

اندازه‌گیری کندگی کاتالیست‌های فلزی در محیط پلاسمای القایی لیزری پروپان

^۱ و شیرین غلامی^{۱*}، پرویز پروین^۱ علیرضا موسی‌خانی

دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

*parvin@aut.ac.ir

چکیده - در این مقاله، گسست هیدروکربن‌های گازی به روش پلاسمای القایی لیزری در حضور کاتالیست‌های فلزی انجام گرفته است که بر پایه دو مکانیزم پلاسمایی و کاتالیستی می‌باشد. در مکانیزم پلاسمایی انرژی لازم برای شکستن پیوندهای هیدروکربنی از انرژی الکترونهای برخوردی تأمین می‌شود. در مکانیزم کاتالیستی که اساس آن جذب سطحی مولکول‌های هیدروکربن‌ها بر نانوذرات پخش شده در محیط پلاسماست، نانوذرات در اثر برخورد باریکه‌ی لیزر روی کاتالیست‌های فلزی در محیط پلاسمای پخش می‌شوند. هر چه کندگی بیشتر باشد، میزان پخش نانوذرات در محیط پلاسمای بیشتر و در نتیجه نرخ گسست مولکول‌های هیدروکربن‌ها بالاتر خواهد بود. از این‌رو، اندازه‌گیری جرم کندگی کاتالیست‌های فلزی معیار خوبی برای تعیین میزان فعالیت کاتالیستی آنها می‌باشد. اندازه‌گیری عمق کندگی توسط پروفایل‌سنج مکانیکی Dektak انجام شده است. میانگین جرم کندگی برای کاتالیست‌های پالادیم، آهن، نیکل و مس در محیط پروپان با یکدیگر مقایسه شده‌اند. نتایج حاصل از کندگی توافق خوبی با نتایج حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی دارد به طوری که هر چه جرم کندگی بیشتر باشد، درصد تبدیل پروپان به هیدروکربنهای دیگر بیشتر شده است. نتایج نشان داده است، در بین کاتالیست‌های ذکر شده، کاتالیست پالادیم دارای جرم کندگی بیشتری نسبت به سایر کاتالیست‌ها است که نشان‌دهنده فعالیت بیشتر در حضور گاز پروپان می‌باشد.

کلید واژه- پروپان، پلاسمای القایی لیزری، گسست، جرم کندگی

Ablation Measurement of Metal Catalysts in Laser Induced Plasma of Propane Environment

Alireza Moosakhani¹, Parviz Parvin^{1*}, and Shirin Gholami¹

¹Physic Department, Amirkabir University of Technology, Tehran

*parvin@aut.ac.ir

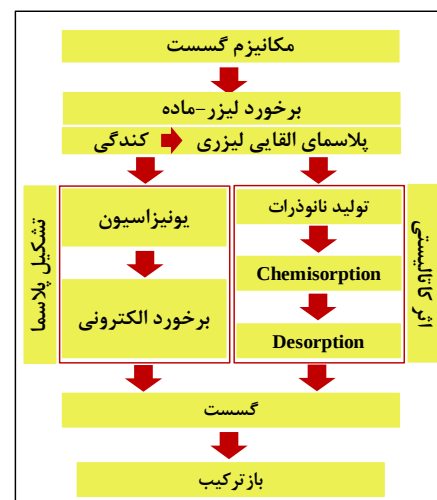
Abstract- The gaseous hydrocarbons dissociation is carried out using the laser induced plasma in the attendance of metal catalysts. Here, both catalytic and plasma known as the competitive mechanisms are applied. In plasma mechanism, the required energy for the dissociation of hydrocarbonic bonds is supplied by the electron impacts. In catalytic mechanism which is based on the adsorption of hydrocarbons molecules on the nano-particles in the plasma plume, the nano-particles splash into the plasma plume due to the laser beam incidence on metal catalysts. The more ablation leads to higher generation rate of species corresponding to higher dissociation rate. Therefore, the ablation depth measurement on the metal catalysts accounts as an indicative parameter for determining the activity of the catalyst. The measurement of ablation depth is performed by Dektak stylus profilometer. In this work, the ablation mass of palladium, iron, nickel and copper targets in laser induced plasma in propane gas and air environment are compared together. The results of the ablation depth analysis exhibit good agreement with the gas chromatography results, such that the higher ablations mass is attributed to greater propane conversion rate. The results show that the palladium demonstrates the highest ablation mass respect to the others.

