

# طراحی و ساخت دستگاه گرانول ساز برای تولید سیلیکاژل کروی مورد استفاده در صنایع نفت

ابراهیم بختیاری دوست\*<sup>+</sup>، قیس رخشان، علی اصغر احتشامی

تهران، جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، گروه پژوهشی شیمی معدنی، صندوق پستی ۶۱۶-۱۳۴۴۵

**چکیده:** حذف رطوبت با استفاده از سیلیکاژل در صنایع، به ویژه صنایع نفت و گاز از اهمیت بسزایی برخوردار است. سیلیکاژل به دو صورت با شکل هندسی نامنظم و شکل هندسی منظم به ویژه کروی قابل تولید است. در ستون‌های بزرگ جذب در پالایش نفت و گاز به منظور کاهش افت فشار فاز متحرک، افزایش سطح تماس سیلیکاژل با آن و به حداقل رسیدن گرد و غبار ناشی از سایش دانه‌های سیلیکاژل پر شده، بایستی از نوع کروی استفاده شود. از مهم‌ترین روش‌های ساخت سیلیکاژل کروی می‌توان به روش قالب‌گیری و قطره - روغن اشاره کرد. در این پژوهش پس از طی مراحل مطالعاتی و آزمایشگاهی، روش قطره - روغن انتخاب شد. در این روش با استفاده از خاصیت عدم امتزاج پذیری سیلیکاسل (تهیه شده از واکنش سدیم سیلیکات و سولفوریک اسید و دیگر مواد افزودنی) با سیال‌هایی مانند حلال‌ها و روغن‌های آلی، قطره‌های سیلیکاسل با pH برابر ۴ به صورت هیدروژل کروی درآمده و پس از طی مراحل شستشو و پخت به سیلیکاژل کروی تبدیل می‌شوند. به همین منظور دستگاه نیمه صنعتی تولید سیلیکاژل کروی بر مبنای روش قطره - روغن و به روش پیوسته، طراحی و ساخته شد و بر اساس آن سیلیکاژل کروی با مشخصات فنی منطبق بر مشخصات فنی کالای وارداتی (Red Sorbead) مورد مصرف در صنایع پالایش نفت تهیه شد. در این راستا عامل‌های مؤثر مانند pH سیلیکاسل، دمای روغن (۶۵ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد)، چگالی روغن (۴۶ تا ۶۷ cSt) و شرایط شستشو (محیط با pH بین ۲ تا ۳) مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

**واژه‌های کلیدی:** سیلیکاژل کروی، قطره - روغن، سیلیکاسل، جاذب، گرانول‌ساز.

**KEY WORDS:** Spherical silica gel, Oil drop, Silica sol, Adsorbent, Granulator.

## مقدمه

شرایط محیطی تشکیل هیدروژل و مراحل شستشو و پخت آن است. لذا بسته به نوع کاربرد مورد نظر می‌توان شرایط ساخت و شرایط محیطی را تنظیم کرد [۱-۳].

به‌طور کلی برای شکل‌دهی، روش‌های متفاوتی بر اساس ماهیت مواد اولیه وجود دارد که می‌توان به روش‌های قرص‌سازی، اکستروژن‌کردن، گرانول‌سازی درازهای<sup>(۲)</sup>، انعقاد قطره‌ای،

روش معمول در تهیه سیلیکاژل، واکنش سدیم سیلیکات با یک اسید معدنی است که در مرحله اول سیلیکاسل تهیه و سپس به هیدروژل و در نهایت به سیلیکاژل تبدیل می‌شود. سیلیکاژل تولید شده با داشتن عامل‌های شیمیایی سیلانول<sup>(۱)</sup> توانایی جذب ترکیب‌های قطبی به ویژه آب را دارا است. این پدیده متأثر از عامل‌هایی مانند دما، pH، غلظت مواد اولیه در تهیه هیدروسول و

\*E-mail: bakhtiary@jdsharif.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

(۱) SiOH

(۲) Pan granulation

جدول ۱- فرایندهای شکل دهی براساس حالت فیزیکی یا شیمیایی مواد اولیه.

فرایند	مواد اولیه
قرص سازی، اکستروژن کردن، گرانول سازی	پودری شکل
اکستروژن کردن	خمیری شکل (هیدروژل)
قطره - روغن، قالب گیری	هیدروسول
خشک کن پاشنده	محلول

۲- بهبود خواص فیزیکی مکانیکی حاصله مانند استحکام و اندازه خلل و فرج‌ها که با رعایت  $pH$  محلول‌های شستشو امکان پذیر است.

نکته مهم دیگر به مرحله گرما دهی و پخت نهایی اختصاص دارد که سرعت گرما دهی و سیکل گرمای اعمال شده روی خواص شیمی فیزیکی فرآورده‌ی نهایی سیلیکاژل تأثیر بسزایی دارد. همچنین ویژگی‌های شیمی فیزیکی فرآورده‌ی سیلیکاژل متأثر از عامل‌های بسیاری است که در طی فرایند ساخت لازم است رعایت شود، از جمله این عامل‌ها زمان انعقاد ژل و  $pH$  مخلوط واکنش در زمان تشکیل ژل می‌باشد.

شکل ۱ اثر  $pH$  مخلوط واکنش در هنگام انعقاد ژل بر زمان ژل شدن هیدروسول، سطح ویژه<sup>(۳)</sup> و حجم حفره‌های<sup>(۴)</sup> فرآورده سیلیکاژل را در کنار هم نشان می‌دهد [۸].

در  $pH$  های پایین، زمان لازم برای انعقاد ژل بالا است به طوری که در  $pH=2/5$  حداکثر زمان انعقاد ژل مشاهده می‌شود (شکل ۱، منحنی شماره ۱) در مقابل در محدوده  $pH$  ۴ تا ۸ سیلیکاسل از پایداری مناسبی برخوردار نمی‌باشد و در  $pH$  بالاتر از ۸ نیز با تغییر روش ساخت (افزایش اسید به سدیم سیلیکات به جای افزایش سدیم سیلیکات به اسید) دوباره زمان انعقاد ژل افزایش می‌یابد.

