



گسست پروپان در پلاسمای القایی لیزری با استفاده از لیزر نئودیم یاگ سوئیچ Q در حضور هدف‌های فلزی

مریم مالکی^۱، پرویز پروین^۱، علی ریحانی^۲، زویا قربانی^۱، سیده زهرا مرتضوی^۲ و علیرضا موسی‌خانی^۱

^۱دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران

^۲دانشکده فیزیک دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، ایران

چکیده - در این مطالعه، شکست گاز پروپان در حضور هدف‌های فلزی آهن، مس، نیکل و پالادیم با استفاده از لیزر نئودیم یاگ با مشخصات: طول موج ۱۰۶۴ نانومتر، انرژی ۱۰۰ میلی ژول، پهنای پالس ۱۰ نانوثانیه و نرخ تکرار پالس ۵ هرتز بررسی شد. به منظور شناسایی محصولات به دست آمده از آزمایش‌ها، روش‌های طیف سنجی فروسرخ (FTIR) و کروماتوگرافی گازی (GC) مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها بیانگر شکست گاز پروپان و به وجود آمدن هیدروکربن‌های سنگین‌تر بوده است. نتایج نشان دادند محصول عمدتاً به کاتالیست بستگی دارد و بیشترین میزان محصول هیدروکربنی مربوط به اتان با گزینش پذیری ۲۴/۶٪ در حضور کاتالیست نیکل می‌باشد.

کلید واژه- گاز پروپان، لیزر نئودیم یاگ، هدف فلزی.

Propane dissociation in the laser induced plasma using Q-switched Nd:YAG laser in the presence metal targets

M. Maleki¹, P. Parvin¹, A. Reyhani², Z. Ghorbani¹, S. Z. Mortazavi² and A. Moosakhani¹

¹Physics Department, Amirkabir University of technology: P. O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

²Phys. Dept., Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, 34149-16818, Iran

Abstract- In this paper, the dissociation of propane in the presence of metal targets Iron, copper, nickel and palladium using Nd:YAG laser with specifications: wavelength 1064 nm, energy 100 mJ, width of 10 ns and pulse repetition rate of 5 Hz were investigated. In order to identify the products obtained from these experiments methods infrared spectroscopy (FTIR) and gas chromatography (GC) has been studied. Results from the experiments indicate the production of heavier hydrocarbons such as ethylene, acetylene, ethane, methane and so on due to propane dissociation. The results showed that product mainly depends on the type catalyst and the maximum hydrocarbon product is ethane with selectivity 24/6% in the presence of nickel target.

Keywords: Propane gas, Nd:YAG laser, metal target.

۱- مقدمه

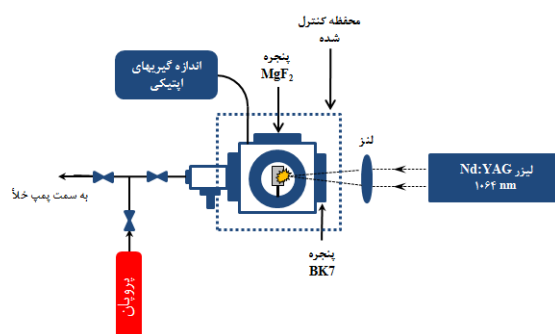
روند کاهشی منابع نفتی به عنوان اصلی ترین منبع سوخت و پتروشیمی در جهان و از طرفی تلاش برای کاهش گازهای گلخانه ای و گاز CO₂ باعث رویکرد جهان به گاز طبیعی به عنوان یکی از ذخایر مهم هیدروکربنی در دنیا شده است. در توسعه اقتصادی جهان ارائه تکنیک هایی در تبدیل گاز طبیعی به محصولات با ارزش افزوده و کاهش هزینه ها مورد استقبال قرار گرفته است. به عنوان مثال ارزش اقتصادی گاز طبیعی ۳۰۰-۴۰۰ دلار بر هزار متر مکعب است و این درحالیست که ارزش افزوده اتیلن، پروپیلن و استیلن برابر ۱۲۰۰-۱۴۰۰ دلار بر هزار متر مکعب می باشد [۱].

