سنتز جاذب دروازه مولکولی Ba-ETS-4 جهت جداسازی نیتروژن از متان

محمدحسن سیدآبادی*[۱،۲]، علی احمدپور[۲]، علی نخعی‌پور[۳]**

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

پژوهشکده نفت و گاز، دانشگاه فردوسی مشهد

نویسنده ارائه کننده: mohammadhassan.seyedabadi@mail.um.ac.ir

**نویسنده مسئول مکاتبات: ahmadpour@um.ac.ir*

چکیده

گاز طبیعی استخراج شده از مخزن حاوی ناخالصی‌هایی مانند نیتروژن، کربن دی اکسید، هیدروژن سولفید، آب و غیره می‌باشد. وجود این ناخالصی‌ها باعث بروز مشکلاتی همچون کاهش ارزش حرارتی سوخت، افزایش طول مسیر، ایجاد هیدرات و خوردگی در خطوط انتقال گاز می‌شود. به همین دلیل تصفیه گاز خروجی از مخازن، امری ضروری است. یکی از روش‌های جداسازی نیتروژن از گاز طبیعی استفاده از روش جذب با تغییرات فشار (PSA) با استفاده از جاذب دروازه مولکولی تیتانیوم سیلیکات می‌باشد. جاذب مذکور با استفاده از مواد اولیه صنعتی در آزمایشگاه سنتز و توانایی آن در جداسازی نیتروژن از متان با محاسبه هم‌دماهای جذب گاز متان و نیتروژن بررسی شد. بر اساس نتایج آزمایشات، این جاذب توانایی جداسازی نیتروژن از متان با گزینش‌پذیری مناسب را داراست.

واژه‌های کلیدی: گاز طبیعی، جداسازی نیتروژن از متان، جاذب تیتانیوم سیلیکات، روش جذب با تغییرات فشار

۱- مقدمه

گاز طبیعی یکی از منابع مهم سوخت‌های فسیلی در جهان می‌باشد. متان بخش عمده تشکیل دهنده گاز طبیعی است که بسته به مخزن استخراج شده حاوی ناخالصی‌هایی از جمله نیتروژن، کربن دی اکسید، آب،

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران

۲- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران

۳- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

هیدروژن سولفید، اکسیژن، هلیوم و هیدروکربورهای سنگین می‌باشد. حضور این ناخالصی‌ها باعث کاهش کیفیت سوخت، ایجاد مشکلاتی در انتقال گاز و مشکلات زیست محیطی می گردد[۱].

جداسازی نیتروژن از متان به دلیل نزدیک بودن اندازه مولکول‌های آن‌ها، همواره چالشی برای تصفیه گاز طبیعی بوده است. اندازه قطر سینتیکی مولکول‌های این دو گاز تنها ۰/۱۶ انگستروم با یکدیگر تفاوت دارد. برای جداسازی این دو گاز از روش‌های مختلفی از جمله روش تقطیر برودتی، جذب با تغییرات فشار، غشایی، جذب سطحی با جاذب دروازه مولکولی و جذب سطحی شیمیایی استفاده می‌شود[۱].

روش جذب با تغییرات فشار (PSA) یک روش مرسوم برای جداسازی مخلوط‌های گازی می‌باشد. در این روش از جاذب‌های متخلخل در یک برج جذب به منظور جداسازی استفاده می‌شود. فرآیند جداسازی در این روش با عبور جریان گازی در یک فشار مشخص از درون برج در تماس با جاذب صورت می گیرد. در تماس مخلوط گازی با جاذب، جزء مورد نظر توسط جاذب جذب می‌شود و سایر اجزاء عبور می کنند. پس از اشباع شدن جاذب از گاز جذب شونده، با کاهش فشار می‌توان گاز جذب شده را از جاذب خارج و جاذب را برای استفاده مجدد آماده نمود[۱].

تیتانیوم سیلیکات‌ها دسته‌ای از جامدهای متخلخل کریستالی با ساختار شبه زئولیتی می‌باشند. این ترکیبات همانند زئولیت‌ها دارای حفرات منظم و یک شکل هستند. به همین دلیل این مواد دارای خاصیت غربال مولکولی بوده و به عنوان جاذب و کاتالیست مورد استفاده قرار می گیرند[۲]. واحدهای ساخت اولیه تیتانیوم سیلیکات شامل SiO_4 با ساختار چهار وجهی و TiO_6 با ساختار شش وجهی می‌باشند که از اتصال این ترکیب‌ها چهارچوب تیتانیوم سیلیکات‌ها شکل می گیرد. علاوه بر SiO_4 و TiO_6، مولکول آب و یک اکسید فلز قلیایی یا قلیایی خاکی نیز در ساختار تیتانیوم سیلیکات وجود دارد[۳].