همچنین سطح ویژه سیلیکاژل‌های حاصل در  $pH$  ۱ تا ۴ به نسبت بالا و در حدود ۸۰۰ متر مربع بر گرم است (شکل ۱، منحنی شماره ۲) در صورتی که در  $pH$  ۴ تا ۸ سطح ویژه سیلیکاژل حاصل به ۲۰۰ متر مربع بر گرم کاهش می‌یابد.

تغییرهای به نسبت تند سطح ویژه با  $pH$  همراه با تغییرهای جدی در نتیجه‌هاست و این نشان می‌دهد که چگونه تغییرهای هر چند کوچک در شرایط پلیمریزه شدن سیلیکاسل (سیلیسیک اسید)

خشک کن پاشنده<sup>(۱)</sup> و... اشاره کرد. در جدول ۱ روش‌های متفاوت شکل دهی به صورت خلاصه نشان داده شده است [۴].

روش‌های قالب‌گیری و انعقاد قطره‌ای به‌عنوان مهم‌ترین و متداول‌ترین روش‌ها در تهیه هیدروژل کروی مطرح هستند [۵-۷]. در روش قالب‌گیری، ابتدا سیلیکاسل با  $pH$  مناسب به داخل قالب‌های نیم‌کره‌ای شکل هدایت می‌شود و سپس با اعمال دمای مناسب در درون قالب‌ها، هیدروسول به هیدروژل تبدیل شده و با جدا شدن دو نیمه قالب هیدروژل کروی شکل به دست می‌آید.

در روش انعقاد قطره‌ای، با استفاده از خاصیت عدم امتزاج پذیری هیدروسول (سیلیکاسل مایه) با سیال‌هایی مانند روغن‌ها یا حلال‌های آلی، ابتدا سیلیکاسل تهیه و به وسیله تکنیک‌هایی (نازل، صفحه‌شیار دار،...) به شکل قطره‌هایی با ابعاد مورد نظر وارد مایع غیر قابل امتزاج با آن می‌شوند و با تنظیم دمای روغن، هیدروسول با  $pH$  مشخص به هیدروژل تبدیل شده و پدیده شکل گرفتن اتفاق می‌افتد.

کشش سطحی و نیروهای جانبی اعمال شده روی قطره‌های در حین عبور در داخل سیال آلی، منجر به تشکیل پایدارترین شکل هندسی (کروی شکل) می‌شود [۵]. در این فرایند دمای سیال آلی، ناروانی آن، مدت زمان تماس قطره هیدروسول با آن، سرعت تبدیل هیدروسول به هیدروژل، ترکیب، غلظت و  $pH$  هیدروسول از عامل‌هایی هستند که در تعیین مشخصات نهایی سیلیکاژل گرانول حاصل مؤثر می‌باشند. این روش در اصطلاح به روش قطره - روغن<sup>(۲)</sup> معروف است و دستگاه‌هایی که با این روش کار می‌کنند به دو دسته تقسیم می‌شوند. در یک دسته، از سیال آلی با چگالی بالاتر از چگالی هیدروسول استفاده می‌شود که در آنها قطره سل از پایین ستون حاوی سیال وارد می‌شود و به آرامی به بالا حرکت می‌کند و در طول حرکت به شکل کروی درآمده و به هیدروژل تبدیل می‌شود. در دسته دیگر، از سیال با چگالی پایین‌تر از چگالی هیدروسول استفاده می‌شود و در آن قطره‌های سل از بالا وارد ستون حاوی سیال می‌شود و به آرامی سقوط می‌کند و به شکل هیدروژل کروی درآمده و از انتهای ستون خارج می‌شوند [۶]. هیدروژل‌های کروی به دست آمده با دو هدف اصلی به شرح

زیر مورد شستشو قرار می‌گیرند:

۱- جداسازی نمک‌های جانبی تشکیل شده (سدیم سولفات)

از ساختار هیدروژل.

(۱) Spray drier

(۲) Oil drop

(۳) Specific surface area

(۴) Pore volume

- ۱- روش استفاده از سدیم سیلیکات و نمک آمونیم [۹].
- ۲- روش استفاده از آلومینیم سولفات و آمونیم هیدروکسید در مجاورت سدیم سیلیکات و اسید معدنی [۱۰].
- ۳- روش استفاده از سدیم سیلیکات و اسیدهای معدنی [۱۱-۱۵].
- ۴- روش کربناسیون سدیم سیلیکات [۱۶-۱۸].
- ۵- روش استفاده از تبادل گره‌های یونی [۱۹-۲۱].

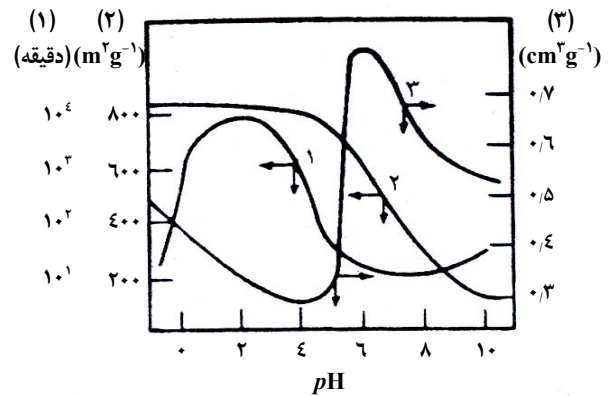
### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و تجهیزات

- سولفوریک اسید ۹۸ درصد صنعتی (داخلی).
- سدیم سیلیکات ۴۳ درصد با نسبت  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3:1$  (داخلی).
- استیک اسید ۱۰۰ درصد (Merck).
- هیدروکلریدریک اسید ۳۵ درصد صنعتی (داخلی).
- سدیم هیدروکسید صنعتی (داخلی).
- سدیم استات سه آبه (Merck).
- روغن بهران ۲۵۰ (داخلی).
- پارافین صنعتی (داخلی).
- روغن فلکسون (شرکت اسو).
- محلول‌های بافر استاندارد  $\text{pH}=4$  و  $\text{pH}=7$  (داخلی).
- محلول اشباع باریم کلراید (باریم کلراید Merck).
- حلال نفتی گازوئیل (نفت گاز) (داخلی).
- دستگاه  $\text{pH}$  متر ۱۴-۱۰-۱ CONSORT (ساخت بلژیک).
- آون الکتریکی ۱۶۰۰W ELEKTRO HELIOS (ساخت سوئد).
- همزن مغناطیسی IKAMAG RET (ساخت آلمان).
- رطوبت سنج JENWAY مدل ۵۰۷۰ (ساخت انگلستان).
- محیط با رطوبت نسبی ۶۰ درصد در دسیکاتور آزمایشگاهی (داخلی).
- آون نیمه صنعتی تاوا (داخلی).

