بررسی خواص جذب سطحی انتخابی هیدروکربنهای پرمصرف در صنایع شیمیایی توسط سیلیکالیت-۱

داود وکیلی، عبداله ایران‌خواه

تهران، جادهٔ قدیم قم، سه راه خیرآباد، بلوار پژوهشگاه، پژوهشگاه صنعت نفت، مرکز تحقیقات کاتالیست

vakilid@ripi.ir

چکیده

جذب سطحی از متداول‌ترین و مهمترین فرایندهای جاری در صنایع شیمیایی می‌باشدکه برای اهدافی همچون تخلیص مواد شیمیایی، جداسازی و انتقال فازها، دفع آلودگیهای شیمیایی و غیره بکار می‌رود. تحقیق حاضر به بررسی خواص جذب سطحی نوعی زئولیت به نام سیلیکالیت-۱ می‌پردازد که چهار درجهٔ مختلف از آن برای نخستین مرتبه در کشور و با استفاده از مواد اولیه کاملاً داخلی در مقیاس آزمایشگاهی و نیمه‌صنعتی تولید گشته است. در این مطالعه برخی مایعات هیدروکربنی نظیر چند الکل و MTBE انتخاب شده و خواص جذب سطحی آنها توسط هر چهار درجه زئولیت حاضر در آزمایشگاه بررسی گردید. این چهار درجه که با نسبتهای متفاوت SiO_2/Na_2O تولید شده‌اند، خواص جذب انتخابی هیدروکربنهای محلول در آب را بصورت منظمی بر اساس میزان افزایشNa_2O در آزمایشات از خود نشان دادند که این خاصیت، عامل مهمی در پیش‌بینی عملکرد این زئولیت برای جذب سطحی هیدروکربنهای مذکور یا از دستهٔ مشابه بشمار می‌آید. نتایج آزمایشگاهی همچنین نشان دادند که جاذب مورد نظر ضمن آنکه دارای خاصیت هیدروکربن دوستی و آب گریزی مناسبی می‌باشد، در مقایسه با مشابه خارجی، از ظرفیت جذب نسبتاً خوبی نیز برخوردار است. این زئولیت به دلیل استفاده از مواد اولیه داخلی، از قیمت تمام شدهٔ پایینی برخوردار بوده و بنابراین توجیه کافی و مناسبی جهت مصارف صنعتی دارد.

واژه‌های کلیدی: سیلیکالیت-۱ ؛ جذب سطحی ؛ سنتز زئولیت ؛ هیدروکربن دوستی ؛ آب گریزی

مقدمه

فرایندهای جذب سطحی بطورگسترده‌ای در صنایع شیمیایی، نفت، بیوشیمیایی، غذایی، دارویی و غیره برای اهدافی همچون تخلیص، جدا سازی و انتقال مواد شیمیایی و غیره بکار می‌روند. مطالعات فراوانی جهت تجاری سازی کاربرد زئولیتهای سنتزی در جداسازی، باعث ایجاد انگیزه مؤثری در توسعه این تکنولوژی شده است. هرچند در سالهای اخیر، دیگر گونه‌های جاذبهای انتخابی نظیر رزینهای آلی، غربالهای مولکولی کربنی و خاکهای جاذب مطرح شده‌اند، لیکن هنوز به زئولیتها بعنوان یک محصول خوش آتیه در کاربردها و امور مختلف نگریسته می‌شود.

اولین نیاز در توسعه یک فرایند جداسازی بروش جذب سطحی، در اختیار داشتن جاذبی است که دارای انتخاب پذیری مناسب و ظرفیت و پایداری لازم در جذب و در مدت زمان طولانی باشد و بلحاظ اقتصادی مقرون بصرفه باشد. یک جاذب مفید و کارآمد الزاماً باید دارای یک

ظرفیت جذب بالا و قابل قبول باشد که این امر از بالا بودن سطح تماس جاذب و داشتن خلل و فرج فراوان و ریز ناشی می‌شود.