جاذب‌های تیتانیوم سیلیکات علاوه بر خاصیت غربال مولکولی دارای خاصیت دروازه مولکولی نیز می-باشند. خاصیت دروازه مولکولی پدیده‌ای است که در آن حفرات جاذب به واسطه از دست دادن آب در دماهای بالا منقبض شده و قابلیت تنظیم اندازه حفرات جاذب را ایجاد می‌نماید. از این خاصیت می‌توان به منظور جداسازی مخلوط‌های گازی با گزینش‌پذیری بالا بهره برد. از جمله کاربردهای این جاذب‌ها می‌توان به جداسازی مخلوط‌های گازی با اندازه مولکول‌های نزدیک به هم در محدوده اندازه حفرات جاذب اشاره کرد. برای مثال برای جداسازی مخلوط‌های گازی نیتروژن – متان، آرگون – اکسیژن و نیتروژن – اکسیژن می‌توان از جاذب ETS-4 استفاده نمود[۲].

هدف از انجام این پژوهش، تولید جاذب دروازه مولکولی تیتانیوم سیلیکات با قابلیت تنظیم اندازه حفرات و با استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت صنعتی به منظور جداسازی نیتروژن از متان توسط فرآیند جذب با تغییرات

فشار (PSA) می‌باشد. این فرآیند برای تصفیه گاز طبیعی با نرخ خوراک متوسط (کمتر از۱۰۰ میلیون فوت مکعب استاندارد در روز) و میزان نیتروژن کم مناسب است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- روش سنتز جاذب ETS-4

به منظور سنتز جاذب ETS-4 از روش هیدروترمال استفاده شده است. در این روش ابتدا سدیم سیلیکات و سدیم هیدروکسید در آب مقطر حل شد. پس از هم زدن محلول، تیتانیوم تری کلراید به آن اضافه گردید. محلول یک ساعت هم زده شد و سپس داخل اتوکلاو به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۹۰°C درون آون حرارت دید. بعد از خنک شدن اتوکلاو درب آن باز شده و جامد بدست آمده با مقادیر فراوان آب مقطر و پمپ خلاء خشک گردید. سپس جامد باقی مانده روی کاغذ صافی، درون آون در دمای ۱۰۰°C به مدت ۱۰ ساعت خشک شد. پودر سفید رنگ به دست آمده جاذب ETS-4 می‌باشد.

۲-۲- تبادل یونی جاذب و عملیات حرارتی

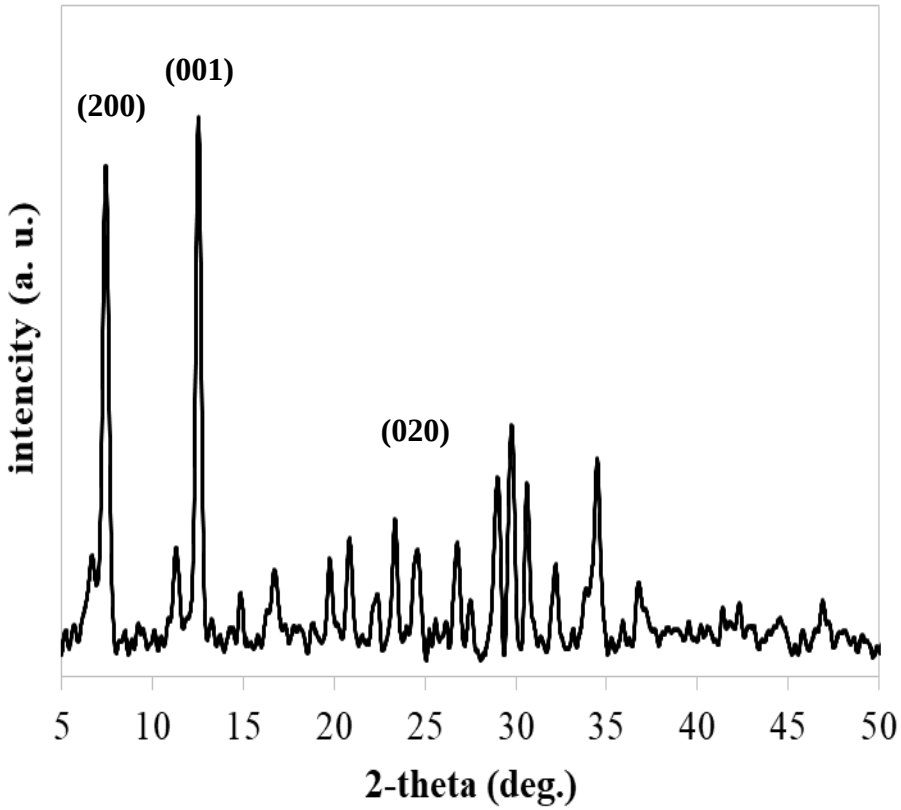
جاذب سنتز شده در مرحله قبل به شکل Na-ETS-4 است. به منظور رسیدن به جاذب Ba-ETS-4 باید عملیات تبادل یونی بر روی جاذب انجام شود. برای تبادل یونی جاذب از فرآیند رفلاکس و نمک باریوم کلراید استفاده شد. در این روش محلول ۰/۵ مولار از باریوم کلراید به همراه جاذب در دمای ۸۰°C به مدت یک ساعت تحت فرآیند رفلاکس قرار گرفت. برای رسیدن به درصد تبادل بالاتر این فرآیند سه مرتبه تکرار شد. در انتها جاذب با آب مقطر فراوان و پمپ خلاء شستشو داده شد. پس از خشک کردن جاذب درون آون، پودر بدست آمده جاذب Ba-ETS-4 می‌باشد. جاذب بدست آمده در این مرحله به دلیل تنظیم نبودن حفرات، گاز متان را بیشتر و سریع‌تر از گاز نیتروژن جذب می‌کند. از همین رو به منظور تنظیم حفرات، جاذب در دمای ۲۵۰°C در شرایط خلاء به مدت ۱۶ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرد.