#### دستگاه گرانول ساز

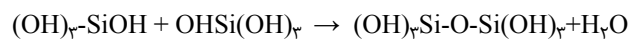
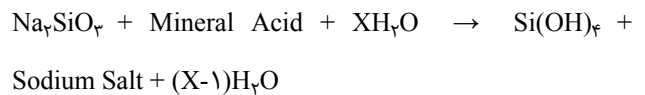
- یک دستگاه تولید نیمه صنعتی هیدروژل کروی مشتمل بر ۴ زیر مجموعه برای تهیه نمونه‌های هیدروژل ساخته شد:



۱- زمان انعقاد ژل ۲- سطح ویژه ۳- حجم حفره‌ها

شکل ۱- اثر  $\text{pH}$  مخلوط واکنش سدیم سیلیکات و اسید [۸].

می‌تواند روی ویژگی‌های شیمی فیزیکی فرآورده‌ی نهایی سیلیکاژل تولید شده مؤثر باشد. حجم حفره‌ها در سیلیکاژل حاصل نیز رابطه‌ی پیچیده‌ای را با  $\text{pH}$  مخلوط واکنش نسبت به آنچه که در رابطه با زمان انعقاد ژل و سطح ویژه دیده شده از خود نشان می‌دهد (شکل ۱، منحنی شماره ۳). همچنین ویژگی‌های کلی سیلیکاژل تحت تأثیر پلیمریزه شدن واحدهای سیلیکا می‌باشد که واکنش‌هایی که در روش معمول تولید سیلیکاژل صورت می‌پذیرند در معادله‌های زیر نشان داده شده است:



اتصالات سه بعدی این ذره‌های ریز با پلیمریزه شدن تراکمی که در طی مراحل شستشو و خشک شدن نیز ادامه می‌یابد منجر به تشکیل ساختار متخلخل با اندازه حفره‌ها و سطح ویژه پیش‌بینی شده می‌شود.

برای تهیه سیلیکاژل، روش‌های متفاوتی بیان شده است که در اصل در ساخت آن، یک محلول سیلیکاتی با استفاده از یک اسید یا نمک یک اسید و یا گازهایی که در آب تولید اسید می‌کنند به هیدروسل تبدیل می‌شود.

استفاده از ترکیب‌های خالص سیلیکون مانند اتیل سیلیکات، سیلیکون تتراکلراید و دیگر ترکیب‌های سیلیسیک استری در ساخت سیلیکاژل، علی‌رغم این‌که خلوص و چگالی بالا را در فرآورده باعث می‌شوند، اما روش‌های بسیار گران قیمت هستند. در ادامه به روش‌های معمول در ساخت سیلیکاژل اشاره می‌شود:

### زیر مجموعه ستون روغن

شامل استوانه‌ای فلزی به قطر ۳۵ و طول ۲۵۰ سانتی‌متر که به‌وسیله‌ی المنت‌های حرارتی و ایزولاسیون اطراف آن دمای روغن موجود در آن کنترل می‌شود و در اثر گردش روغن، دانه‌های هیدروژل کروی به قیف جداکننده هدایت و روغن اضافی پس از جدا شدن از دانه‌ها، دوباره به سیستم گردش روغن بر می‌گردد.

### زیر مجموعه راکتور

شامل یک راکتور پیوسته<sup>(۱)</sup> به ظرفیت ۸۰۰ میلی لیتر و همزن با دور قابل کنترل، آب نما به منظور کنترل سطح مواد ترکیبی در راکتور و سیستم قطره‌ساز است. سطح مواد به‌وسیله‌ی حسگرهای الکتریکی<sup>(۲)</sup> تشخیص داده می‌شود و به منظور ثابت نگه‌داشتن آن، به‌وسیله‌ی برنامه کامپیوتری زیر مجموعه اتوماسیون فرمان‌های کاهش و افزایش سرعت جریان به‌وسیله‌ی پمپ‌ها صادر می‌شود. سیستم قطره ساز نیز به گونه‌ای طراحی شده است که جریان پیوسته خروجی از راکتور را به قطره‌ها تبدیل می‌کند، به طوری که با کنترل سرعت توزیع کننده هیدروسل می‌توان اندازه‌ی قطره‌ها را به میزان مورد نظر تنظیم کرد.

### زیر مجموعه خوراک

شامل مخزن‌های مواد اولیه از جنس فلزی مقاوم در برابر اسید، پمپ‌های تغذیه و لوله و اتصالات انتقال مواد از جنس پلی‌اتیلن و پولیکا، راکتور فلزی مقاوم در برابر اسید به گنجایش ۸۰ لیتر به منظور آماده سازی مواد اولیه مصرفی در راکتور پیوسته (۸۰۰ میلی لیتری) و مخزن آب شستشوی راکتور است. پمپ‌های ذکر شده مجهز به واحد ریز پردازنده<sup>(۳)</sup> بوده و سرعت جریان را با دقت و در محدوده یک تا ۲۰۰۰ میلی لیتر در دقیقه کنترل می‌کند.