برهم کنش بین لیزر و سطح هدف های فلزی باعث ایجاد پلاسما در سطح هدف می شود. الکترون های آزاد ایجاد شده توسط فرآیند گسیل گرمایی-یونی به وسیله ی پالس های نانو ثانیه ای سوئیچ Q، موجود در پلاسما باعث یونیزاسیون و گسست مولکول های گاز می شود. رادیکال های آزادی که از یونیزاسیون و جداسازی مولکول های گاز تولید می شود، باعث تولید هیدروکربن های سنگین تر می شود. پیش تر، شکست گاز متان در حضور کاتالیست پالادیم بررسی شد [۲].

۲- آزمایش ها و نتایج

در این مطالعه، شکست گاز پروپان بر سطح هدف های پالادیم، مس، نیکل و آهن با استفاده از پلاسمای القایی فروسرخ لیزری بوسیله ی لیزر نئودیمیم یاگ با پهنای تپ نانو ثانیه در طول موج ۱۰۶۴ نانومتر داخل محفظه کنترل شده بررسی گردید. محفظه گازی مورد استفاده در این آزمایش از استیل ضد زنگ با حجم ۲۰۰ cm³ و قطر داخلی ۷/۵ cm شامل چهار پنجره : دو پنجره ZnSe، یک عدد پنجره MgF₂ و یک عدد پنجره BK₇ می باشد که در شکل (۱) آورده شده است. لیزر نئودیمیم یاگ پس از عبور از یک عدسی محدب از خلال پنجره BK₇ بر سطح هدف- های پالادیم، مس، نیکل و آهن درون محفظه پر از گاز پروپان تابانده می شود. پنجره های ZnSe با پوشش ضد بازتاب برای انجام آنالیز FTIR و پنجره BK₇ برای عبور باریکه لیزر با طول موج فروسرخ به منظور ایجاد پلاسما بر سطح کاتالیست طراحی گردیده اند. محفظه در فشار

۱۰±۱۵۰ میلی بار از گاز پروپان با کاتالیست های پالادیم، مس، نیکل و آهن پر گردیده و هر بار به طور مجزا، شکست پروپان و تشکیل هیدروکربن های سنگین تر در طول تابش لیزر مورد مطالعه قرار گرفت. از طیف- سنجی فروسرخ (دستگاه PerkinElmer-Spectrum 65) و کروماتوگرافی گازی (دستگاه FRGA مدل 7890A شرکت Agilent) به منظور بررسی سازوکار شکست پروپان و تولید هیدروکربن های سنگین تر از جمله آلکان و آلکن بدون تولید دی اکسید کربن در پلاسمای القایی لیزر بر سطح کاتالیست های پالادیم، مس، نیکل و آهن بهره گرفته شده است. در شکل (۱) طرحواره ای از سلول پرتو دهی گاز پروپان در حضور هدف های فلزی به روش پلاسمای القایی لیزری آورده شده است.



شکل ۱: طرحواره ای از سلول پرتو دهی گاز پروپان در حضور فلزات نیکل، آهن، مس و پالادیم به روش پلاسمای القایی لیزری (LIP).

