

از گاز طبیعی تا پلیمر، تهیه اتیلن و اتیلن اکسید

Natural Gas Conversion to Polymer via Ethylene and Ethylene Oxide

ابراهیم باقرزاده، رضا احمدی، رحمت ا... گلپاشا، محمدباقر صادقی پورخامنه

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده پالایش نفت و فرآورده های شیمیایی

چکیده

اهمیت کاربردی پلیمرها در زندگی از یک سو و فراوانی منابع گازی کشور از سوی دیگر ما را بر آن داشت که در تبدیل گاز طبیعی به مواد اولیه و واسطه صنایع پتروشیمی مانند اتیلن و اتیلن اکسید پژوهشهای وسیعی را در پژوهشگاه صنعت نفت انجام دهیم. ابتدا از طریق واکنش جفت شدن اکسایشی متان با استفاده از کاتالیزورهای تهیه شده از تیتان و منگنز و دمای بین 700°C تا 900°C به طور مستقیم متان به اتیلن تبدیل شد. این عمل مستلزم تهیه سیستم آزمون راکتوری خاص با تجزیه پیوسته بود. آنگاه با استفاده از یک سیستم راکتوری دیگر در مجاورت کاتالیزوری از نقره که در واحد کاتالیزور پژوهشگاه صنعت نفت تهیه شده است، اتیلن به اتیلن اکسید تبدیل شد.

واژه‌های کلیدی: جفت شدن اکسایشی، اتیلن اکسید، اتیلن، تبدیل متان، بهره و گزینش پذیری

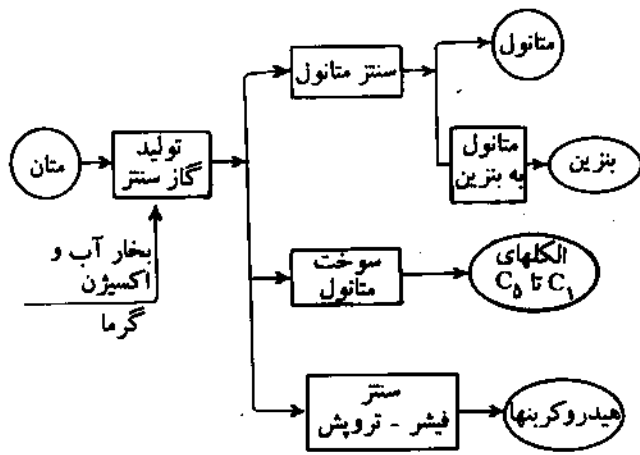
Key Words: oxidative coupling, ethylene oxide, ethylene, methane conversion, yield and selectivity

مقدمه

نفت با توجه به مطالعات زمین شناختی معتقدند که مخازن نفتی دنیا، بامقایسه مقدار نفت شناخته شده و مصرف روزانه جهانی آن، به شدت رو به کاهش است (۱) و منابع گازی پیوسته جایگزین منابع نفتی می‌شوند (شکل ۱).

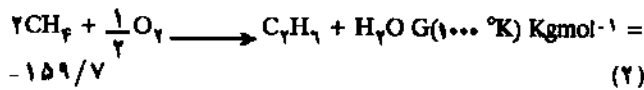
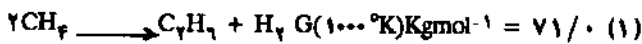
کشورهایی که دارای منابع گازی هستند در آینده بسیار نزدیک چه از نظر اقتصادی و چه صنعتی از اهمیت ویژه ای برخوردار خواهند بود. ایران نیز یکی از این کشورهاست که با داشتن حوزه های گازی بسیار، حدود ۷۵۰۰ میلیارد متر مکعب گاز طبیعی، در رده دومین کشور گازخیز دنیاست. ایران تا ۲۰۰ سال آینده می‌تواند تأمین کننده نیازهای کشور ما چه از نظر انرژی گرمایی و چه پتروشیمیایی باشد. انرژی اتمی یا

پلیمرها با تنوع و کاربرد فراوان آنچنان بشر را به خود وابسته کرده اند که اگر بگوئیم در حال حاضر در عصر لاستیک و پلاستیک به سر می‌بریم، سخنی به گراف نگفته‌ایم. پلیمرها قابلیت جایگزینی همه چیز، حتی فلزات را پیدا کرده اند و این همه پیشرفت زاییده تفکر پویای انسانهای پژوهشگر و دانشمند در این رشته است. اینک پژوهشگران چنان هیدروژنها و کربنها را به هم پیوند می‌دهند که به آنچه که می‌خواهند برسند. منبع اصلی همه این ترکیبات همان نفت و گاز است که در حال حاضر به مقدار کافی در اختیار ماست، ولی تاکی؟ کارشناسان اقتصادی



