترکیبات ساختار غربال مولکولی انجام گرفت. آزمون جذب دی‌اکسیدکربن با دستگاه Belsorp Max instrument برای نمونه ها استفاده شد.

جدول ۱. ویژگی‌های غربال مولکولی‌های مورد استفاده در آزمون‌ها

کد نمونه	چگالی(g/cm^3)	افت سایش(wt%)	ظرفیت جذب آب(wt%)
M_1	۶۵۰	۳/۵	۱۹/۹۵
M_2	۶۹۰	۰/۴	۲۰/۸۰
M_3	۷۰۰	<۱	۲۱/۰۵

در روش کاهش برنامه ریزی شده دمایی(NH_3-TPD)، ابتدا آمونیاک در دمای محیط از روی سطح نمونه عبور داده می‌شود تا آمونیاک جذب سایت‌های فعال سطح نمونه شود. سپس دما را با یک سرعت برنامه ریزی شده‌ای بالا می‌برند تا مولکول‌های آمونیاک جذب شده، واجذب شوند. این روش، سایت‌های فعال ضعیف، متوسط و قوی مشخص می‌شود. ارزیابی مقاومت خردشوندگی توسط استاندارد ASTM-4179 و دستگاه تعیین مقاومت مکانیکی ساخت شرکت سنتام انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱-بررسی آنالیز عنصری

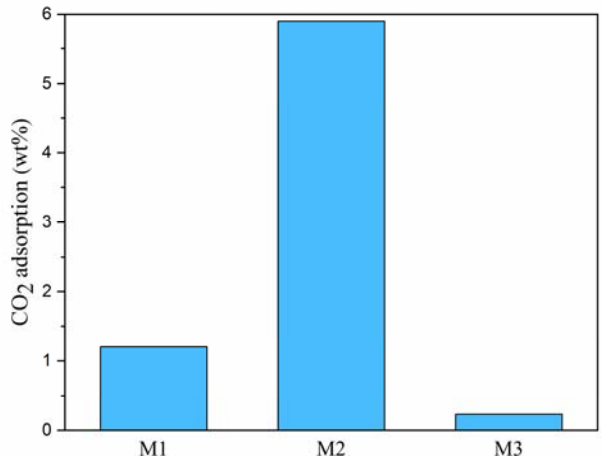
جدول ۲ نتایج آزمون XRF را برای سه نمونه متفاوت غربال مولکولی نشان می‌دهد. اختلاف میزان افت بر اثر حرارت (LOI) در این سه نمونه به دلیل تفاوت در شرایط کلسیناسیون و یا ساختار بایندر آن‌ها است. زیاد بودن مقدار K_2O بیانگر این است که بخشی از یون‌های سدیم در زئولیت 4A در هنگام تبادل یونی با یون پتاسیم جایگزین نشده‌است، به همین دلیل پیش بینی می‌شود نمونه M_1 در صنعت برای نم‌زدایی گازهای اولفینی عملکرد ضعیف‌تری نسبت به دو نمونه دیگر داشته باشد. وجود تیتانیوم دی‌اکسید که سایت اسیدی لوئیس قوی به شمار می‌رود، اسیدیته غربال مولکولی را افزایش می‌دهد بنابراین وجود TiO_2 بیشتر در M_1 می‌تواند باعث اسیدی شدن و تشکیل روغن سبز در حین فرآیند نم‌زدایی باشد [۷].

جدول ۲. جدول نتایج آزمون XRF برای غربال‌های مولکولی

ترکیبات / نمونه	درصد وزنی %		
	M_1	M_2	M_3
SiO_2	۴۵/۸	۳۸/۹۹	۴۲/۱۷
Al_2O_3	۲۸/۷	۳۵/۰۸	۳۰/۱۱
Fe_2O_3	۰/۷۰	۰/۵۹	۱/۱۶
CaO	۰/۴۰	۰/۵۴	۱/۲۲
Na_2O	۸/۴۰	۸/۶۰	۹/۹۳
K_2O	۱۲/۸۰	۱۰/۵۷	۱۰/۰۵
MgO	۲/۷۰	۰/۳۶	۲/۹۱
TiO_2	۰/۱۲	۰/۱۰	۰/۰۱
Cl	۰/۱۰	--	۰/۰۱
P_2O_5	۰/۰۸	۰/۵۶	۱/۱۳
SO_3	۰/۲۰	۰/۲۱	۰/۲۹
LOI	--	۴/۵۰	۱۷/۵۳

