هجدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران
18 الی 20 مهر 1403 - دانشگاه صنعتی سهند
دانشگاه صنعتی سهند

بررسی غربال‌های مولکولی مورد استفاده در فرآیند نم‌زدایی گازهای اولفینی

زویا مسلم‌پور[1] *، سپهر صدیقی[2]، علی دشتی[3] **، علی احمدپور[4]

دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، آزمایشگاه تحقیقاتی آزمون‌های قطعات پلیمری، پژوهشکده نفت وگاز، دانشگاه فردوسی مشهد

*آدرس پست الکترونیک نویسنده ارائه کننده *zoyamoslempour@yahoo.com*

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

چکیده

تشکیل کک بر روی غربال‌های مولکولی فراوری هیدروکربن از اهمیت فنی و اقتصادی قابل‌توجهی برخوردار است. به دلیل فعالیت کاتالیستی غربال‌های مولکولی گازهای اولفینی جذب شده در منافذ آنان تشکیل پلیمر یا روغن سبز می‌دهد، این امر موجب کاهش عمر غربال مولکولی می‌شود. در این تحقیق مهم ترین خواص غربال‌های مولکولی مورد استفاده در نم‌زدایی از گازهای اولفینی با هدف مشخص کردن باکیفیت‌ترین نمونه بررسی شد. بدین منظور، ابتدا مطالعهٔ خواص غربال‌های مولکولی آلومینوسیلیکات ALO_3 با استفاده از آنالیزهای شناسایی مانند TPD (واجذبی برنامه‌ریزی شده در دما)، جذب نیتروژن (N_2)، XRD (پراش اشعه ایکس) انجام گرفت. مطابق طیف XRD تمامی نمونه‌ها ساختار مشابهی دارند و از نوع غربال مولکولی A هستند. به دلیل بالا بودن اسیدیته در غربال مولکولی MS-E1 از این رو نمونه برای بکارگیری در فرآیند نم‌زدایی از گازهای اولفینی توصیه نمی‌شود. ، در بین نمونه‌ها ، سطح MS-E2 مطلوب است. اما به دلیل اسیدیته بالاتر از MS-E3، تمایل آن به تشکیل کک در سطح خارجی آن زیاد است. پیش‌بینی می‌شود که منافذ خارجی MS-E2 در مقایسه با MS- E3 به سرعت با کک اشباع شود.

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

1-دانشجوی دکتری مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد

2-دانشیار گروه مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد

1- مقدمه

در واحد اولفین گاز کراک پس از خروج از کوره‌ها و سرد سازی، دارای اجزای هیدروکربنی عمدتا شامل متان، اتان، اتیلن، استیلن، پروپان، پروپیلن، بوتن، بوتان و هیدروکربن‌های سنگین‌تر و آب می‌باشد[1].مشکلات ناشی از گاز کراک عبارتند از: خوردگی و فرسایش شدید در خطوط جریان و تشکیل هیدرات و انسداد خطوط و سیستم‌های پایین دستی [1 و 2]. یکی از انواع جاذب‌ها که در فرایند جذب سطحی استفاده می‌شوند زئولیت‌ها می‌باشد[3].به دلیل فعالیت کاتالیستی غربال مولکولی، این ترکیبات به صورت الیگومر و پلیمر تبدیل گردیده و منجر به تولید روغن سبز[1] می‌شود که این امر سبب کاهش عمر غربال مولکولی و تعویض زودتر از موعد آن‌ها می‌گردد. [6-4]. گالیاو همکارانش [7]، در سال 1985 مشخصات کک حاصل از الیگومر شدن پروپیلن بر روی غربال ملکولی H-ZSM-5 از طریق روش CP/MAS NMR[2] وHNMR بررسی نمودند. بی بای و همکارانش [8] در سال 1986، 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 XRD، اندازه‌گیری اسیدیته با روش TPD، آزمون جذب نیتروژن برای انواع مختلف غربال‌مولکولی‌ها انجام شد و نتایج آن‌ها مقایسه گردید.