شکل ۲- نمودار تبدیل گاز طبیعی به هیدروکربنها با ارزش و محصولات اکسیژن دار

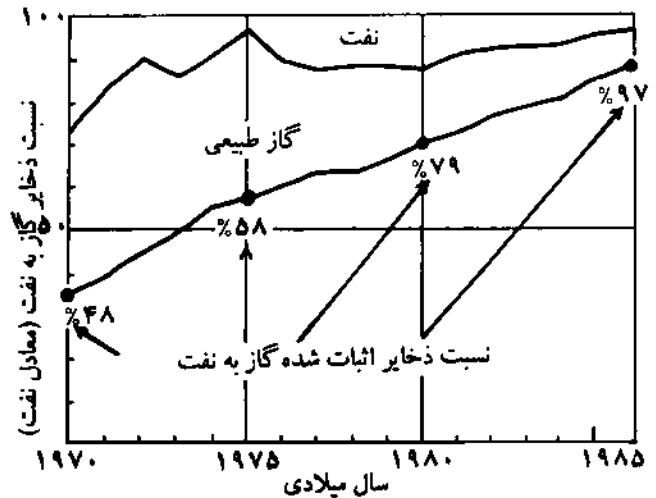
از راه جفت شدن اکسایشی (oxidative coupling) منتشر کردند [۳] و در پی آن کارهای زیادی در زمینه کاتالیزور و شرایط آزمایش انجام گرفت [۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹]. به طور کلی، تبدیل مستقیم متان به هیدروکربنها سنگینتر به دو صورت انجام می گیرد. یک روش پیرولیز متان به واسطه گرما، در غیاب اکسیژن و دیگری جفت شدن اکسایشی در حضور اکسیژن است. در معادله های تبدیل زیر، مقادیر انرژی آزاد مربوط ارائه شده است که نشان می دهد واکنش جفت شدن اکسایشی متان امکان پذیر است.



جفت شدن اکسایشی متان را می توان به صورت شکل ۳ نشان داد. این واکنش در مخلوطی از متان و اکسیژن که به وسیله یک گاز بی اثر رقیق شده است و در مجاورت کاتالیزوری از اکسید فلزات انجام می گیرد. به طور کلی، مسئله اصلی در این واکنش رسیدن به گزینش پذیری (selectivity) بالا برای اتیلن و میزان تبدیل متان (conversion) بدون دست رفتن آن در اثر سوختن است. در این مقاله تبدیل گزینش پذیر متان به اتیلن با میزان تبدیل خوب و با اکسیژن به عنوان اکسنده گزارش می شود. اتان و اتیلن به وسیله تشکیل و جفت شدن رادیکال متیل با کاتالیزور منگنز همراه با پیش برنده (promoter) سدیم روی پایه سیلیکا تولید می شوند.

تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید

یکی از ترکیبات بسیار مهم در صنایع پتروشیمیایی به ویژه پلیمری، ماده



شکل ۱- نمودار بررسی نسبت گاز طبیعی به نفت خام با توجه به ذخایر موجود جهان

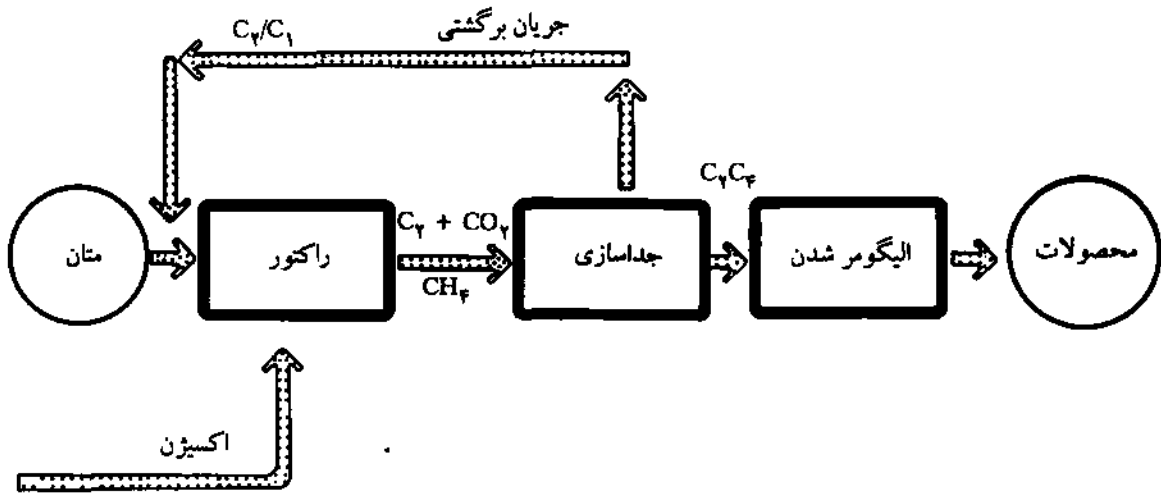
حتی انرژی خورشیدی که مقدار آن معادل یک میلیارد بشکه نفت در روز است، هیچکدام نمی توانند در این سالها باین ماده هیدروکربنی رقابت کنند. پس بر پژوهشگران و مراکز پژوهشی و دانشگاهی ما واجب است تا کسب دانش بنیادی و کاربردی و پژوهشی در مورد گاز طبیعی را در اولویت قرار دهند. مانیز در پژوهشگاه صنعت نفت ایران کار خود را در این زمینه آغاز کرده ایم و به نتایج خوبی هم دست یافته ایم.