۳-۲- جذب دی‌اکسید کربن

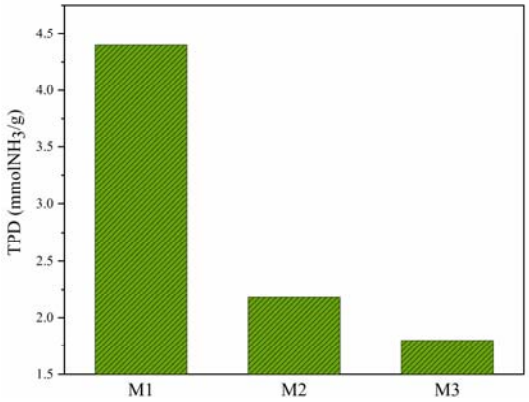
شکل ۱ میزان جذب کربن دی‌اکسید برای غربال مولکولی‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. اگر غربال مولکولی 3A باشد و در حین فرایند شکل دهی حفرات به خوبی مهندسی شده باشد، جذب CO_2 مقدار کم‌تر از ۰/۵ درصد وزنی است زیرا مولکول‌های دی‌اکسیدکربن از اندازه حفرات غربال مولکولی بزرگ‌تر است [۸]. نمونه M_1 که در بخش آزمون XRF پیش‌بینی شده بود نسبت به نمونه سوم عملکرد ضعیفی دارد، قابلیت جذب CO_2 بیشتری نیز دارد. همچنین میزان جذب CO_2 بالاتر نمونه دوم نسبت به دو نمونه دیگر بیانگر شکل دهی ضعیف این نمونه است.



شکل ۱- درصد وزنی جذب دی‌اکسیدکربن برای نمونه‌های غربال مولکولی

۳-۳- اندازه‌گیری اسیدیته با روش TPD

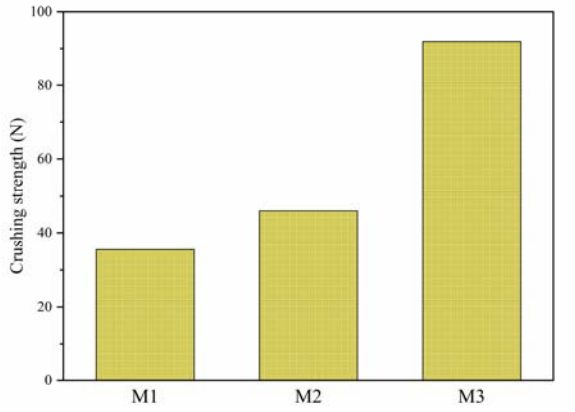
شکل ۲ نشان دهنده میزان اسیدیته غربال مولکولی می‌باشد. میزان اسیدیته M_1 نسبت به نمونه‌های M_3 و M_2 بیشتر است، که این امر بیانگر بیشتر بودن مراکز اسیدی لوئیس و برونشتد در M_1 مرتبط باشد. نمونه M_3 که کمترین میزان اسیدیته را دارد در آزمون XRF هم میزان دی‌اکسید تیتانیوم کمتری داشت، برای فرآیند نم‌زدایی گازهای اولفینی مناسب‌تر است، زیرا تعداد سایت‌های اسیدی آن برای بسپارش ترکیبات اولفینی کمتر است [۹، ۱۰].



شکل ۲- مقایسه میزان اسیدیته غربال‌های مولکولی

۳-۴- مقاومت خرد شوندگی

شکل ۳ میزان مقاومت خردشوندگی غربال مولکولی‌ها را نشان می‌دهد. نمونه M_1 مقاومت خردشوندگی پایین‌تری دارد. با توجه به بالا بودن اسیدیته و جذب دی اکسید کربن و پایین بودن مقاومت مکانیکی این غربال مولکولی می‌توان نتیجه گرفت از بایندر مناسب برای ساخت این محصول استفاده نشده‌است. همچنین ممکن است در فرایند ساخت جهت کاهش اسیدیته مقدار بایندر کمتری استفاده شود، که این امر سبب کاهش مقاومت مکانیکی می‌گردد. پایین بودن مقاومت مکانیکی و بالا بودن جذب دی‌اکسیدکربن در غربال مولکولی سبب می‌گردد که پتانسیل جذب ترکیبات اولفینی و تشکیل روغن سبز داخل حفرات آن‌ها بیشتر شود. بنابراین در سیکل جذب و احیاء بر اثر انبساط و انقباض این غربال‌های مولکولی به دلیل داشتن مقاومت مکانیکی پایین خرد می‌شود. در طول زمان پدیده فوق تشدید شده و غربال‌های مولکولی غیر فعال می‌شوند. شکل ۴ وضعیت غربال مولکولی در بالای برج جذب را بعد از دو سال بهره برداری نشان می‌دهد. مطابق شکل ۴، نمونه اول بعد از دو سال به طور کامل خرد و غیرقابل استفاده شده‌است. انتظار می‌رود نمونه دوم و سوم طول عمر بیشتری (بیشتر از دوسال) در فرآیند جذب آب داشته باشند.