۲-۳- روش انجام آزمایش

به منظور بررسی توانایی جداسازی نیتروژن از متان توسط جاذب بدست آمده از دستگاه جذب به روش وزن سنجی استفاده شده است. در این روش ابتدا جاذب در دمای بالا و تحت خلاء احیا می‌شود. پس از وزن کردن جاذب احیا شده نمونه بر روی یک ترازوی دقیق قرار می‌گیرد. سپس جریان گاز خالص موردنظر در فشار یک اتمسفر و دمای ۲۵°C با دبی مشخص از روی جاذب عبور داده می‌شود. با عبور گاز و جذب آن توسط جاذب، میزان جذب توسط ترازو اندازه‌گیری می‌شود.

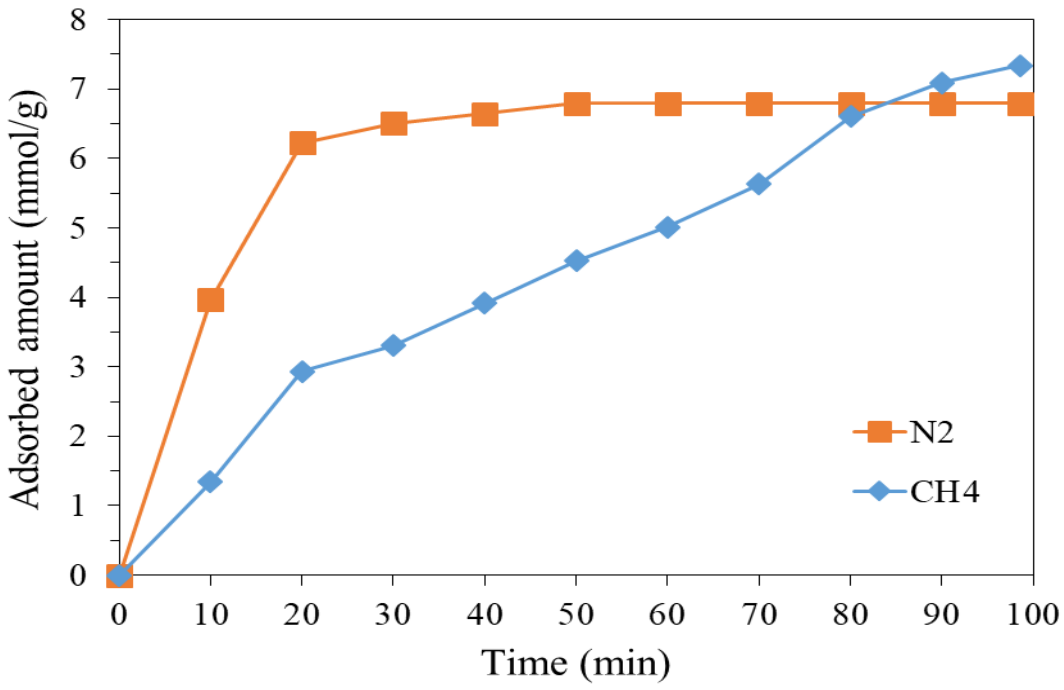
۳- بحث و نتایج

نتیجه آنالیز پراش پرتو ایکس برای نمونه Na-ETS-4 در شکل ۱ قابل مشاهده است. هم‌چنین اندیس‌های میلر (hkl) برای پیک‌های شکل گرفته در زوایای $2\theta = ۷/۶°$، $2\theta = ۱۲/۷°$ و $2\theta = ۲۴/۶°$ در محل پیک‌ها نوشته شده است. این زوایا به ترتیب مربوط به صفحات (۲۰۰)، (۰۰۱) و (۰۲۰) می‌باشند.



شکل ۱- طیف پراش اشعه ایکس جاذب Na-ETS-4

نتایج حاصل از جذب گاز متان و نیتروژن توسط جاذب دروازه مولکولی Ba-ETS-4 در دما و فشار محیط در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در لحظات ابتدایی جذب گاز نیتروژن توسط جاذب با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. گزینش‌پذیری ابتدایی جاذب برای جداسازی نیتروژن از متان حدود ۸۲ می‌باشد. گاز متان نیز با گذشت زمان با نرخ کمتری جذب می‌شود. به دلیل قطبی‌تر بودن متان نسبت به نیتروژن در انتها میزان جذب گاز متان از گاز نیتروژن بیشتر می‌باشد. از همین رو برای جداسازی نیتروژن از متان توسط این جاذب باید از سیکل‌های جذب سریع در فرآیند جذب با تغییرات فشار استفاده گردد.



شکل ۲- میزان جذب گازهای نیتروژن و متان با زمان در فشار یک اتمسفر و دمای ۲۵°C

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش جاذب دروازه مولکولی تیتانیوم سیلیکات (ETS-4) به روش هیدروترمال سنتز شد. سپس جاذب سنتز شده با نمک باریوم کلراید تبادل یونی گردید. پس از بررسی تست‌های مشخصه‌یابی و اطمینان از سنتز مواد، تست جذب گازهای متان و نیتروژن انجام گرفت. با بررسی نتایج تست جذب گاز برای جاذب سنتز شده، توانایی جداسازی گاز نیتروژن از متان با سیکل‌های سریع در فرآیند جذب با تغییرات فشار گزارش شد.