تبدیل گاز طبیعی به هیدروکربنها با ارزش تر، مثلا تبدیل متان به اتیلن، از اهمیت خاصی برخوردار است، زیرا اتیلن حاصل نیز در طرح تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید مورد استفاده قرار می گیرد که در زیر شرح کوتاهی از این فرآیندها می آید.

تبدیل متان به اتیلن از طریق جفت شدن اکسایشی متان

با سه روش می توان متان را به هیدروکربنها مایع تبدیل کرد که مرحله اول آنها را تبدیل متان به گاز ستر (CO + H₂) تشکیل می دهد. در روش اول طبق شکل ۲ ابتدا گاز ستر به متانول و سپس ماده اخیر باروش متانول به بنزین (Methanol to Gasoline) به هیدروکربنها مایع تبدیل می شود. روش دوم تبدیل متانول به الکل‌های محدوده C₅ تا C₁ است که به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می گیرند. روش سوم فیشر - تروپش (Fisher - Tropsh) است که طی آن متانول به هیدروکربنها سنگینتر تبدیل می شود [۲].

از آنجا که تولید گاز ستر از متان گران تمام می شود، پژوهشگران همواره به دنبال روشی بوده اند تا بتوانند متان را به طور مستقیم به هیدروکربنها سنگینتر تبدیل کنند. در سال ۱۹۸۲ نخستین بار کلا (Keller) و بسین (Bhasin) گزارشی درباره تبدیل مستقیم متان به اتیلن



شکل ۳- نمودار تبدیل متان به اتیلن در واکنش جفت شدن اکسایشی متان

در این سیستم، کاتالیزور باید واکنش را طوری مهار کند تا به سوختن گاز اتیلن منجر نشود. برای این عمل از بازدارنده های اکسندمانند اتیلن دی کلرید، EDC، استفاده می شود. سطح و تخلخل پایه کاتالیزور بسیار مهم است و معمولاً از پایه آلومینا با فلز فعال نقره و پیش برنده هایی نظیر فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و کاهنده هایی نظیر لاکتیک اسید، فرمالدهید، هیدرازین و اکریلیک اسید استفاده می شود.

تجربی

کاتالیزور جفت شدن اکسایشی متان

در ساخت کاتالیزور از روش استاندارد آغشته سازی (impregnation) استفاده شد. در مورد تمام کاتالیزورها نمک منگنز نترات در آب یون زدوده (deionized water) حل شد و سپس این محلول به همراه مواد پایه نوع سیلیکا - آلومینا در دستگاه تبخیر کننده چرخان (rotary evaporator) در خلاء قرار گرفت. بعد از خشک شدن و تکلیس (calcination) این قسمت از کاتالیزور در دمای 900°C دوباره محلول نمک سدیم پیرو فسفات در آب یون زدوده روی آن ریخته شد تا طبق روش قبل به این نمک نیز آغشته شود. سپس این کاتالیزور در آون در دمای 110°C به مدت ۸ ساعت خشک و در کوره در دمای 900°C به مدت ۱۶ ساعت تکلیس شد.

کاتالیزور تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید

در ساخت کاتالیزور اتیلن به اتیلن اکسید از محلول نمک نقره در آب یون

واسطه اتیلن اکسید ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) است. دست یابی به دانش فنی این فرآیند کار بسیار مهمی در تبدیل گاز به مواد پلیمری و پتروشیمیایی و شیمیایی به حساب می آید، زیرا از این ماده می توان ترکیباتی مانند: اتیلن گلیکول (ethylene glycol)، فعال کننده های سطحی (surfactants)، تانول آمینها (ethanol amines)، پلی اتیلن گلیکول (polyethylene glycol)، گلیکول اترها (glycol ethers)، اتیلن سیانو هیدرین (ethylene cyanohydrin)، هیدروکسی اتیل سلولز (hydroxy ethyl cellulose)، عوامل پف دهنده (foaming agents) و بسیاری دیگر تهیه کرد.