Keywords: Ablation Mass, Laser Induced Plasma, Propane, Dissociation

۱- مقدمه

گسست هیدروکربنهای گازی و تبدیل آنها به مؤلفه‌های با ارزش افزوده بیشتر و گاز هیدروژن با استفاده از پلاسمای القایی لیزری انجام گرفته است [۱-۳]. با توجه به شکل (۱)، در این روش، مکانیزم‌های پلاسمایی و کاتالیستی به صورت مکانیزم‌های رقابتی شرایطی را به وجود می‌آورند که پیوندهای هیدروکربنها شکسته و با بازترکیب رادیکالها و گروه‌های هیدروکربنی در پلاسمای القایی، هیدروکربنهای جدید تولید گردد. ساز و کار کاتالیستی به طور عمده ناشی از پخش نانوذرات کاتالیستی حاصل از کندگی در محیط پلازما است. با جذب سطحی مولکولهای هیدروکربن بر این نانوذرات، در اثر فعل و انفعالات شیمیایی (chemisorption) و فیزیکی (physisorption) پیوندها سست و سپس شکسته می‌شود [۴]. بنابراین میزان پخش نانوذرات در محیط پلاسمای القایی که توسط پارامتر نرخ کندگی بیان می‌شود، نقش عمده‌ای در شکست هیدروکربنها ایفا می‌کند به طوری که افزایش میزان نانوذرات منجر به بالا رفتن نرخ شکست و در نتیجه تولید هیدروکربنهای دیگر می‌شود.

در این مقاله تأثیر نرخ کندگی کاتالیست‌های فلزی پالادیم، آهن، نیکل و مس بر میزان شکست گاز پروپان در محیط پلاسمای القایی لیزری مورد بررسی قرار گرفته است. میزان شکست گاز پروپان با استفاده از نتایج کروماتوگرافی گازی بعد از پرتودهی لیزری تعیین و اندازه‌گیری شده است.



شکل ۱. فلوچارت سازوکارهای اصلی در شکست هیدروکربنهای گازی.

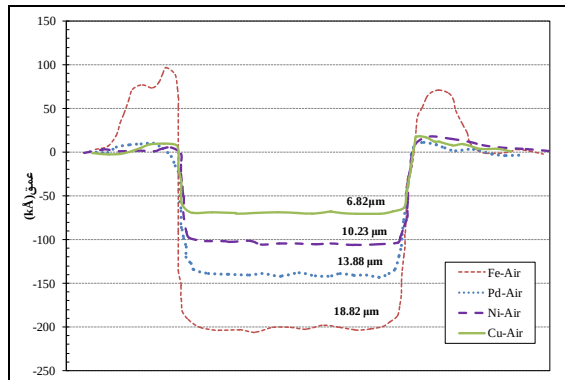
۲- روش آزمایش

در شکل شماره (۲) چیدمان آزمایش شکست پروپان با استفاده از پلاسمای القایی لیزری به کمک کاتالیستهای فلزی نشان داده شده است. در این چیدمان از لیزر نئودیمیم-یاگ (Nd:YAG) سوئیچ Q، با انرژی پالس ۱۰۰ mJ، پهنای پالس ۱۰ ns، نرخ تکرار ۵ Hz بعنوان چشمه‌ی همدوس در طول موج ۱۰۶۴ nm برای ایجاد میکرو پلازما، لنز کانونی کننده به فاصله کانونی ۱۵ cm، محفظه کنترل شده، فشارسنج دیجیتالی با دقت ۰/۱ mbar، سیستم خلأ و تزریق گاز شامل پمپ خلأ بالا Leybold (۱۰ m³/hr، ۱۰^{-۳} mbar)، شیرهای خلأ Balzer برای تنظیم میزان گاز ورودی به محفظه و نگهداری خلأ بالا در داخل آن استفاده شده است. همچنین از فلزات پالادیم، آهن، نیکل و مس به عنوان هدف کاتالیستی استفاده می‌گردد.