2-بخش تجربی

2-1-مواد

در این بخش سایز و کدهای سه نمونه غربال مولکولی (MS-E1، MS-E2، MS-E3) در جدول 1 ارائه شده است.

جدول 1. کد و سایز غربال مولکولی‌های مورد استفاده در آزمون‌ها

سایز نمونه(inch)	کد نمونه	نمونه
۱/۱۶	MS-E1	1
۱/۱۶	MS-E2	2
۱/۱۶	MS-E3	3

2-2-آزمون‌ها

آزمون XRD با استفاده از دستگاه XRD Phillips PW 1730 برای نشان دادن ساختار غربال مولکولی انجام گرفت. 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. هرچه سایت‌های اسیدی قوی باشند مولکول‌های آمونیاک در دمای بالاتر واجذب خواهند شد. آزمایش BET نیتروژن با دستگاه JW-BK132 انجام شد. این آزمون تنها یک شاخص برای نشان‌دادن میکروحفرات (بیش از 5 آنگستروم) و مزوحفرات (بین 2 تا 100 نانومتر) است زیرا مولکول‌های نیتروژن نمی‌توانند در منافذ غربال مولکولی A 3 پخش شوند.

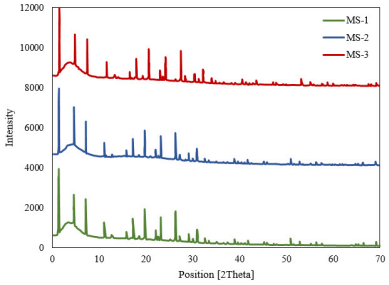
3- بحث و نتایج

3-1-XRD

جدول 2 نتایج آزمون XRD را برای سه نمونه متفاوت غربال مولکولی نشان می‌دهد. . تمامی نمونه‌ها ساختار مشابهی دارند که از نوع غربال مولکولی A می‌باشند. با توجه به آنکه این نوع غربال مولکولی می‌تواند 4A و 5A باشد دیگر خواص فیزیکی، مناسب بودن غربال مولکولی مورد استفاده در ساخت غربال مولکولی ویژه نم‌زدایی از گازهای اولفینی را نشان خواهد داد

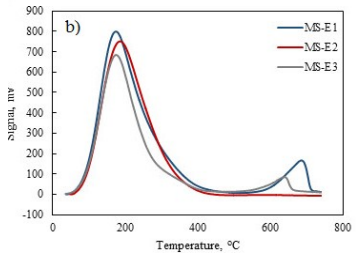
[1] Green oil
[2] Angle Spinning Nucleaer Magnetic Resonance

جدول 2. جدول نتایج آزمون XRD برای غربال‌های مولکولی



3-2- اندازه‌گیری اسیدیته با روش TPD

شکل 2 نشان دهنده میزان اسیدیته غربال مولکولی می‌باشد. طبق این شکل میزان اسیدیته M_1 نسبت به نمونه‌های M_3 و M_2 بیشتر است، که امر می‌تواند به بیشتر بودن مراکز اسیدی لوئیس و برونشتد در M_1 مرتبط باشد. نمونه M_3 که کمترین میزان اسیدیته را دارد برای فرآیند نم‌زدایی گازهای اولفینی مناسب‌تر است، زیرا تعداد سایت‌های اسیدی آن برای پلیمریزاسیون ترکیبات اولفینی کمتر است.



شکل 2- مقایسه اسیدیته غربال‌های مولکولی

3-4- اندازه گیری سطح با روش جذب نیتروژن

در بین نمونه‌های اکسترود، سطح MS-E2 مطلوب است. اما به دلیل اسیدیته بالاتر از MS-E3، تمایل آن به تشکیل کک در سطح خارجی آن زیاد است. پیش بینی می‌شود که منافذ خارجی MS-E2 در مقایسه با MS-E3 به سرعت با کک اشباع شود شکل 3 میزان مقاومت خردشوندگی غربال مولکولی‌ها را نشان می‌دهد.