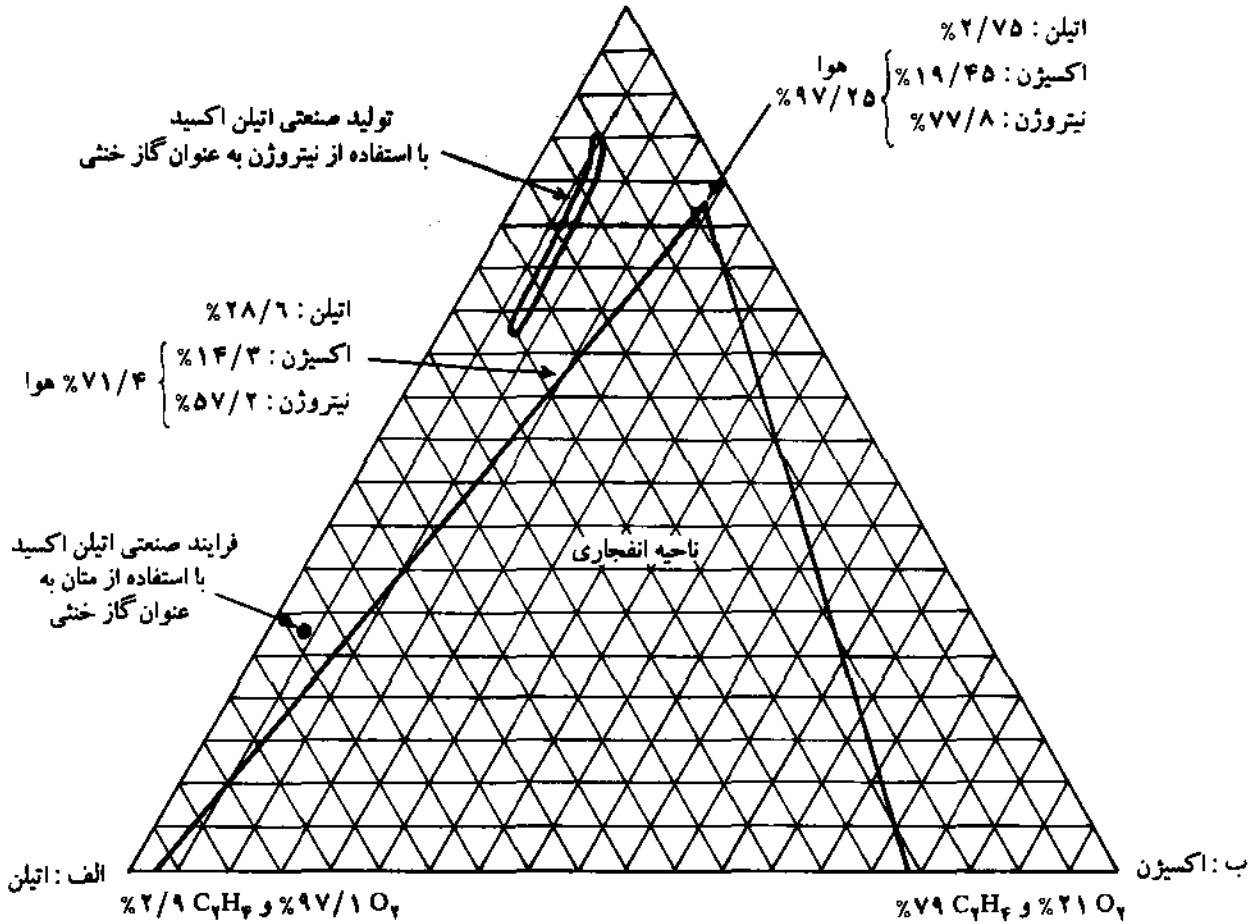
اتیلن اکسید از اکسایش مستقیم اتیلن به وسیله اکسیژن در مجاورت کاتالیزور نقره تهیه می گردد. واکنش گرماده و بسیار مشکل است که اجرای آن دانش وسیعی را در زمینه های مختلف علمی می طلبد. واکنش بین اتیلن و اکسیژن به صورت خلاصه در زیر آمده است.



از آنجا که این یک واکنش اکسایشی است، یک محدوده انفجاری برای آن وجود دارد و عملیات آزمون راکتوری باید در محدوده انفجاری انجام نگیرد. در شکل ۴ این محدوده نشان داده شده است. با افزودن یک گاز بی اثر مانند CO_2 به سیستم خوراک از واکنش سوختن اتیلن اکسید (معادله ۴) جلوگیری به عمل می آید.