سیلیکالیت-۱ عموماً یک زئولیت سیلیسی خالص است و بنابراین یک غربال مولکولی آب گریز محسوب می‌شود که توانایی جذب بهینه مواد آلی در محلولهای رقیق آنها را دارد. لذا می‌توان در پاکسازی و تصفیه فاضلابهای صنعتی آلوده به مواد آلی با مقادیر بالا و هزینه کم از این ماده استفاده نمود. محلول اتانول یک مثال مناسب است که بدلیل بالا بودن هزینه‌های عملیات تقطیر در غلظتهای کمتر از۱۰ درصد این محلول و مصرف انرژی بالا جهت بازیابی آن، می‌توان از تکنولوژی جذب سطحی بخوبی بهره گرفت[1]. اگر بتوان غلظت اتانول را تا۳۰ یا ۴۰ درصد در یک واحد فرایندی بروشی ارزان قیمت و ساده افزایش داد، می‌توان این امر را بازیافت حجم بالایی از اتانول با هزینه فرایندی بهینه انگاشت که سیلیکاتها بدلیل طبیعت آب‌گریزی مناسب خود، قابلیتهای شگرفی برای این منظور از خود نشان می‌دهند. زئولیتهای منظم سیلیس-آلومینا، ظرفیتهای جذب آب- الکل را بصورت H2O>Methanol>Ethanol >BrOH داراست در حالیکه سیلیکالیت دارای خواص جذب عکس این ترتیب می‌باشد[2].

در سالهای اخیر تمرکزهای فراوانی بر روی استفاده از سیلیکات-۱ در مقیاس صنعتی و کاربردهای بزرگ مقیاس آن صورت گرفته است.

کارآزمایشگاهی

سیلیکالیت-۱ مطابق روش گراس و همکاران[3] در چهار درجه (grade) مختلف با نسبتهای متفاوتSiO_2/Na_2O معادل 50/1.64 ، 50/2.04 ، 50/4.10 و50/4.92 در مقیاس آزمایشگاهی سنتز شد. نتایج تست اولیه مشخصات این زئولیتها حاکی از آنست که نسبت به مشابه خارجی از کیفیت و راندمان مناسبی برخوردار می‌باشد. شکلهای(۱) و (۲) به ترتیب عکس SEM مربوط به درجه شماره ۲ این جاذب و طرح XRD آن در مقایسه با طرح مرجعZSM-5 را نشان می دهند(کلیهٔ شکلها و جداول در انتهای مقاله موجود می‌باشند). جدول (۱) مشخصات ساختاری درجه‌های(۱) تا (۴) این جاذب را نشان می دهد. نتایج حاصل از آزمایش جذب رطوبت حاکی است که این جاذب حدود ۰/۵٪ وزنی آب جذب می‌کندکه میزان بسیار کمی است و می‌توان نتیجه گرفت که جاذب آب گریز است.

آزمایشات جذب سطحی سیلیکالیت-۱ مطابق روش استاندارد[3]، [4] و [5] صورت گرفت. برخی مواد آلی پر مصرف و مهم در صنایع شیمیایی همچون متانول، پروپانول ، نرمال بوتانول و MTBE انتخاب شده، خواص جذب محلولهای آنها توسط جاذبها بررسی شد.

پیش از انجام هرآزمایش، پودر جاذب در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۴ ساعت قرار می‌گیرد تا کاملاً احیاء و آماده عمل جذب گردد.

بعد از احیاء کامل جاذب، یک گرم از آن با ۱۰cc محلول یک درصد حجمی مایعات هیدروکربنی در یک ظرف آمیخته شده، برای مدت یک ساعت همزده می‌شود. پس از این مدت، مخلوط را از کاغذ صافی عبور داده و مایع باقی مانده از عمل جذب(پسماند جذب) بدست می‌آید. با استفاده از یک کروماتوگراف گازیShimadzo مدل 6CPT دارای دتکتور FID و ستون Chromosorb ، مایع باقی مانده از فیلتراسیون (پس‌ماند جذب) آنالیز و بدین ترتیب نحوه تاثیر جاذب روی محلول اولیه و در نتیجه میزان جذب انتخاب پذیر مایعات آلی توسط جاذب بدست می‌آید که این نتایج در جدول (۲) ارائه شده‌اند. با ادامه عمل جذب و تکرار آزمایشات برای مدتهای بیشتر از یک ساعت، تغییری در نتایج تجربی مشاهده نمی‌شود.