مراجع

[1] S.U. Nandanwar, D.R. Corbin, M.B. Shiflett, A Review of Porous Adsorbents for the Separation of Nitrogen from Natural Gas, Industrial & Engineering Chemistry Research, 59.30 (2020) 13355-13369.
[2] S.M. Kuznicki, et al., A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules, Nature, 412.6848 (2001) 720-724.
[3] N.A. Turta, et al., Effect of crystallization temperature on the synthesis of ETS-4 and ETS-10 titanosilicates, Journal of Porous Materials, 16.5 (2009) 527.

تمایل دارم این مقاله را در بخش ☒ پوستر ☐ شفاهی ارائه نمایم.

Synthesis of Ba-ETS-4 molecular gate adsorbent for separation of nitrogen from methane

Mohammad hassan Seyedabadi, Ali Ahmadpour*, Ali Nakhaei Pour

Presentor E-mail: mohammadhassan.seyedabadi@mail.um.ac.ir
Corresponding Author E-mail: ahmadpour@um.ac.ir

Abstract

Natural gas extracted from the reservoir has impurities such as nitrogen, carbon dioxide, hydrogen sulfide, water and etc. The presence of these impurities causes problems such as decrease of the heat value of fuel, increase the path length, formation of hydrate and corrosion in gas transfer pipelines. For this reason, it is necessary to purify the gas extracted from the reservoirs. Pressure Swing Adsorption (PSA) by titanium silicates is a technique for the separation of nitrogen from natural gas. Therefore, this adsorbent was synthesized with commercial precursor in the laboratory and its capability for separating nitrogen from methane was investigated by calculating the adsorption isotherms of methane and nitrogen gas. Based on the experimental results, this adsorbent has the ability to separate nitrogen from methane with a suitable selectivity.

Keywords: Natural gas, Separation of nitrogen from methane, Titanium silicates, Pressure Swing Adsorption