Sample	Surface area, m^2/g	Pore volume, cm^3/g
MS-E1	16.9	0.084
MS-E2	5.6	0.051
MS-E3	12.5	0.076

شکل 3- سطح و قطر حفرات توسط نیتروژن

4-نتیجه‌گیری

در این پژوهش ازمون XRD ، میزان اسیدیته و اندازه سطح و قطر حفرات سه نمونه از غربال‌های مولکولی بررسی شد. با بررسی این سه نمونه غربال مولکولی نتیجه‌گیری شد که نمونه MS-E1به لحاظ خواص مناسب نبوده و احتمالا عملکرد مناسبی به عنوان جاذب در فرآیند نم‌زدایی از گازهای اولفینی ندارد. نمونه MS-E3 که کمترین میزان اسیدیته را در بین نمونه‌ها داشت، برای استفاده در فرایند نم‌زدایی مناسب شناخته شد. میزان اسیدیته در غربال‌های مولکولی مورد استفاده در نم زدایی از گازهای اولفینی باید کمتر از 1/71 $mmolNH_3/g$ و باشد.

مراجع

[1] تخت کشها، امیر، بررسی آزمایشگاهی فرایند رطوبت‌زدایی از مخلوط گازهای هیدروکربنی توسط غربال‌های ملکولی، پایان‌نامه ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، 1393

[2] انیسی، حسین، بررسی تجربی و مدل‌سازی زمان نقطه شکست در بسترهای چند لایه نم‌زدایی از گاز طبیعی، پایان‌نامه ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، 1397

[3] غلامی، فرشاد، شناسایی و حذف عوامل تخریب بسترهای جاذب رطوبت در واحدهای نم‌زدایی پالایشگاه‌های مجتمع پارس جنوبی، کنفرانس یافته‌های نوین پژوهش در علوم شیمی و مهندسی شیمی ، 1397

[4]S. Kulprathipanja, Zeolite in Industraial Seperationand Catalysis, Wiley-VCH Verlag Gmbh&CO, 2010.

[5] سپهر صدیقی، غربال‌های مولکولی و فرآیند جذب سطحی، انتشارات پژوهشگاه صنعت نفت، 1396.

[6] Hong C, Gong F, Fan M, Zhai Q, Huang W, Wang T, Selective production of green light olefins by catalytic conversion of bio-oil with Mg/HZSM-5 catalyst, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 88(1), 109-118, 2013.

[7]Galya L.G., Occelli M. L., Hsu J. T., Young D. C., Propylene oligomerization over molecular sieves: Part I. zeolite effects on reactivity and liquid product selectivities, Journal of molecular catalysis, 32(3), 377-390, 1985.

[8]Bibby D., Milestone N., Patterson J., Aldridge L., Coke formation in zeolite ZSM-5, Journal of Catalysis, 97(2), 493-502, 1986.

Investigation on Molecular Sieves' Used in drying Olefinic Gas

Zoya Moslempour[1*], Sepehr Sadighi[2], Ali Dashti[3], Ali Ahmadpour[4]**
[*]Presentor E-mail: zoyamoslempour@yahoo.com
[**]Corresponding Author E-mail: dashti@um.ac.ir

Abstract

The formation of coke on molecular sieves in hydrocarbon processing is of considerable technical and economic importance. Due to the catalytic activity of molecular sieves, olefinic gases absorbed in their pores form polymer or green oil, this causes decrease in the life time of the molecular sieve. In this research, the most important properties of molecular sieves used in drying olefinic gases were investigated with the aim of identifying the highest quality sample. For this purpose, first, the properties of aluminosilicate molecular sieves were studied using identification analyzes such as TPD (temperature programmed desorption), nitrogen absorption (N2), XRD (X-ray diffraction). According to the XRD spectrum, all the samples have the same structure and are molecular sieve type A. Due to the high acidity in MS-E1 molecular sieve, the sample is not recommended for use in the dehumidification process of olefinic gases. Among the samples, the level of MS-E2 is desirable. But due to its higher acidity than MS-E3, its tendency to form coke on its outer surface is high. It is predicted that the outer pores of MS-E2 will be saturated with coke quickly compared to MS-E3.

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