نتایج تجربی

هر یک از آزمایشات جهت احراز صحت و دقت لازم، سه بار تکرار شدند که نتایج ارائه شده در این مقاله، متوسط آنها می‌باشند.

چنانکه از جدول(۱) بر می‌آید، کاهش نسبت SiO_2/Na_2O یا افزایش میزان Na_2O ، باعث کاهش قطر کریستالها و نیز قطر ذرات و افزایش سطح تماس فعال آن می‌شود. در شکل (۳) نیز نتایج حاصل از آزمایشات جذب سطحی بر حسب میلی مول مادهٔ جذب شده توسط یک گرم جاذب که در جدول(۲) ذکر شده، رسم شده است و همانگونه که ملاحظه می‌گردد تمام مواد آلی مذکور بجز MTBE بیشترین میزان جذب را روی محصول درجهٔ (۲) دارند و افزایش میزان Na_2O (قلیائیت) در زئولیت باعث کاهش میزان جذب این موادآلی می‌گردد. وقوع این پدیده شاید بواسطه این دلیل باشد که افزایش Na_2O باعث دور شدن طبیعت زئولیت از حالت هیدروکربن دوستی و نیز آب گریزی می‌گردد که در نتیجه، فضای قابل دسترسی کمتری برای هیدروکربنها جهت جذب روی کریستال باقی می‌ماند. به همین دلیل ظرفیت کلی جاذب برای جذب مواد هیدروکربنی کاهش یافته، کریستالها با جذب مقدار کمی آب به سرعت اشباع (سیر) می شوند.

چنانکه ملاحظه می‌شود، MTBE دارای روند منظم جذب به مانند چهار ماده آلی دیگر نمی‌باشد و حداکثر جذب آن روی محصول درجهٔ(۱) صورت می‌گیرد. دلیل اصلی وقوع این پدیده را می‌توان در تفاوت کلی ساختار مولکولی MTBE و تفاوت قطر مولکولی آن با سایرین دانست و نیز به علت اینکه زئولیت درجهٔ(۱) دارای ذرات و کریستالهای بزرگتری است و از اینرو آمادگی جذب مولکول این ماده را به میزان بیشتری دارا می‌باشد.

شکل(۲) همچنین بیانگر این واقعیت است که در میان مواد انتخابی هرچه الکل سنگین‌تر باشد، بهتر و بیشتر روی یک درجهٔ خاص از سیلیکالیت-۱ جذب می‌گردد. مثلاً میزان و روند جذب روی درجهٔ (۱) سیلیکالیت بصورت Methanol<Ethanol<Propanol<n-Butanol می‌باشد. در تحقیق حاضر مقادیر جذب برای متانول حداکثر ۳۲ درصد، اتانول ٦٤ درصد، پروپانول ۷۹ درصد، نرمال بوتانول ۱۰۰ درصد و MTBE برابر ۹۹ درصد مولی بوده در صورتیکه در تحقیق مشابه [5]، حداکثر جذب برای متانول ۲۸ درصد، اتانول ٦۱ درصد و پروپانول ٦۹ درصد بوده است. بنابراین شایان ذکر است که جاذب حاضر در این تحقیق عملکرد و راندمان جذب بهتری نسبت به مشابه خارجی از خود نشان می‌دهد.