شکل ۳- میزان مقاومت خردشوندگی نمونه‌های غربال مولکولی

الف) غربال مولکولی قبل از استفاده

ب) غربال مولکولی دو سال بعد از استفاده در برج جذب

شکل ۴- مقایسه وضعیت غربال مولکولی قبل و بعد از استفاده در بالای برج جذب

۴-نتیجه‌گیری

در این پژوهش ازمون XRF ، جذب CO_2، میزان اسیدیته و مقاومت خردشوندگی سه نمونه از غربال‌های مولکولی بررسی شد. با بررسی این سه نمونه غربال مولکولی نتیجه‌گیری شد که نمونه M_1 به لحاظ خواص مناسب نبوده و احتمالا عملکرد مناسبی به عنوان جاذب در فرآیند نم‌زدایی از گازهای اولفینی ندارد. نمونه M_3 که کمترین میزان اسیدیته جذب CO_2 و بیشترین مقاومت خرد شوندگی را در بین نمونه‌ها داشت، برای استفاده در فرایند نم‌زدایی مناسب شناخته شد. میزان جذب CO_2 و میزان اسیدیته در غربال‌های مولکولی مورد استفاده در نم زدایی از گازهای اولفینی باید کمتر از ۰/۲۳ wt%، ۱/۸۰ $mmolNH_3/g$ و مقاومت خردشوندگی آن‌ها حداقل ۹۰N باشد.

مراجع

1 Z. Y. Kong, X. J. Melvin Wee, A. Mahmoud, A. Yu, S. Liu and J. Sunarso, *South African J. Chem. Eng.*, 2020, **31**, 17–24.
2 X. Hu, L. Yuan, S. Cheng, J. Luo, H. Sun, S. Li, L. Li and C. Wang, *Catal. Commun.*, 2019, **123**, 38–43.
3 J. Liu, S. Zhu, L. Zhang, Z. Liu, Q. Cui and H. Wang, *ChemistrySelect*, 2020, **5**, 12844–12852.
4 L. Liu, W. Huang, Z. Gao and L. Yin, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, 2010, **32**, 1379–1387.
5 M. L. Occelli, J. T. Hsu and L. G. Galaya, *J. Mol. Catal.*, 1985, **32**, 377–390.
6 D. BIBBY, *J. Catal.*, 1986, **97**, 493–502.
7 A. Ghosh, L. Ma and C. Gao, *J. Mater. Sci.*, 2013, **48**, 3926–3935.
8 A. Majchrzak and W. Nowak, *J. CO2 Util.*, 2017, **17**, 69–79.
9 J. Aguilar Pliego, M. García Ruíz, C. Márquez Álvarez, M. Grande Casas and E. Sastre de Andrés, *J. Mex. Chem. Soc.*, , DOI:10.29356/jmcs.v65i1.1261.
10 J. van Kampen, J. Boon and M. van Sint Annaland, *Adsorption*, 2021, **27**, 577–589.

تمایل دارم این مقاله را در بخش ■ پوستر □ شفاهی ارائه نمایم

Investigation and Comparison of Effective Features in the Quality of Molecular Sieves Used in the Dehydration Process of Olefnic Gases

Zoya Moslempour, Sepehr Sadighi, Ali Dashti*, Ali Ahmadpour

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
Research Laboratory of Polymer Testing (RPT Lab.), Research Institute of Oil & Gas, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
Presentor E-mail: zoyamoslempoor@mail.um.ac.ir
**Corresponding Author E-mail: dashti@um.ac.ir*

Abstract
Molecular sieves 3A are used in industry to absorb moisture from gases and liquids. Due to the catalytic activity of molecular sieves, olefinic gases adsorbed in their pores form a polymer or green oil during the reduction phase when the temperature reaches above 200 ºC, which reduces the life of the molecular sieve. In this study, the properties of three different types of molecular sieves named M_1, M_2 and M_3 used in dehydration of olefnic gases were investigated with the aim of identifying the highest quality samples for use in the process. Elemental analysis, carbon dioxide adsorption and programmed temperature desorption tests were performed on these three samples and the results were compared. According to the results, the amount of acidity in M_1 sample was higher than other samples, also the crushing strength of this sample was lower than other samples. Therefore, the M1 sample is not recommended for use in the desalination process of olefnic gases. The lifetime of the M_1 prototype in the industry was also reported to be two years, so it is expected that other samples will have a longer lifetime more than two years. The CO_2 adsorption in the M_2 sample was approximately 5 times that of the M_1 sample. If for M_3 sample the acidity was 59% and 17% less than M_1 and M_2 samples, respectively, which is expected to have less potential for green oil formation and longer lifetime than other samples.

Keywords: Molecular sieve, Olefinic gas, Green oil, Dehydration process.