### زیر مجموعه اتوماسیون

شامل یک پانل کنترل و یک دستگاه اپراتوری (ومهندسی) است. این سیستم بر پایه PLC مدل Simatic SV شرکت زیمنس طراحی شده و در کلیه مراحل طراحی و ساخت آن، امکان گسترش سیستم برای توسعه‌های آتی در نظر گرفته شده است. اهم تسهیلات ایجاد شده به‌وسیله‌ی سیستم کنترل و نمایش عبارت‌اند از:

- کنترل اتوماتیک سطح سیال داخل راکتور به‌وسیله‌ی چهار حسگر تعبیه شده روی راکتور و نیز کنترل سرعت پمپ کردن مواد اولیه.

- تثبیت کردن نسبت حجمی اسید به سیلیکات در ورودی راکتور پیوسته.

- نمایش لحظه‌ای کلیه پارامترهای تنظیمی و اندازه‌گیری شده روی صفحه‌ی نمایش.

- آرشیو اطلاعات مهم فرایند به مدت یک ماه و امکان نمایش اطلاعات مزبور به صورت نمودار یا جدول.

- اعلام هشدار نسبت به خطاها یا اشکال‌های مهم سیستم به دو صورت تصویری و صوتی.

- آرشیو کلیه خطاها و اشکال‌های ایجاد شده در سیستم به مدت سه ماه به همراه ثبت تاریخ و ساعت وقوع آنها.

شمای کلی از دستگاه گرانول ساز ساخته شده در شکل ۲ آمده است.

### آزمایش‌ها

ویژگی‌های فنی سیلیکاژل کروی مورد مصرف در صنایع پالایش نفت ایران با نام تجاری Red Sorbead به عنوان نمونه استاندارد انتخاب و ویژگی‌های شیمی فیزیکی آن تعیین شد. به‌وسیله‌ی دستگاه گرانول ساز ساخته شده نمونه‌های متفاوتی به منظور دست یابی به ویژگی‌های نمونه استاندارد تهیه شد. در این روش مطابق شکل ۳ نمونه‌های هیدروژل کروی و سیلیکاژل کروی تهیه شد.

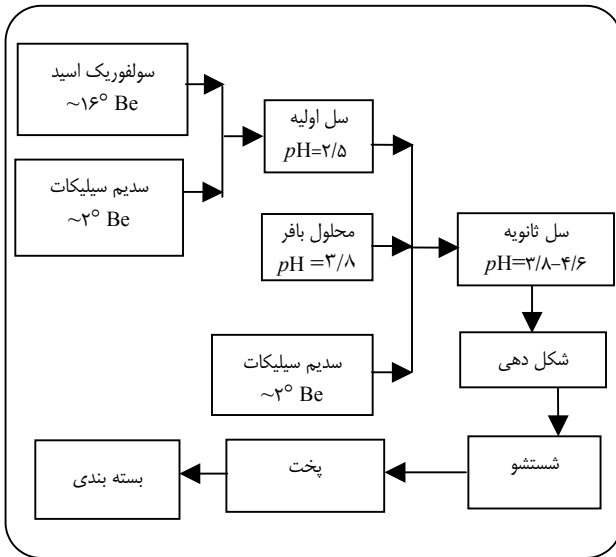
به منظور آماده سازی مواد اولیه، سولفوریک اسید ۹۸ درصد صنعتی رقیق شده و به‌وسیله‌ی بومه‌سنج، درجه بومه آن ۱۶ تعیین می‌شود. سدیم سیلیکات ۴۳ درصد صنعتی نیز رقیق شده و به مدت ۲۴ ساعت بدون حرکت باقی می‌ماند تا ذره‌های نامحلول ته نشین شوند و محلول صاف شده بومه درجه ۲۰ را نشان دهد. با ادامه رقیق سازی سدیم سیلیکات، محلول سدیم سیلیکات با درجه بومه ۲ آماده می‌شود.

در ادامه محلول بافر  $pH=3/8$  به‌وسیله‌ی استیک اسید و سدیم استات تهیه می‌شود. با آماده‌سازی مواد اولیه، ابتدا از واکنش سولفوریک اسید بومه ۱۶ و سدیم سیلیکات بومه ۲۰ سل اولیه در  $pH=2/5$  تهیه می‌شود. با مخلوط‌سازی سل اولیه، بافر و سدیم

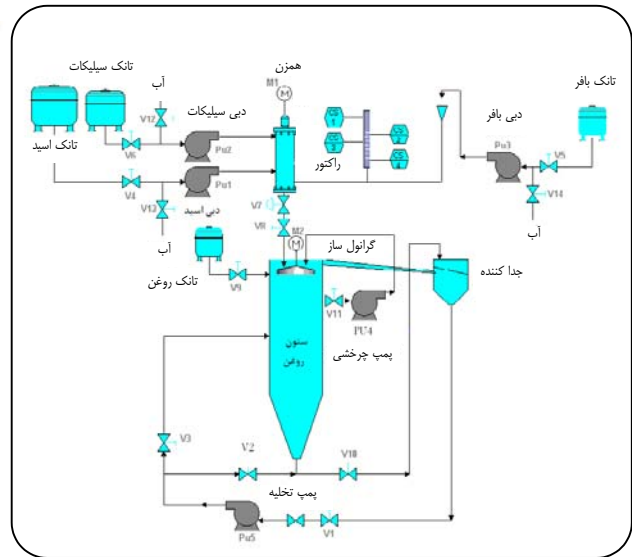
(۱) Continuous

(۲) Electrical sensors

(۳) Microprocessor



شکل ۳- فرایند تولید نیمه صنعتی سیلیکات گرانول کرومی.



شکل ۲- شمای کلی فرایند گرانول سازی در روشن منتخب.

### شکل دهی

سل ثانویه پس از تأیید  $pH$  با سرعت جریان  $30.8$  میلی لیتر در دقیقه از خروجی راکتور خارج شده و به زیر مجموعه قطره ساز دستگاه گرانول ساز هدایت می شود. در این بخش می توان قطر دانه های هیدروژل را با توجه به کاهش  $95$  درصدی حجم آنها در مرحله پخت تنظیم کرد. دمای روغن داخل ستون در محدوده  $65$  تا  $70$  درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته می شود. سل ثانویه پس از ورود به ستون به هیدروژل های کرومی شکل تبدیل شده و پس از عبور از ستون در کیفیت جداکننده از روغن جدا و جمع آوری می شوند.