ج: گاز خنثی



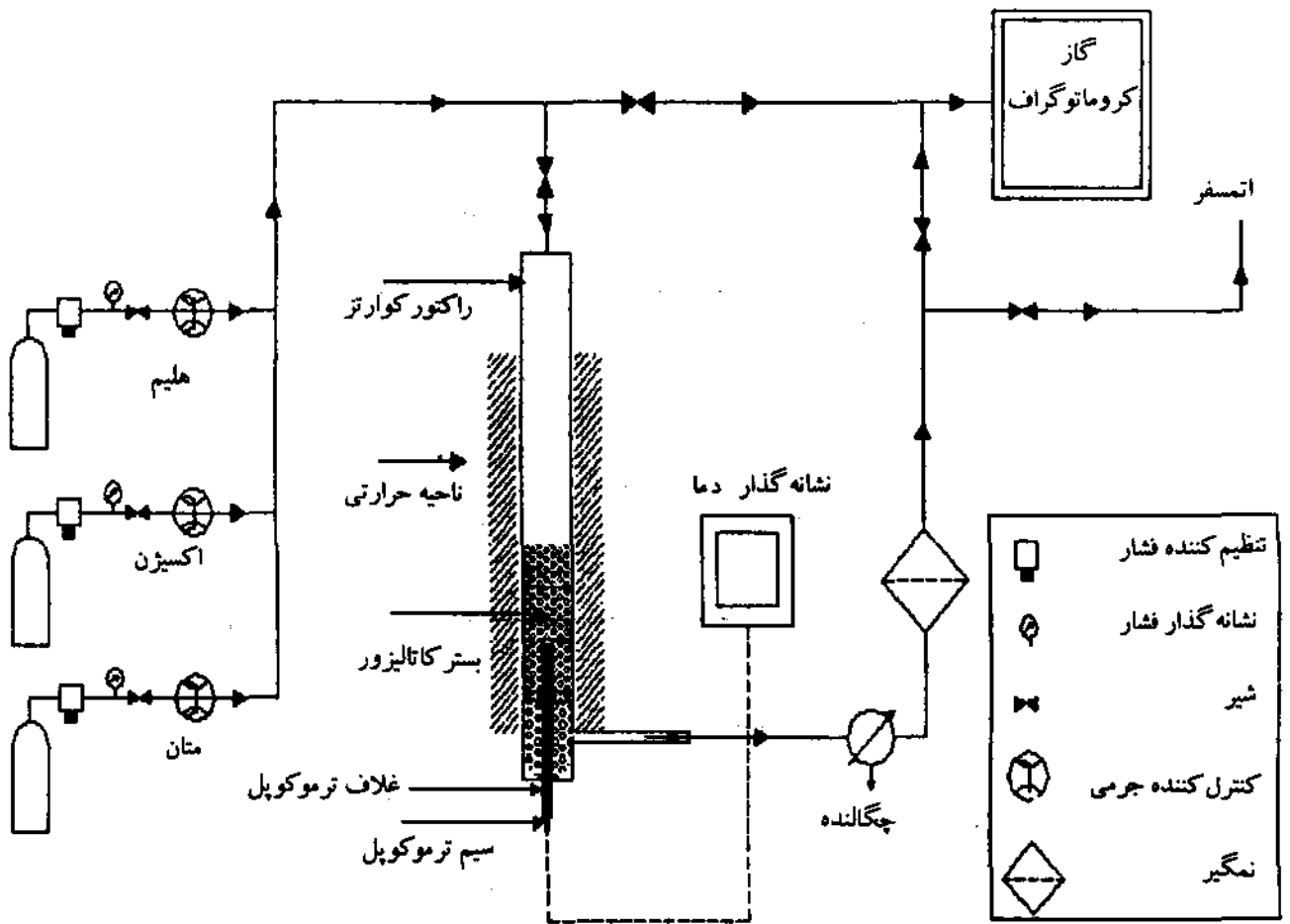
شکل ۴ - نمودار اشتعال پذیری مخلوط گازهای اتیلن، اکسیژن و گاز خنثی در واکنش تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید

قرار دارد. برای نشان دادن دمای بستر کاتالیزور، یک غلاف ترموکوپل (thermowell) در داخل راکتور تعبیه شده است که درون آن سیم ترموکوپل قرار دارد و دمای بستر به وسیله یک نشانه گذار دمایی (temperature indicator) مشخص می‌شود. در آزمایشهای انجام شده سرعت جریان خوراک و ورودی به راکتور به وسیله یک کنترل کننده جرمی جریان (mass flow controller) اندازه گیری و کنترل شد. دستگاه کروماتوگراف گازی نوع شیمادزو مدل (Shimadzu 6A) برای تجزیه کمی و کیفی خوراک و محصول به کار گرفته شد. به دلیل مناسب نبودن ستونهای مورد استفاده برای تجزیه آب، ابتدا با به کارگیری یک چگالنده، بخار آب از جریان گاز خروجی حذف شد. برای تجزیه گازهای خروجی، از دو ستون پلیمر فشرده پروپک (Propak QS) با دانه بندی ۸۰-۱۰۰ مش (mesh) و طول سه متر جهت تجزیه گازهای CO، C_۲H_۴، C_۲H_۶ و یک ستون غربال مولکولی (Molecular Sive 13X) با

زدوده استفاده شد و سپس طبق روش استاندارد آغشته سازی روی پایه آلومینا قرار گرفت. آلومینای مصرفی سطحی کمتر از ۲ متر مربع داشت و نیز از پیش برنده‌هایی نظیر فلزات قلبایی سدیم و لیتیم و قلبایی خاکی نظیر استرانسیم استفاده شد.