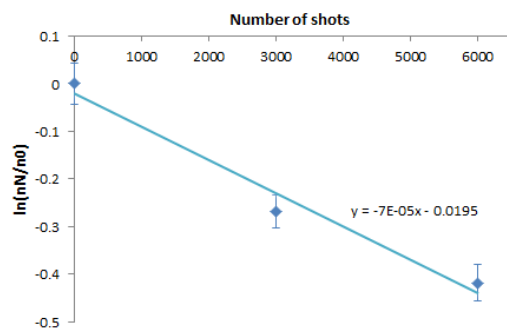
به نظر می رسد دلیل تشکیل پلاسما در ابتدا منوط به تبخیر از سطح فلزات می باشد. پس از آن، پلاسمای القایی لیزری توسط دو فرآیند متفاوت جذب فوتون تقویت می- شود. فرآیند اول جذب برم اشتراک واریون (IB) است که الکترون های آزاد با دریافت انرژی از تپ لیزر، شتابدار شده و سپس با برخورد های متوالی با الکترون های دیگر موجب گرم تر شدن (دمای بیشتر) پلاسما می شوند. فرآیند دوم یونیزاسیون نوری می باشد که در تپ های لیزری با شدت زیاد یونیزاسیون چند فوتونی اتم ها در حالت پایه و یا برانگیخته رخ می دهد. می توان این فرآیند را براساس پتانسیل موریس برای حالت پایه به صورت زیر تعریف می- شود، توصیف نمود [۳]:

$$E_{\text{pot}}(R) = E_B [1 - e^{-a(R-R_0)}]^2 \quad (1)$$

این پتانسیل برای حالت $R \rightarrow \infty$ به سمت انرژی گسست E_D همگرا می شود. در ناحیه برانگیخته مولکولی نیز

$$n_N = n_0 e^{-wN} \quad (2)$$

n_N غلظت مولکول بعد از N تپ لیزری، n_0 غلظت اولیه مولکول قبل تابش دهی، w نرخ گسست و N تعداد تپ لیزر می‌باشد. در شکل (۳) نرخ گسست پروپان در حضور هدف مس بر حسب تعداد پالس‌های لیزر نشان داده شده است.



شکل ۳: نرخ گسست پروپان در حضور هدف مس بر حسب تعداد پالس‌های لیزر.

میزان نرخ گسست پروپان برای کاتالیست مس برابر $5 \times 10^{-5} \gamma$ است.

۲-۲- نتایج GC

کروماتوگرافی گازی از گاز پروپان را قبل و بعد از ۶۰۰۰ پالس لیزری در حضور هدف‌های آهن، مس، نیکل و پالادیم را انجام دادیم. نتایج به دست آمده از آنالیز، قبل پرتو دهی تنها حضور پروپان با خلوص ۹۹/۸۷٪ و بعد از پرتو دهی فرآورده‌های متان، اتان، استیلن، اتیلن، پروپیلن، نرمال بوتان، ایزوبوتان، نرمال پنتان، ایزوپنتان، پروپادین، سیس بوتن، ترنس بوتن، ۱-بوتن، ایزو بوتن و هیدروژن را نشان می‌دهد. اندازه گیری درصد تبدیل پروپان و گزینش پذیری با توجه به نتایج به دست آمده از GC بعد از تابش لیزر و با استفاده از روابط (۳) و (۴) امکانپذیر می‌باشد [۶]:

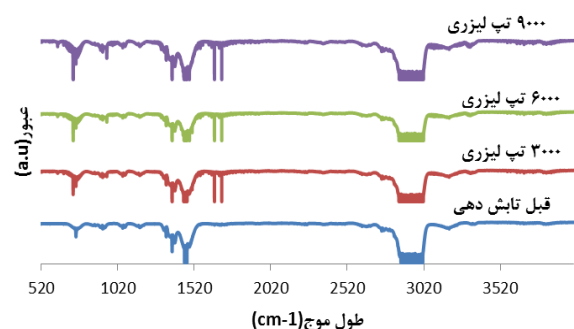
$$X_{C_2H_6}(\%) = \frac{\text{moles of } C_3H_8 \text{ consumed}}{\text{moles of } C_3H_8 \text{ introduced}} \times 100 \quad (3)$$

$$S(\%) = n \left(\frac{\text{moles of produced}}{\text{moles of } C_3H_8 \text{ Consumed}} \right) \times 100 \quad (4)$$

معمولا انرژی گسست در ناحیه UV است. به عنوان مثال برای مولکول پروپان انرژی نورگسست برابر ۸۰ nm در ناحیه UV می‌باشد.