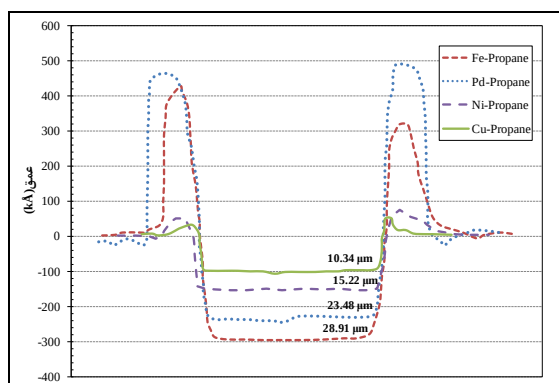
به منظور پرتودهی گاز پروپان، در ابتدا با استفاده از سیستم خلأ، محفظه سه بار و در هر بار به مدت یک دقیقه تا فشار ۱۰^{-۳} mbar تخلیه و سپس توسط سیلندر و شیرهای رابط، پروپان تا فشار ۱۰۰۰ mbar به آن تزریق می‌گردد. سپس محفظه طوری قرار می‌گیرد تا باریکه‌ی لیزر از میان لنز عبور کرده و بعد از کانونی شدن روی هدف فلزی، تولید میکروپلازما نماید. عملیات پرتودهی به مدت ۲۰ دقیقه (۶۰۰۰ پالس لیزر) ادامه می‌یابد. این فرایند برای هر چهار کاتالیست پالادیم، آهن، نیکل و مس انجام می‌شود.

به منظور آنالیز محصولات بعد از پرتودهی و همچنین تعیین عمق کندگی کاتالیست‌های فلزی، به ترتیب از دستگاههای کروماتوگرافی گازی و Dektak بهره گرفته می‌شود. بدین منظور دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Agilent 7890A با آشکارساز FID برای اندازه‌گیری کمی محصولات و همچنین پروفایل سنج مکانیکی سطح Dektak 3 با دقت ۱/۶۵ kÅ و طول اسکن ۵۰ μm تا ۵۰ nm برای اندازه‌گیری پروفایل سطح کندگی و مشخصاً عمق کندگی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

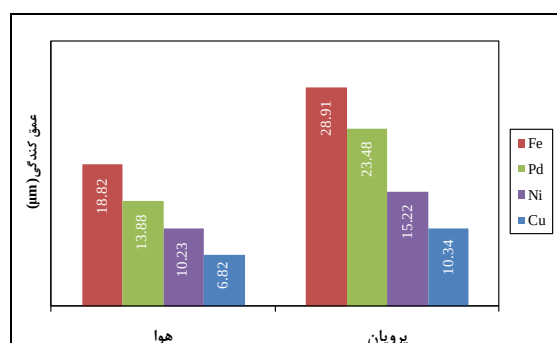
اساس، مقدار جرم تبخیر شده برای کاتالیست آهن از دیگر کاتالیست‌ها در خلال پرتودهی لیزری بیشتر می‌باشد ولی به علت عدم تأثیر فرایند برمشترالانگ معکوس در این رابطه، این رابطه تعیین کننده دقیق میزان جرم کنده شده نخواهد بود [۵].



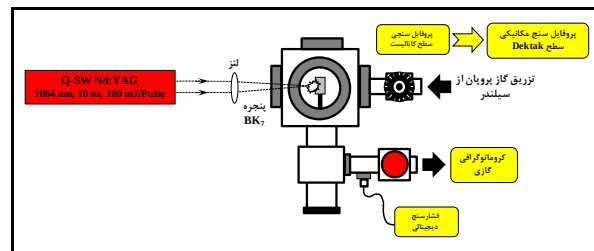
شکل ۳: پروفایل عمق کنده‌گی برای کاتالیست‌های فلزی در محیط پلاسمای القایی لیزری هوا.