در جدول ۳ اثر ناروانی روغن بر ویژگی های گرانول بررسی شده است (شستشوی حذف نمک و دمای پخت همانند جدول ۲ است).

### شستشوی هیدروژل کرومی

هیدروژل های کرومی جمع آوری شده ابتدا برای حذف عمده روغن به وسیله حلال نفتی مانند گازوئیل (نفت گاز) شستشوی اولیه شده و سپس به وسیله آب گرم شستشو می شود. مرحله بعدی شستشو به منظور حذف نمک سدیم سولفات از هیدروژل ها و همچنین دست یابی به ویژگی های خاص مورد نظر در سیلیکات گرانول نهایی صورت می پذیرد. در این مرحله عملیات شستشو با آب در  $pH$  های متفاوت تا حذف کامل نمک سدیم سولفات ادامه می یابد. برای اطمینان از حذف کامل یون سولفات، آزمایش کنترلی

سیلیکات بومه ۲ سل ثانویه تهیه می شود و در مرحله بعد از طریق سیستم قطره ساز وارد ستون روغن با دمای  $65$  تا  $70$  درجه سانتی گراد می شود و بدین وسیله هیدروژل کرومی شکل حاصل می شود.

### تهیه سل اولیه

مقدار  $12$  لیتر اسید (بومه  $16$ ) را در یک راکتور  $80$  لیتری ریخته و الکتروود مخصوص  $pH$  به منظور کنترل  $pH$  مخلوط واکنش در داخل راکتور قرار داده می شود. سپس درحالی که به وسیله همزن مکانیکی محلول اسیدی داخل راکتور به شدت بهم می خورد، محلول سدیم سیلیکات (بومه  $20$ ) با سرعت جریان یکنواخت و کاهشی تا رسیدن  $pH$  به  $2/5$  اضافه می شود. این واکنش گرمازا بوده لذا بایستی دمای مخلوط واکنش در  $25$  درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته شود.

### تهیه سل ثانویه

همان طور که در پیش نیز اشاره شد، این سل بر اثر مخلوط سازی سل اولیه، سدیم سیلیکات (بومه  $2$ ) و بافر ( $pH=3/8$ ) تهیه می شود. روش کار به این صورت است که هر سه ماده ذکر شده به ترتیب با سرعت جریان هایی در محدوده  $250$ ،  $50$  و  $8$  میلی لیتر در دقیقه وارد راکتور پیوسته ( $800$  میلی لیتری) می شوند و درحالی که همزن با سرعت  $500$  دور در دقیقه بهم می خورد،  $pH$  سل ثانویه در محل خروجی راکتور تعیین می شود که در جدول ۲ اثر  $pH$  واکنش بر خواص نهایی محصول بررسی شده است (روغن ستون از نوع بهران  $250$ ).

جدول ۲- بررسی اثر pH واکنش بر ویژگی‌های سیلیکاژل گرانول در مقایسه با نمونه استاندارد (Red Sorbead).

ردیف	مواد اولیه	pH سل ثانویه	دمای روغن (°C)	شستشوی حذف نمک	دمای پخت (°C)	استحکام مکانیکی			جذب رطوبت در R.H = ۶۰ درصد (۲۵ °C)			چگالی
						۴	۳	۲	۴	۳	۲	
۱	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سلیکات (بومه ۲)	۳/۸	۶۵-۷۰	آب، آب+اسید، آب	۲۵-۱۴۵	+			+			
۲	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سلیکات (بومه ۲)	۳/۹	۶۵-۷۰	آب، آب+اسید، آب	۲۵-۱۴۵	+			+			
۳	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سلیکات (بومه ۲)	۴/۰	۶۵-۷۰	آب، آب+اسید، آب	۲۵-۱۴۵	+			+			
۴	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سلیکات (بومه ۲)	۴/۱	۶۵-۷۰	آب، آب+اسید، آب	۲۵-۱۴۵	+			+			
۵	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سلیکات (بومه ۲)	۴/۲	۶۵-۷۰	آب، آب+اسید، آب	۲۵-۱۴۵	+			+			+
۶	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سلیکات (بومه ۲)	۴/۳	۶۵-۷۰	آب، آب+اسید، آب	۲۵-۱۴۵	+			+			+
۷	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سلیکات (بومه ۲)	۴/۴	۶۵-۷۰	آب، آب+اسید، آب	۲۵-۱۴۵	+			+			+
۸	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سلیکات (بومه ۲)	۴/۵	۶۵-۷۰	آب، آب+اسید، آب	۲۵-۱۴۵	+			+			+
۹	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سلیکات (بومه ۲)	۴/۶	۶۵-۷۰	آب، آب+اسید، آب	۲۵-۱۴۵	+			+			+
۱۰	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سلیکات (بومه ۲)	۴/۷	۶۵-۷۰	آب، آب+اسید، آب	۲۵-۱۴۵	+			+			+

۲۵ تا ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. در پخت هیدروژل برای جلوگیری از تخریب و یا ایجاد ترک، لازم است برنامه‌های افزایش دمایی به صورت تدریجی و به نسبت کند صورت پذیرد. در این رابطه فرآورده‌ی هیدروژل کروی حاصل از مرحله شستشو به سینی فلزی منتقل و در محیطی با دمای ۲۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد، تا زمانی که شکل ظاهری هیدروژل‌ها از بی‌رنگ و شفاف به حالت مات تبدیل شوند نگهداری می‌شوند (حدود ۳۶ ساعت) سپس به داخل آون منتقل شده و دمای آن طی مدت ۱۵ دقیقه از ۲۵ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده می‌شود و به مدت ۱ ساعت در این

با افزودن محلول اشباع باریم کلرید در محیط اسیدی یا خنثی صورت می‌گیرد. در جدول ۴ شرایط و pH محیط‌های شستشو و تأثیر آنها بر ویژگی‌های سیلیکاژل کروی ساخته شده در مقایسه با نمونه استاندارد Red Sorbead نشان داده شده است. مراحل شستشو حذف نمک طی ۵ شبانه روز به صورت غوطه‌وری در آب با pH مشخص و ماندن به مدت ۲۴ ساعت انجام شد.