۲-۱- نتایج FTIR

بررسی نتایج طیف سنجی گاز پروپان قبل و بعد از تابش لیزری در ۳۰۰۰، ۶۰۰۰ و ۹۰۰۰ تپ متوالی و با هدف‌های فلزی آهن، مس، نیکل و پالادیم نشان داد که بعد از پرتو دهی پیک‌هایی ایجاد شده است. خطوط جذبی ایجاد شده برای هر چهار کاتالیست مورد استفاده در نواحی طیفی یکسانی بوده و تنها تفاوت آنها در میزان جذبشان می‌باشد. شکل (۲) طیف FTIR پروپان را قبل و بعد از پرتو دهی در حضور هدف مس را نشان می‌دهد.

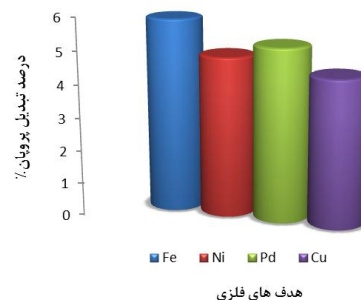


شکل ۲: طیف FTIR گاز پروپان قبل و بعد از ۳۰۰۰، ۶۰۰۰ و ۹۰۰۰ تپ لیزری با استفاده از لیزر نئودیمیم یاق در حضور هدف مس.

خطوط جذبی اصلی مولکول پروپان در 748 cm^{-1} و cm^{-1} 1472^1 و 2977 cm^{-1} قرار دارند که به ترتیب نشان دهنده‌ی مد خمشی CH_2 و کششی CH_3 هستند. خطوط بوجود آمده با توجه به اطلاعات وارد شده در موسسه ملی استاندارد و فناوری (NIST)، ناحیه‌ی 628 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات ۱- بوتن، ناحیه‌ی 729 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات استیلن، ناحیه‌ی 949 cm^{-1} ارتعاشات اتیلن، ناحیه‌ی 1304 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات متان، ناحیه‌ی 1700 cm^{-1} - 1652 cm^{-1} مربوط به مد کششی $\text{C}=\text{C}$ ، ناحیه‌ی 2200 cm^{-1} - 2100 cm^{-1} مربوط به مد کششی $\text{C}\equiv\text{C}$ و ناحیه‌ی 3400 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} مربوط به کششی استیلنی در آلکین‌ها می‌باشند [۳-۴]. وجود تمامی پیوندها پس از پرتو دهی ایجاد هیدروکربن‌های آلکن‌ها و آلکین‌ها را تایید می‌کنند.

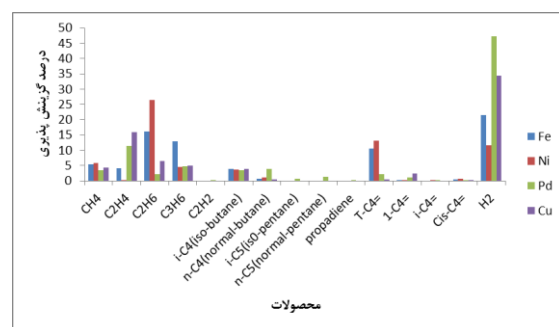
میزان نرخ گسست پروپان را با توجه به طیف FTIR و از طریق رابطه‌ی زیر بدست آوردیم [۵]:

شکل (۴) درصد تبدیل پروپان را پس از پرتودهی نشان می‌دهد.



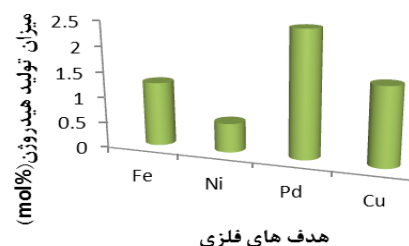
شکل ۴: درصد تبدیل پروپان بعد از ۶۰۰۰ پالس لیزری در حضور هدف‌های فلزی.