بحث و نتیجه‌گیری نهایی

نتایج حاصل ازآزمایشات نشان دهنده قابلیت چشمگیر زئولیت سنتز شده برای جذب انتخابی هیدروکربنها از آب می‌باشد. از این مهم می‌توان برای اهدافی همچون تخلیص و جداسازی در صنایع شیمیایی بخوبی بهره گرفت. با طراحی آزمایشات و تلاش برای نیل به فرمولاسیونهای جدیدتر و مناسبتر، می‌توان جذب دسته‌های مختلفی از مواد هیدروکربنی را به شکل مناسبتری روی سیلیکالیت-۱ پیش بینی و بهینه‌سازی نمود. بخصوص الکلهای مورد استفاده در این تحقیق که در صنعت جزو فراورده‌های مهم بشمار رفته و کاربردهای فراوانی دارند. همچنین بنا بر ملاحظات زیست محیطی و خطرات ناشی از ورود ماده سمی MTBE در منابع آبهای سطحی و زیر سطحی، سیلیکالیت-۱ می‌تواند بعنوان گزینه‌ای مهم در امر زدودن آن از منابع آب شرب محسوب گردد. چنانکه ذکر شد، این جاذب برای نخستین بار در کشور و از منابع کاملاً داخلی سنتزگشته و بنا به ملاحظات اقتصادی نیز تولید آن به میزان فراوان مقرون به صرفه می‌باشد.

تقدیر و تشکر

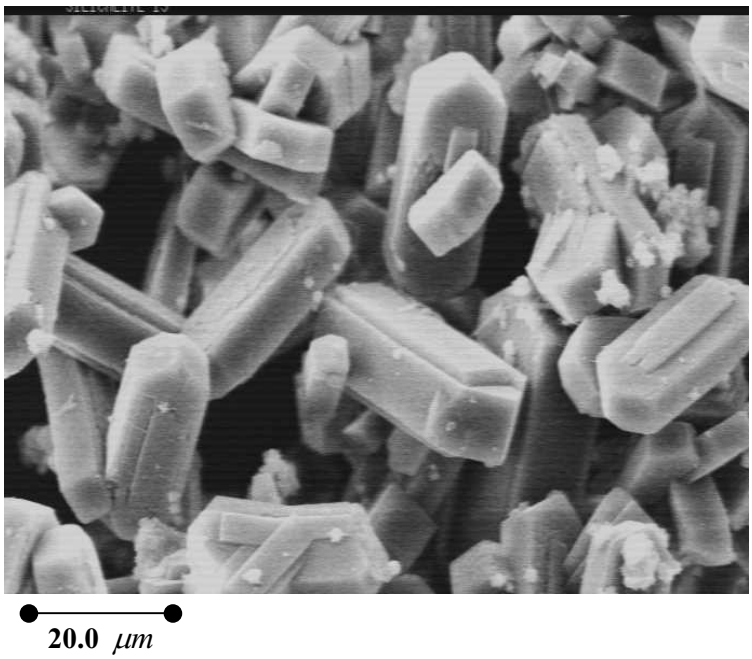
نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از زحمات و همکاریهای خالصانهٔ آقایان مهندس محمدعلی عطارنژاد و دکتر محمدمهدی اکبر نژاد از مرکز تحقیقات کاتالیست پژوهشگاه صنعت نفت تشکر و قدردانی نمایند.

جدول (۱): مشخصات ساختاری درجات مختلف سیلیکالیت-۱

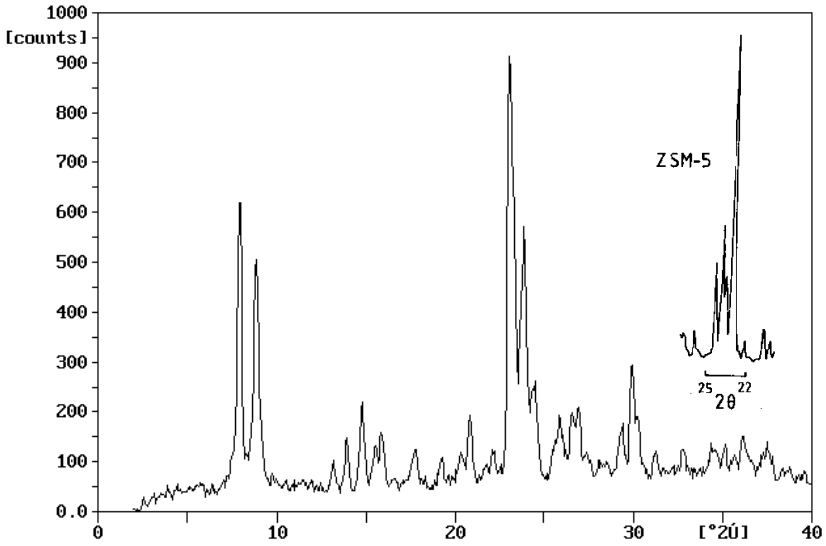
grade #	SiO_2:Na_2O molar ratio	crystal size (microns)	surface area (m^2/gr)
1	50:1.64	32.0	305
2	50:2.04	27.5	332
3	50:4.10	12.6	363
4	50:4.90	8.3	375