#### پخت هیدروژل و تبدیل آن به سیلیکاژل

عملیات پخت هیدروژل طی مدت ۴۸ ساعت با افزایش دما از

جدول ۳- بررسی اثر ناروانی روغن بر خواص سیلیکازل گرانول در مقایسه با نمونه استاندارد (Red Sorbead).

ردیف	مواد اولیه	pH سل ثانویه	دمای روغن (°C)	نوع روغن	استحکام مکانیکی			جذب رطوبت در ۶۰ درصد R.H (۲۵ °C)			شکل ظاهری
					چ.ب.	م.ب.	چ.ب.	چ.ب.	م.ب.	چ.ب.	
۱	سل اولیه (pH=۲/۵) سدیم سیلیکات (بومه ۲) بافر (۳/۸)	۴	۶۵-۷۰	پارافین مایع صنعتی با ناروانی ۹-۱۱ سانتی استوک	+			+			حدود ۷۰ درصد کروی و ۳۰ درصد عدسی شکل
۲	سل اولیه (pH=۲/۵) سدیم سیلیکات (بومه ۲) بافر (۳/۸)	۴	۶۵-۷۰	روغن فلکسون با ناروانی ۲۱-۲۷ سانتی استوک	+			+			حدود ۹۰ درصد کروی و ۱۰ درصد عدسی شکل
۳	سل اولیه (pH=۲/۵) سدیم سیلیکات (بومه ۲) بافر (۳/۸)	۴	۶۵-۷۰	روغن بهران ۲۵۰ با ناروانی ۴۷-۶۷ سانتی استوک	+			+			۱۰۰ درصد کروی شکل

جدول ۴- تأثیر شرایط شستشو در محیط‌های با pH متفاوت بر ویژگی‌های سیلیکازل گرانول در مقایسه با نمونه استاندارد (Red Sorbead).

ردیف	مواد اولیه	pH سل ثانویه	نوع و دمای روغن (°C)	ترکیب و pH محیط شستشو	دمای پخت (°C)	استحکام مکانیکی			جذب رطوبت در ۶۰ درصد R.H (۲۵ °C)			دانسیته
						چ.ب.	م.ب.	چ.ب.	چ.ب.	م.ب.	چ.ب.	
۱	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سیلیکات (بومه ۲)	۴	بهران ۲۵۰ ۶۵-۷۰	آب + HCl pH=۱/۵-۲	۲۵-۱۴۵	+			+			
۲	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سیلیکات (بومه ۲)	۴	بهران ۲۵۰ ۶۵-۷۰	آب + HCl pH=۲-۳	۲۵-۱۴۵	+			+			
۳	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سیلیکات (بومه ۲)	۴	بهران ۲۵۰ ۶۵-۷۰	آب + HCl pH=۳-۴	۲۵-۱۴۵	+			+			
۴	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سیلیکات (بومه ۲)	۴	بهران ۲۵۰ ۶۵-۷۰	آب pH=۵-۶	۲۵-۱۴۵	+			+			+
۵	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سیلیکات (بومه ۲)	۴	بهران ۲۵۰ ۶۵-۷۰	آب + NaOH pH=۷-۸	۲۵-۱۴۵	+			+			+
۶	سل اولیه (pH=۲/۵) بافر و سدیم سیلیکات (بومه ۲)	۴	بهران ۲۵۰ ۶۵-۷۰	آب + NaOH pH=۸-۱۰	۲۵-۱۴۵	+			+			+

جدول ۵- مقایسه نتیجه‌های آزمایش‌های شیمی فیزیکی نمونه‌های سیلیکاژل گرانول ساخته شده و استاندارد (Red Sorbead).

حجم متوسط حفره‌ها (nm)	سطح ویژه BET (m <sup>2</sup> /gr)	چگالی ظاهری (gr/cm <sup>3</sup> )	ظرفیت جذب (درصد وزنی)		استحکام مکانیکی (kgf)	XRD	XRF	نمونه
			R.H=درصد ۶۰	R.H=درصد ۱۰				
۲/۳۱	۶۹۵	۰/۷۰	۲۴/۴	۱	۱۹	آمورف	عمده: Si جزئی: Ba, Fe, Ca, V	استاندارد (Red Sorbead)
۳/۳۹	۶۹۲	۰/۷	۳۱/۵	۳	۲۵	آمورف	عمده: Si جزئی: Fe, Ca	ساخته شده (Silicagel)
۲/۸۷	۶۳۳	۰/۶۵	۳۶/۷	۳/۵	۲۰/۷	آمورف	عمده: Si جزئی: Fe, Ca	ساخته شده (SG-۱۱)
۲/۱۶	۶۳۹	۰/۶۵	۲۹	۵/۳	۱۷/۹	آمورف	عمده: Si جزئی: Fe, Ca, S	ساخته شده (SG-۱۴)
۲/۳۲	۷۱۲	۰/۸۵	۲۹/۷	۵/۴	۲۵/۴	آمورف	عمده: Si جزئی: Fe	ساخته شده (SG-۱۶)

نسبت به دیگر روش‌ها به دلیل سهولت عمل ترجیح دارد [۴-۷] و در این روش با توجه به این‌که دستگاه‌های استفاده کننده از سیال‌های با چگالی بالا، می‌بایستی از سیال‌های سنگین‌تر از هیدروسل که اغلب هالوژنه هستند استفاده کنند، لذا به دلیل سمیت بالای این‌گونه ترکیب‌ها، روش قطره - روغن با استفاده از سیال با چگالی پایین‌تر از هیدروسل انتخاب شد که شمای کلی آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

در تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سیلیکاژل گرانول، عامل‌های بسیاری دخالت دارند که از جمله این عامل‌ها می‌توان به pH سیلیکاسل اولیه و ثانویه، نوع روغن، شرایط شستشو به ویژه pH محیط شستشو و نحوه پخت اشاره کرد. با تغییر دادن هر یک از عامل‌های بالا ویژگی‌های فرآورده‌ی نهایی تغییر خواهد کرد.