شکل ۴: پروفایل عمق کنده‌گی برای کاتالیست‌های فلزی در محیط پلاسمای القایی لیزری پروپان.



شکل ۵: مقایسه عمق کنده‌گی برای کاتالیست‌های فلزی در محیط پلاسمای القایی لیزری هوا و پروپان.



شکل ۶: چیدمان پرتودهی گاز پروپان درون محفظه کنترل شده و آنالیز سطح کاتالیست‌ها و محصولات تولید شده.

۳- نتایج و مباحث

شکل‌های (۳) و (۴) نتایج پروفایل‌سنجی Dektak را برای هوا و پروپان در حضور کاتالیست‌های فلزی مورد نظر نشان می‌دهند. همانطور که ملاحظه می‌شود عمق کنده‌گی در محیط هوا و پروپان برای آهن نسبت به سایر کاتالیست‌ها بیشتر است، ولی با توجه به سطح مقطع کنده‌گی نسبتاً یکسان برای چهار کاتالیست فلزی و دانسیته هر یک از آنها، مقدار جرم کنده شده برای پالادیم نسبت به سایر کاتالیست‌ها بیشتر می‌باشد (شکل ۶).

افزایش عمق کنده‌گی در پروپان نسبت به هوا، می‌تواند ناشی از واکنش‌های گرمای فرایندهای بازترکیب رادیکال‌ها و یا گروه‌های هیدروکربنی موجود در محیط پلاسمای باشد. با شکست پیوندهای هیدروکربنی روی سطح کاتالیست‌های فلزی و صرف انرژی فعالسازی کمتر نسبت به حالت بدون کاتالیست، رادیکال‌ها و گروه‌های هیدروکربنی درون محیط پلاسمای تولید می‌شوند که با بازترکیب آنها و تشکیل پیوندهای جدید که اغلب گرمازا می‌باشند، انرژی بیشتری به محیط پلاسمای القایی منتقل می‌شود و در نتیجه شرایط برای کنده‌گی بیشتر مهیا می‌گردد.

از طرف دیگر رابطه شماره (۱) حداکثر جرم تبخیر شده فلز هدف توسط پالس لیزر با انرژی E به طور تخمینی محاسبه می‌شود:

$$M = \frac{E(1-R)}{C_p(T_b - T_0) + L_v} \quad (1)$$

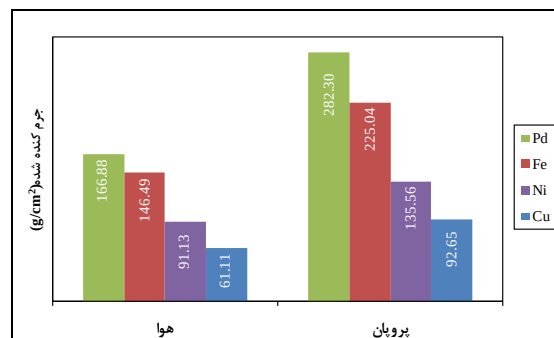
در این رابطه C_p ، T_b ، T_0 و L_v به ترتیب ضریب بازتاب‌پذیری سطح، گرمای ویژه، دمای نقطه جوش (K)، دمای اتاق (K) و گرمای نهان تبخیر می‌باشند. طبق رابطه (۱) مقدار حداکثر جرم تبخیر شده از کاتالیست‌های فلزی مورد نظر در جدول شماره (۱) خلاصه شده است. بر این

مورد بحث می‌باشد که مستقیماً منجر به گسست بیشتر مولکولهای پروپان شده‌اند.

فرایندهای برمشترا لاندگ معکوس و همچنین تشکیل پیوندهای مختلف در فرایندهای بازترکیبی (که عموماً گرمازا هستند) در خلال بازترکیب رادیکال‌ها و گروه‌های هیدروکربنی، سهم به سزایی در کندگی بیشتر و در نتیجه پخش بیشتر نانوذرات در محیط پلاسما ایفا می‌نمایند. در واقع این فرایندها در محیط گاز پروپان در مجموع منجر به افزایش دمای پلاسمای آن نسبت به هوا می‌شوند و شرایط را برای کندگی بیشتر مهیا می‌نمایند.