نتایج بدست آمده حاکی از تاثیر هدف‌های فلزی بر میزان تبدیل پروپان می‌باشد. و از طرفی با توجه به شکل (۴) بیشترین میزان تبدیل پروپان در حضور کاتالیست آهن می‌باشد. شکل (۵) گزینش پذیری محصولات را پس از پرتودهی پروپان در حضور هدف‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۵: گزینش پذیری محصولات پس از پرتودهی در حضور کاتالیست‌های آهن، مس، نیکل و پالادیم.

با توجه به نتایج به دست آمده پس از پرتودهی پروپان بیشترین گزینش پذیری در حضور کاتالیست‌های آهن و



شکل ۶: هیدروژن تولیدشده پس از پرتودهی پروپان در حضور هدف‌های مختلف.

نیکل به سمت محصول اتان و در حضور کاتالیست‌های

مس و پالادیم به سمت محصول اتیلن می‌باشد. علاوه بر تولید هیدروکربن‌های سنگین، هیدروژن نیز به عنوان محصول جانبی در فرآیند تولید شد. شکل (۶) میزان هیدروژن تولید شده پس از پرتودهی پروپان در حضور هدف‌های فلزی را نشان می‌دهد. بنابراین، بیشترین میزان تولید هیدروژن در حضور هدف پالادیم می‌باشد.

نتایج GC نشان دادند نوع کاتالیست روی مقادیر محصولات تولید شده تاثیر بسزایی دارد. همچنین، بیشترین تعداد محصول تولید شده در حضور کاتالیست پالادیم می‌باشد.

۳- نتیجه‌گیری

در این گزارش، نشان دادیم که بجای گسست پروپان بر پایه MPA/MPI با لیزر فمتو ثانیه می‌توان به روش تولید پلاسمای القایی لیزری در مجاورت کاتالیست نیز گسست پروپان را انجام داد. با توجه به نتایج طیف‌سنجی‌های فروسرخ و کروماتوگرافی گازی، نشان دادیم بیشترین محصول هیدروکربنی در این فرآیند اتان بوده که بیشترین گزینش پذیری را در حضور کاتالیست نیکل دارد. علاوه بر آن، هیدروژن به عنوان محصول جانبی، بیشترین گزینش پذیری را در حضور کاتالیست پالادیم دارد. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که نوع کاتالیست بر نرخ گسست پروپان و همچنین نوع محصولات بوجودآمده پس از پرتودهی گاز پروپان تاثیر بسزایی دارد.

مراجع

- [1] J. A. labinger, oxidative coupling of methane: an inherent limit to selectivity, *Cat. Lett.* Vol.1, p: 371-375, 1988.
- [2] A. Reyhani, S.Z. Mortazavi, P. Parvin, Z. Mahmoudi. Simultaneous laser induced breakdown spectroscopy and Pd-assisted methane decomposition at different pressures, *Spectrochimica Acta Part B*, 2012.
- [3] Demtröder, Wolfrang, *Atoms Molecules and Photons, An Introduction to Atomic-Molecular – and Quantum Physics*, Second Edition, Springer.
- [4] <http://www.webbook.nist.gov/chemistry>
- [5] Sajjad, B, Parvin, P, Silakhori, K, Zamanipour, Z, Hooshvar, M, *Dissociation Rate Measurements for Selectivity Evaluation in SF₆ Selective Dissociation by Multiline vs. Single Line CO₂ Laser*, *Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY* 41, 771-776, 2004.
- [6] Chang-jun Liu, Richard Mallinson, and Lance Lobhan, *Nonoxidative Methane conversion to Acetylene over Zeolite in a Low Temperature Plasma*, *JOURNAL OF CATALYSIS*, 179, 326-334, 1998.