سیستم آزمون راکتوری اکسایش متان

آزمایشهای مربوط در دو سیستم جداگانه برای آزمونهای راکتوری جفت شدن اکسایشی متان و تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید انجام گرفت (شکل ۵). سیستم آزمون راکتوری جفت شدن اکسایشی متان را نشان می‌دهد که شامل راکتور و وسائل جنبی آن است. راکتور دارای بستر ثابت و از جنس کوارتز با قطر داخلی ۹ میلیمتر و طول ۱۲ سانتیمتر است. این سیستم از دو قسمت پیش گرمکن (preheater) با طول ۸ سانتیمتر و بستر کاتالیزور با طول ۴ سانتیمتر تشکیل می‌شود که داخل یک کوره الکتریکی لوله ای



شکل ۵- طرح سیستم آزمون راکتوری فرآیند جفت شدن اکسایشی متان به اتیلن

نتایج و بحث

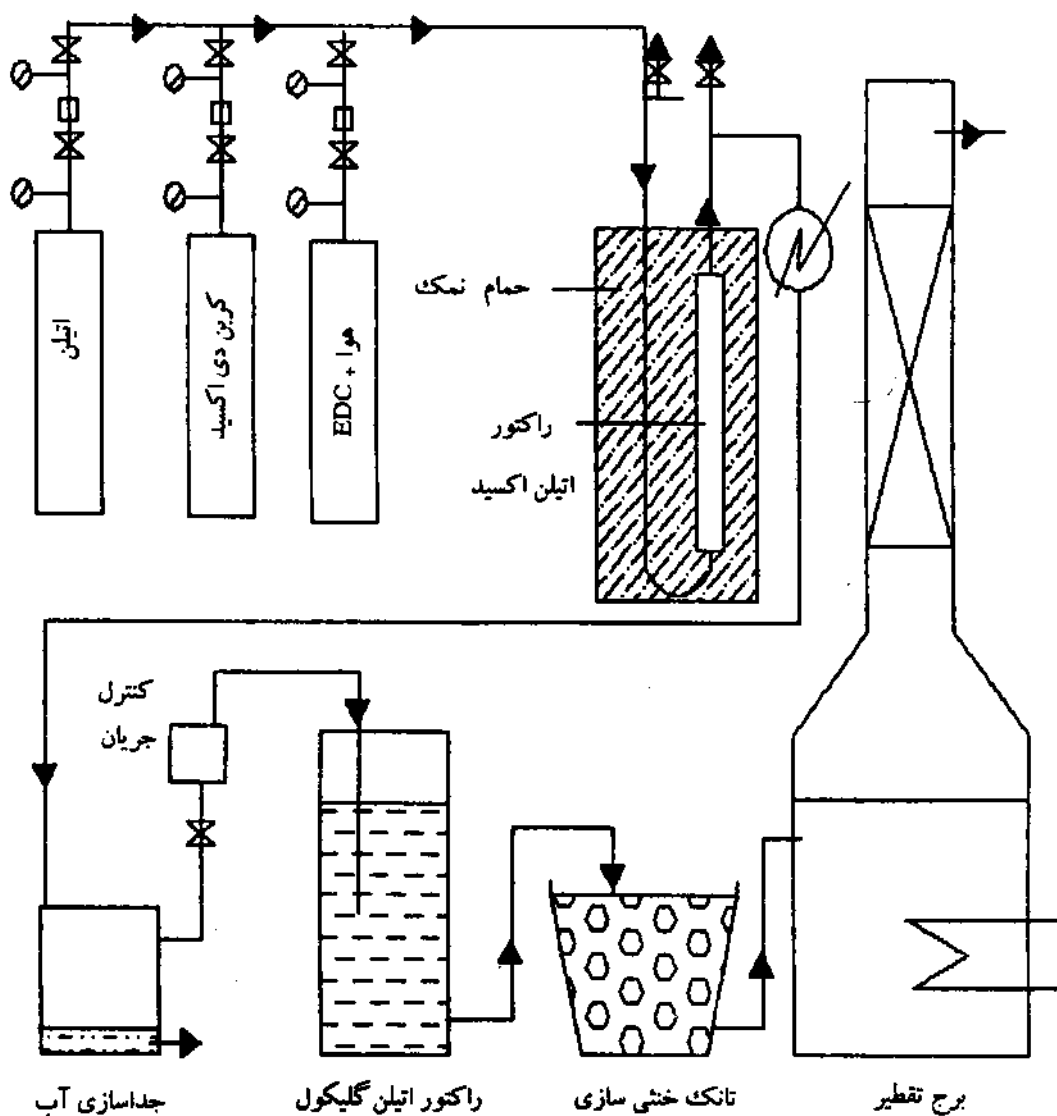
جفت شدن اکسایشی متان به اتیلن

کاتالیزورهایی از منگنز و درصد متفاوت از سدیم پیرو فسفات تهیه گردید. پایه کاتالیزور از سیلیکا - الومینا است که بر روی آن منگنز و سدیم نشانده شده است. نشانند این فلزات بر روی پایه کاتالیزور در دو مرحله انجام شد. کاتالیزورها با مقادیر درصد های ۵ و ۱۰ و ۱۵ درصد از منگنز و ۳ و ۵ و ۱۰ درصد از سدیم ساخته شد. با افزودن مقدار منگنز تا ۱۵ درصد و سدیم تا ۵ درصد میزان تبدیل متان و گزینش پذیری اتیلن و هیدروکربنهای C_4 افزایش یافته و بعد از آن کاهش می یابد. بالاترین میزان بهره هیدروکربنهای C_4 ۱۴/۳ درصد با استفاده از کاتالیزور ۱۰۴ - MTE (Methane to Ethylene) با میزان منگنز ۱۵ و سدیم ۵ درصد است (جدول ۱). با توجه به جدول مشاهده می شود که با افزایش فلز قلبایی سدیم در کاتالیزور ۱۰۴ - MTE تا میزان ۵ درصد بهره هیدروکربنهای C_4 افزایش می یابد ولی بالاتر از این میزان بهره خوبی از هیدروکربنهای

دانه بندی ۱۲۰-۱۰۰ مش و طول ۲ متر برای تجزیه H_2 ، CH_4 ، O_2 ، CO_2 استفاده گردید.

سیستم آزمون تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید

