بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

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]

[۱]دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران
[۲]دانشکده فیزیک دانشگاه بین المللی امام خمینی، قزوین، ایران

چکیده – در این مطالعه، شکست گاز پروپان در حضور هدف‌های فلزی آهن، مس، نیکل و پالادیم با استفاده از لیزر نئودیمیم 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 کروموتوگرافی گازی (GC) مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج به دست آمده از آزمایش ها 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 نئودیمیم یاگ، هدف فلزی.

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

M. Maleki[1], P. Parvin[1], A. Reyhani[2], Z. Ghorbani[1], S. Z. Mortazavi[2] and A. Moosakhani[1]

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

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]

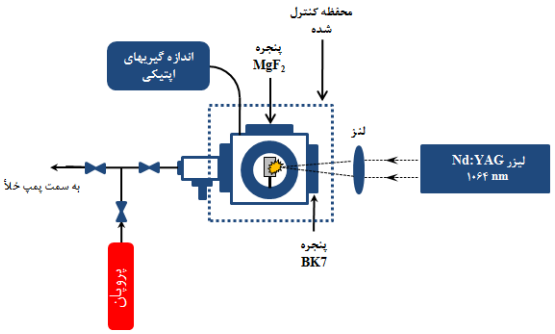
۱- مقدمه

روند کاهشی منابع نفتی به عنوان اصلی‌ترین منبع سوخت و پتروشیمی در جهان و از طرفی تلاش برای کاهش گازهای گلخانه ای وگاز CO_2 باعث رویکرد جهان به گاز طبیعی به عنوان یکی از ذخایر مهم هیدروکربنی در دنیا شده است. در توسعه اقتصادی جهان ارائه تکنیک‌هایی در تبدیل گاز طبیعی به محصولات با ارزش افزوده و کاهش هزینه‌ها مورد استقبال قرار گرفته است. به عنوان مثال ارزش اقتصادی گاز طبیعی ۳۰۰-۴۰۰ دلار بر هزارمتر 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 هدف‌های فلزی باعث ایجاد پلاسما در سطح هدف می‌شود. الکترون‌های آزاد ایجاد شده توسط فرآیند گسیل گرمایی-یونی به وسیله‌ی پالس‌های نانوثانیه‌ای سوئیچ Q، موجود در پلاسما باعث یونیزاسیون و گسست مولکول‌های گاز می‌شود. رادیکالهای آزادی که از یونیزاسیون و جداسازی مولکولهای گاز تولید می‌شود، باعث تولید هیدروکربن‌های سنگین‌تر می‌شود. پیش‌تر، شکست گاز متان در حضور کاتالیست پالادیم بررسی شد[۲].

۲- آزمایش‌ها و نتایج

در این مطالعه، شکست گاز پروپان بر سطح هدف‌های پالادیم، مس، نیکل و آهن با استفاده از پلاسمای القایی فروسرخ لیزری بوسیله‌ی لیزر نئودیمیم یاگ با پهنای تپ نانوثانیه در طول موج ۱۰۶۴ نانومتر داخل محفظه کنترل شده بررسی گردید. محفظه گازی مورد استفاده در این آزمایش از استیل ضد زنگ با حجم $200\ cm^3$ و قطر داخلی ۷/۵ cm شامل چهار پنجره : دو پنجره ZnSe ، یک عدد پنجره MgF_2 و یک عدد پنجره BK_7 می باشد که در شکل(۱) آورده شده است. لیزر نئودیمیم یاگ پس از عبور از یک عدسی محدب از خلال پنجرهBK_7 بر سطح هدف-های پالادیم، مس، نیکل و آهن درون محفظه پر از گاز پروپان تابانده می‌شود. پنجره‌های ZnSe با پوشش ضد بازتاب برای انجام آنالیز FTIR و پنجره BK_7 برای عبور باریکه لیزر با طول موج فروسرخ به منظور ایجاد پلاسما بر سطح کاتالیست طراحی گردیده‌اند. محفظه در فشار ۱۰±۱۵۰۰ میلی بار از گاز پروپان با کاتالیست‌های پالادیم، مس، نیکل و آهن پر گردیده و هر بار به طور مجزا، شکست پروپان و تشکیل هیدروکربن‌های سنگین‌تر 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 هیدروکربن‌های سنگین‌تر از جمله آلکان و آلکن بدون تولید دی اکسید کربن در پلاسمای القایی لیزر بر سطح کاتالیست‌های پالادیم، مس، نیکل و آهن بهره گرفته شده است. در شکل (۱) طرحواره‌ای از سلول پرتودهی گاز پروپان در حضور هدف‌های فلزی به روش پلاسمای القایی لیزری آورده شده است.