به منظور تهیه سل اولیه مناسب و پایدار، مناسب‌ترین pH برای سل اولیه از دو جنبه، داشتن عمر مناسب و درجه فعالیت متوسط برابر ۲/۵ انتخاب شد [۸]. در این pH عمر سیلیکاسل در دمای محیط ۶ تا ۷ ساعت است که با اطمینان می‌توان از آن طی یک شیفت کاری استفاده کرد. همچنین در این pH میزان آمادگی زنجیره‌های هیدروسل برای ادامه پلیمریزه شدن و تبدیل شدن به ژل مناسب بوده و لذا در مرحله واکنش نهایی (واکنش با سدیم سیلیکات بومه ۲ و بافر) اشکال‌هایی از قبیل تغییرهای ناگهانی pH ایجاد نخواهد شد.

در تهیه هیدروسل اولیه کنترل دما و سرعت افزایش سدیم سیلیکات به سولفوریک اسید از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند،

دما ثابت نگه‌داشته می‌شود. دمای آن از ۴۰ درجه سانتی‌گراد به تدریج و طی ۲۰ دقیقه به ۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده می‌شود و در این دما برای یک ساعت ثابت نگه‌داشته می‌شود، سپس دمای آن از ۷۰ درجه سانتی‌گراد طی ۱۵ دقیقه به ۹۵ درجه سانتی‌گراد افزایش داده می‌شود و این دما برای مدت یک ساعت ثابت می‌ماند. دما از ۹۵ درجه سانتی‌گراد طی مدت زمان ۱۵ دقیقه به ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد و در این دما به مدت ۱/۵ ساعت توقف صورت می‌گیرد. در مرحله آخر دمای آن از ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به تدریج و طی ۲۰ دقیقه به ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد و در این دما برای مدت ۳ ساعت در داخل آن نگه‌داشته می‌شود. پس از اتمام آخرین مرحله دمایی، آن خاموش و تا دمای حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد سرد می‌شود سپس فرآورده‌های سیلیکاژل کروی از آن خارج و مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. به منظور ارزیابی اولیه نمونه‌های سیلیکاژل کروی، ابتدا چگالی، میزان جذب رطوبت در رطوبت نسبی ۶۰ درصد و استحکام مکانیکی در مقایسه با نمونه استاندارد (Red Sorbead) انجام و با انتخاب نمونه‌های ساخته شده مناسب آزمایش‌های تکمیلی از قبیل تعیین سطح، پروزیت، مقاومت مکانیکی و تجزیه شیمیایی انجام شده است. نتیجه‌های آزمایش‌های شیمی فیزیکی به دست آمده روی نمونه‌های ساخته شده و نمونه استاندارد در جدول ۵ نشان داده شده است.

## نتیجه‌ها و بحث

براساس مطالعات انجام شده، روش یا فرایند قطره - روغن



به هیدروژل تبدیل شود دمای ۶۵ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد مناسب تشخیص داده شد.

عملیات شستشوی هیدروژل‌های کروی به منظور حذف روغن، به‌وسیله‌ی گازوئیل (نفت گاز) به‌دلیل حلالیت خوب روغن در آن و ارزان بودن قیمت آن انجام شد. شستشوی مرحله بعد به منظور حذف نمک از حفره‌های هیدروژل‌ها و همچنین دست‌یابی به ویژگی‌های شیمی فیزیکی مورد نظر در فرآورده‌ی نهایی سیلیکاژل است که از اهمیت بسزایی برخوردار است و بایستی به آن توجهی خاص معطوف داشت، زیرا با تغییر شرایط شستشو می‌توان تا حد زیادی بر ویژگی‌های فرآورده تأثیر گذاشت. در این رابطه متغیرهایی مانند  $pH$  و دمای محلول شستشو و نیز مدت زمان شستشو متغیرهای مهمی هستند که باید مد نظر قرار گیرند. جدول ۴ اثر  $pH$  محلول شستشو بر خواص محصول نهایی در مقایسه با نمونه استاندارد را نشان می‌دهد، بر این اساس  $pH$  محلول‌های شستشو بین ۲ تا ۳ تعیین شد.

در رابطه با پخت و تهیه فرآورده‌ی نهایی، مهم‌ترین نکته‌ای که باید به آن توجه کرد این است که عملیات پخت به ویژه در مراحل اولیه آن نباید سریع صورت گیرد و باید شرایطی ایجاد شود که آب موجود در حفره‌های هیدروژل‌ها به نحوی تدریجی و آهسته خارج شود.

بررسی نتیجه آزمایش‌های شیمی فیزیکی نمونه استاندارد (Red Sorbead) و نمونه‌های ساخته شده در جدول ۵ برتری نمونه‌های ساخته شده را در بسیاری از پارامترها نسبت به نمونه استاندارد نشان می‌دهد، ضمن این‌که نمونه SG-۱۶ بهترین آنهاست.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله قدردانی خود را از مسئولین محترم جهاد دانشگاهی واحد صنعتی شریف به منظور فراهم آوردن امکانات تحقیق و از مدیریت محترم شرکت پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران به جهت حمایت مالی و همچنین از مدیریت محترم مرکز تحقیقات کاتالیست پژوهشگاه صنعت نفت به دلیل انجام آزمایش‌های شیمی فیزیکی نمونه‌ها ابراز می‌دارند.

تاریخ دریافت: ۱۴/۲/۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴/۱/۹

چنانچه سرعت افزایش سدیم سیلیکات به اسید زیاد باشد به دلیل گرمازا بودن واکنش، سبب افزایش دمای محیط واکنش شده و به نوبه خود باعث سرعت بخشیدن به واکنش پلیمریزه شدن سیلیسیک اسید می‌گردد و در نهایت سیلیکاسل با زنجیره‌های بزرگ به‌دست خواهد آمد. افزایش سدیم سیلیکات به اسید نباید به‌طور یکنواخت باشد بلکه باید با سرعت کاهنده صورت پذیرد و دمای راکتور نیز نباید از ۲۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یابد.