شکل ۶ سیستم آزمون راکتوری تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید را نشان می دهد. خوراک شامل هوا، اتیلن دی کلرید، کربن دیو کسید و اتیلن است و نسبت خوراک به وسیله شیوه های دقیق کنترل می شود. بعد از تنظیم، خوراک وارد راکتور شده و بعد از عبور از کاتالیزور آب همراه آن گرفته می شود. محصولات گازی بعد از کنترل جریان به محلول یک درصد سولفوریک اسید هدایت می شوند. بعد از واکنش و تولید اتیلن گلیکول، اتیلن گلیکول به محلول خشی سازی منتقل و خشی می شود. سپس، در برج تقطیر (distillation tower) مونو اتیلن گلیکول جدا می گردد. گازهای خوراک و محصول، همان طور که در شکل آمده است به صورت پیوسته به وسیله روش کروماتوگرافی گازی اندازه گیری می شوند. سیستم تجزیه مشابه سیستم جفت شدن اکسایشی متان است.



شکل ۶ - طرح سیستم آزمون راکتوری تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید

جدول ۱ - مشخصات کاتالیزورهای منگنز و میزان تبدیل متان، گزینش پذیری و بهره هیدروکربنهای C_۲

شماره کاتالیزور	منگنز (%)	سدیم پیروفسفات (%)	میزان تبدیل متان (%)	گزینش پذیری (%)		بهره (%)	
				اتیلن	اتیلن + اتان (C _۲)	اتیلن	اتیلن + اتان (C _۲)
MTE - ۱.۱	۵	۳	۲۵	۶/۲	۱۱/۲	۱/۵۵	۲/۷۵
MTE - ۱.۲	۱۰	۳	۳۰/۲	۱۰/۸	۱۳/۴	۳/۲۶	۴/۰۵
MTE - ۱.۳	۱۰	۵	۴۱	۱۴/۲	۲۲/۴	۵/۸۲	۹/۵۹
MTE - ۱.۴	۱۵	۵	۴۳/۷	۲۵/۸	۳۲/۸	۱۱/۲۷	۱۴/۳
MTE - ۱.۵	۱۵	۱۰	۴۱/۹	۱۸/۶	۲۱/۳	۷/۷۹	۸/۹

نتیجه گیری

نتایج به دست آمده در این پژوهش نشان می‌دهد که تبدیل متان به اتیلن و اتیلن به اتیلن اکسید با تهیه کاتالیزورهای موثر و ایجاد شرایط مناسب امکان پذیر است و بهترین کاتالیزور برای تبدیل متان به اتیلن منگنز همراه با ارتقاء دهنده سدیم بر روی پایه سیلیکا، آلومینا است و برای تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید نقره بر پایه آلومینا است. طرح تولید اتیلن اکسید مراحل آزمایشگاهی خود را طی کرده و در مرحله نیمه صنعتی است.