جدول(۲): مقادیر جذب توسط درجات مختلف سیلیکالیت-۱ (m mole/ gr of adsorbent)

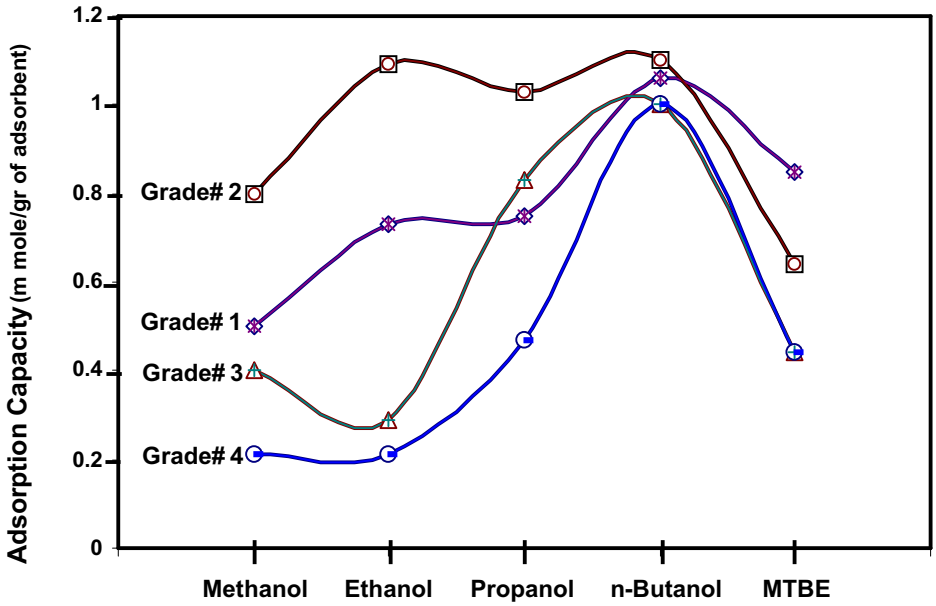
grade #	Methanol	Ethanol	Propanol	n-Butanol	MTBE
1	0.50	0.73	0.75	1.06	0.85
2	0.80	1.09	1.03	1.10	0.64
3	0.40	0.29	0.83	1.00	0.44
4	0.21	0.21	0.47	1.00	0.44



شکل(۱): عکس SEM محصول درجهٔ ۲ سیلیکالیت-۱



شکل(۲): طرح XRD محصول درجهٔ ۲ سیلیکالیت-۱ و مقایسهٔ آن با طرح مرجع ZSM-5



شکل(۳): ظرفیت جذب مایعات هیدروکربنی توسط درجات مختلف سیلیکالیت-۱

مراجع

[1]- Ruthven, D.M.; " Zeolites as selective adsorbents", Chem. Eng. Prog., Feb. 1998, pp. 42-50.

[2]- Mileston, N.B. and Bibby, D.M.; J. Chem. Technol. Biotechnol., 31(1981), pp. 732-736.

[3]- Grose, W.R. and Flanigen, E.M.; US patent, no. 4,061,724 (1977).

[4]- Flanigen, E.M. and patton, R.L.; Nature, 271,512(1978).

[5]- Haegh, G.S., Zeolites, synthesis, structure, technology and application(edited by Drzaj, B., Hocevar, S. and Pejovnik, S.), vol. 24, pp. 605-609, 1985.