به منظور کنترل بهتر و دقیق‌تر افزایش  $pH$  سل ثانویه در حین تولید، لازم است از بافر استفاده شود. بافر با  $pH=3/8$  با توجه به محدوده  $pH$  سل ثانویه (۳/۸ تا ۴/۶) مناسب تشخیص داده شد.  $pH$  سل ثانویه لازم است به گونه‌ای باشد که اولاً طی مدت ۲۰ ثانیه در داخل ستون روغن به هیدروژل کروی تبدیل شود و درثانی ویژگی‌های شیمی فیزیکی منطبق بر نمونه استاندارد را در فرآورده‌ی نهایی حاصل کند. لذا از میان نتیجه‌های جدول ۲ برای سل ثانویه  $pH=4$  انتخاب شد.

یکی از عوامل مؤثر در تشکیل و استحکام دادن به گرانول‌های تهیه شده، افزایش مدت زمان عبور قطره هیدروسول و همچنین هیدروژل تازه تشکیل شده در درون روغن است که یکی از راه‌های برآورده ساختن این شرایط افزایش ناروانی روغن به‌کار رفته است. همان‌طور که در جدول ۳ نیز مشخص است سه نوع روغن با ناروانی‌های متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفتند که نتیجه‌های حاصل از انجام آزمایش‌های به‌عمل آمده روغن بهران ۲۵۰ را تأیید می‌کند.

دمای روغن نیز از عامل‌های مؤثر و تعیین کننده در تبدیل هیدروسول به هیدروژل است. هرچه دما بالاتر باشد سرعت این تبدیل بیشتر و فرآورده‌ی واکنش نامطلوب خواهد بود. دمای روغن بایستی پایین تر از نقطه جوش آب نمک (محلول سدیم سولفات در آب) موجود در حفره‌های هیدروژل تشکیل شده باشد، زیرا در غیر این‌صورت تبخیر آب، اثر مخرب بر ساختار هیدروژل تشکیل شده و یا در حال تشکیل می‌گذارد.

چنانچه دمای روغن پایین باشد، سبب عدم تشکیل هیدروژل در طی زمان عبور هیدروسول می‌شود و در انتهای ستون روغن همچنان به‌جای هیدروژل، هیدروسول خواهیم داشت که در سیستم گردش روغن در دستگاه گرانول ساز با تشکیل توده یکپارچه باعث مسدود شدن مسیر روغن و یا سبب تشکیل ذره‌های ریز ناخواسته هیدروژل می‌شود. لذا دمای روغن با توجه به  $pH$  سل ثانویه و این‌که بایستی در داخل ستون روغن طی مدت ۲۰ ثانیه

## مراجع

- [1] Guha, D. and Gupta, K., Preparation of Silica Gel, *J. Indian Chem. Soc.*, **50**(2), 86 (1973).
- [2] Iller, R.K., The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell University Press. Ithaca, New York (1955).
- [3] Lee, H. and Cummings, W.P., Process for the Preparation of Dried Silica, *Chem. Eng. Progr.*, **63**, 52 (1967).
- [4] Scott, R.P.W., "Silica Gel and Bonded Phase", John Wiley & Sons, pp. 2-13 (1993).
- [5] Shabaker, H.A., Gel Bead Forming Method and Apparatus, U.S. Patent 2, 616, 857 (1952).
- [6] Miliken, T.H. and Lebeis, E.H., Preparation of Bead Hydrogel and Apparatus therefor, U.S. Patent 2,533, 278 (1950).
- [7] Groth, W., et al., Silica Gel of Improved Properties and Process of Making Same, U.S. Patent 4, 148, 864 (1979).
- [8] Okkerse, C., de Beor, J.H. and Cyrot, M., La Texture de La Silice En Tant Que Resultat de SA Formation par Effet Catalytique, *J. Chim. Phys.*, **57**, 534 (1960).
- [9] Schwartz, A.B., Preparation of Siliceous Aerogel, U.S. Patent 3, 165, 379 (1965).
- [10] Lee, H. and Prospect, H., Manufacture of Spheroidal Silica-Alumina Particles, U.S. Patent 3, 437, 603 (1969).
- [11] Dube, S.J., et al., A Process for the Manufacture of Spherical/Bead Type Silica Gel, IN. Patent 163, 801 (1988).
- [12] Hurd, C.B., Theories of the Mechanism of the Setting of Silicic Acid Gels, *Chem. Rev.*, **22**, 403 (1938).
- [13] Ulrich, M., Finely Divided Silicic Acid, Ger. Patent 153, 107 (1981).
- [14] Chintapalli, R., Sodium Meta Silicate and Silica Gel, IN. Patent 130, 793 (1974).
- [15] Miyoshi Kasei, Y.K., Fine Spherical Silica Gel, JP. Patent 6, 054, 914 (1985).
- [16] Dalmatskaya, E.I. and Kochkin, G.M., Powdered Silica Gel, U.S.S.R. Patent 331, 031 (1972).
- [17] Panfilova, M.L. and Polovenko, N.M., Powdered Silica Gel, U.S.S.R. Patent 365, 325 (1973).
- [18] Ilyasov, A.I. and Poplyakov, E.P., Powdered Silica Gel, U.S.S.R. patent 304, 814 (1971).
- [19] Tipnis, U. and Godre, G.T., "Preparation of Potassium Silicate and Silica Gel by Ionexchange Techniques Proc.", Ion. Exch. Symp. 55-59, England (1978).
- [20] Lipkind, B. A., Drozhennikov, S.V., Production of Silicic acid Sol by Electrodialysis, Tr. Mosk. Khom-Tekhnol. Inst. Im. D.I. Mendeleev, **107**, 26-31 (1979).
- [21] Eckhard, A., Gunter, D., Silicagel Production with the Aid of Ionexchangers, Ger. Patent 93, 539 (1979).