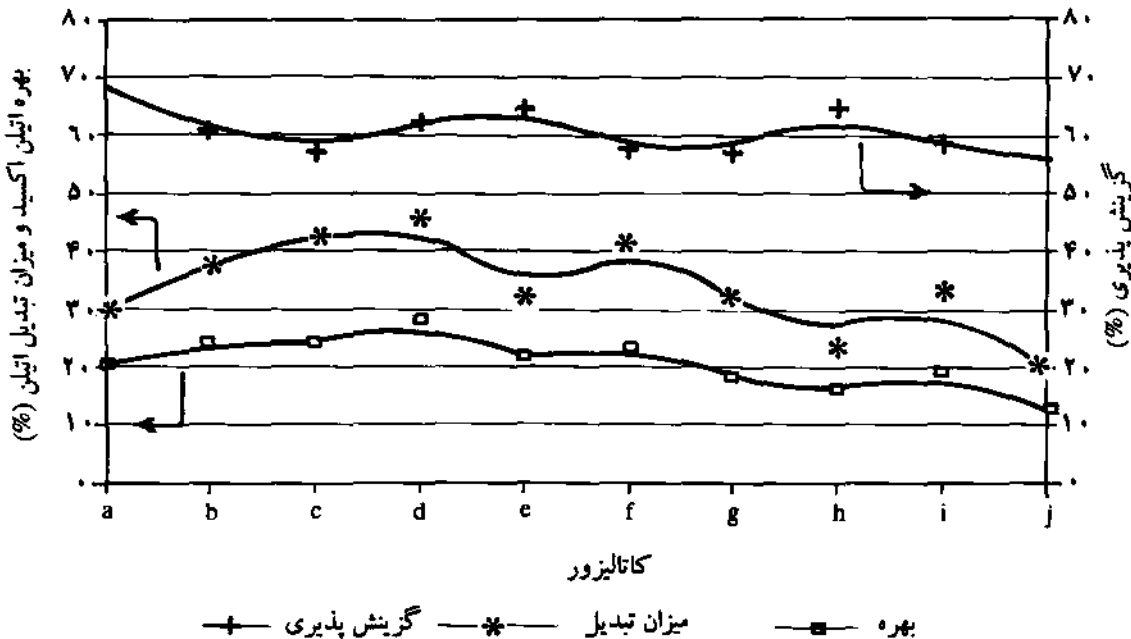
مراجع

- 1 CANMENT'S Annual Report, (1991).
- 2 Anderson, R.D., *J. Ind. Eng. Chem.* **91**, 465 (1949).
- 3 Keller, G.E., and Bhasin, M.M., *J. Catal.* **73**, 9 (1982).
- 4 Chang, C.D., *J. of Catal.* **98**, 289 (1989).
- 5 Driscoll, D.J., *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 58 (1985).
- 6 Otsuka, K. and Jinno, K., *Inorg. Chim. Acta*, **121**, 237 (1986).
- 7 Ito, T., Wang, J.-X., Lin, C.-H., and Lunsford, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062 (1985).
- 8 Yand, T.A., and Lunsford, J.H., *J. Catal.*, **63**, 505 (1980).

Cp بدست نمی‌آید. همچنین میزان گزینش پذیری در کاتالیزور ۱۰۴ - MFI از بقیه کاتالیزورهای ساخته شده بهتر است. اشاره می‌شود که تمام کاتالیزورهای یاد شده در 750°C در جریان اکسیژن برای مدت ۲ ساعت قبل از اندازه گیری فعالیت قرار داشته اند. نتایج به دست آمده در جدول ۱ در شرایط آزمایش استاندارد به دست آمده‌اند و تمام تجزیه‌ها بعد از ۵ ساعت کارکرد کاتالیزور در راکتور انجام شده‌اند.

تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید

در تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید گزینش پذیری اتیلن اکسید، میزان تبدیل و بهره اتیلن اکسید نسبت به کاتالیزورهای مختلف از a تا l اندازه گیری شد (شکل ۷). همان طور که مشاهده می‌شود گزینش پذیری کاتالیزورها روند خاصی ندارد. با افزایش مقدار نقره در این کاتالیزورها میزان گزینش پذیری تغییر پیدا می‌کند و حدود ۶۰ درصد تقریباً ثابت باقی می‌ماند. میزان تبدیل اتیلن در کاتالیزورهای a تا l کاهش پیدا می‌کند. کاتالیزورهای a تا l در مقدار نقره با یکدیگر اختلاف دارند. البته میزان تبدیل اتیلن در کاتالیزور d از بقیه کاتالیزورها بیشتر است، چون بهره حاصل ضرب میزان تبدیل اتیلن و گزینش پذیری اتیلن اکسید است. از این رو، با توجه به شکل ۷ می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیزور d دارای بیشترین بهره است.



شکل ۷- میزان تبدیل اتیلن، گزینش پذیری و بهره اتیلن اکسید نسبت به کاتالیزورهای مختلف