مراجع

- [1] Z. Ghorbani, P. Parvin, A.Reyhani, S.Z. Mortazavi, A. Moosakhani, M. Maleki, S. Kiani, Methane Decomposition Using Metal-Assisted Nanosecond Laser-Induced Plasma at Atmospheric Pressure. The Journal of Physical Chemistry C, 118 (51), 29822-29835, 2014.
- [2] M. Maleki, P. Parvin, A.Reyhani, S.Z. Mortazavi, A. Moosakhani, Z. Ghorbani, S. Kiani, Decomposition of ethane molecules at atmospheric pressure using metal assisted laser induced plasma. J. Opt. Soc. Am. B, 32 (4), 493-505, 2015.
- [3] Reyhani, A.; Mortazavi, S. Z.; Parvin, P.; Mahmoudi, Z., Simultaneous laser induced breakdown spectroscopy and Pd-assisted methane decomposition at different pressures. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 74-75, 124-130, 2012.
- [4] K.Oura, Surface Science: An Introduction, ISBN 3-540-00545-5, Springer Publication, Berline, 2003.
- [5] S.Z. Shoursheini, P. Parvin, B. Sajad, M.A. Bassam, Dual-Laser-Beam-Induced Breakdown Spectroscopy of Copper Using Simultaneous Continuous Wave CO₂ and Q-Switched Nd:YAG Lasers. Applied Spectroscopy, 63 (4), 423-429, 2009.



شکل ۶: مقایسه جرم کنده شده برای کاتالیست‌های فلزی در محیط پلاسمای القایی لیزری هوا و پروپان.

جدول ۱. پارامترهای حرارتی و جرم کنده شده از کاتالیست‌ها بعد از پرتو دهی ($E = 100 \text{ mJ/Pulse}$)

پارامتر	Ni	Pd	Cu	Fe
T_b (K)	۳۰۰۳	۳۲۳۶	۲۸۳۵	۳۱۳۴
L_c (kJ/mole)	۳۷۹	۳۵۸	۳۰۰/۴	۳۴۰
R (at 1064 nm)	۰/۷۷۸۶	۰/۸۰۵۲	۰/۹۷۲۷	۰/۶۲۶۱
C (J/mole.K)	۲۶/۰۷	۲۵/۹۸	۲۴/۴۴	۲۵/۱۰
جرم کنده شده (μg)	۱۸/۳۴	۲۷/۰۵	۲/۷۹	۲۹/۲۱

این استدلال به کمک نتایج به دست آمده از کروماتوگرافی گازی نیز قابل تأیید است. درصد تبدیل پروپان در حضور کاتالیست‌های پالادیم، آهن، نیکل و مس به ترتیب ۴/۷۳٪، ۴/۶۲٪، ۴/۱۷٪ و ۴/۰۴٪ می‌باشد. درصد تبدیل پروپان، نسبت مقدار پروپان تبدیل شده به ترکیبات دیگر در نتیجه گسست به مقدار اولیه آن تعریف می‌گردد. نتایج مربوط به هر یک از کاتالیست‌های فلزی نشان می‌دهد که درصد تبدیل پروپان در حضور کاتالیست پالادیم نسبت به سایر کاتالیست‌ها میزان بیشتری است. این نشان دهنده حضور جرم بیشتری از نانوذرات پالادیم در محیط پلاسما و در نتیجه جذب سطحی و شکست بیشتر گاز پروپان روی این ذرات است.

۴- نتیجه‌گیری

اندازه‌گیری عمق کندگی و جرم کنده شده در هدف‌های فلزی به عنوان نانو-کاتالیست‌های پالادیم، آهن، نیکل و مس در محیط‌های پلاسمای القایی لیزری پروپان و هوا و همچنین درصد تبدیل پروپان نشان می‌دهند که محیط پلاسمای القایی لیزری به کمک هدف پالادیم دارای بیشترین تعداد نانوذرات نسبت به سایر کاتالیست‌های