شکل۱: طرحواره‌ای از سلول پرتودهی گاز پروپان در حضور فلزات نیکل، آهن، مس و پالادیم به روش پلاسمای القایی لیزری (LIP).

به نظر می‌رسد دلیل تشکیل پلاسما در ابتدا منوط به تبخیر از سطح فلزات می‌باشد. پس از آن، پلاسمای القایی لیزری توسط دو فرآیند متفاوت جذب فوتون تقویت می-شود. فرآیند اول جذب برم اشترلانگ وارون(IB) است که الکترون‌های آزاد با دریافت انرژی از تپ لیزر، شتابدار شده و سپس با برخوردهای متوالی با الکترون‌های دیگر موجب گرم‌تر شدن (دمای بیشتر) پلاسما می‌شوند. فرآیند دوم یونیزاسیون نوری می‌باشد که در تپ‌های لیزری با شدت زیاد یونیزاسیون چند فوتونی اتم‌ها در حالت پایه و یا برانگیخته رخ می‌دهد. می‌توان این فرآیند را براساس پتانسیل مورس برای حالت پایه به صورت زیر تعریف می-شود، توصیف نمود[۳]:

$$E_{pot}(R) = E_B\,[1-e^{-a(R-R_e)}]^2 \qquad (۱)$$

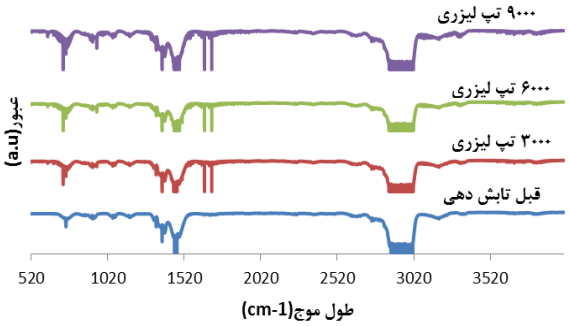
این پتانسیل برای حالت $R\to\infty$ به سمت انرژی گسست E_D همگرا می‌شود. در ناحیه برانگیخته مولکولی نیز

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]

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 پرتودهی 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 پرتودهی در حضور هدف مس را نشان می‌دهد.



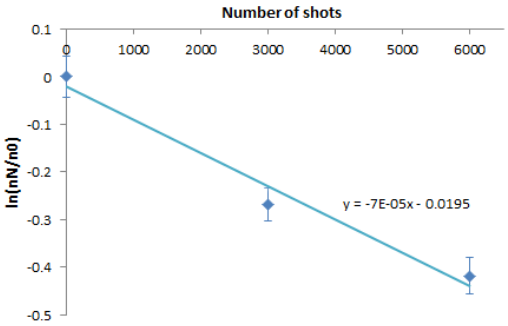
شکل۲: طیف FTIR گاز پروپان قبل و بعد از ۳۰۰۰، ۶۰۰۰ و ۹۰۰۰ تپ لیزری با استفاده از لیزر نئودیمیم یاگ در حضور هدف مس.

خطوط جذبی اصلی مولکول پروپان در cm^{-1} ۷۴۸ و cm^{-1} ۱۴۷۲ و cm^{-1} ۲۹۷۷ 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 cm^{-1} ۶۲۸ مربوط به ارتعاشات ۱- بوتن، ناحیه‌ی cm^{-1} ۷۲۹ مربوط به ارتعاشات استیلن، ناحیه‌ی cm^{-1} ۹۴۹ ارتعاشات اتیلن، ناحیه‌ی cm^{-1} ۱۳۰۴ مربوط به ارتعاشات متان، ناحیه‌ی cm^{-1} ۱۷۰۰- ۱۶۵۲ مربوط به مد کششی C=C، ناحیه‌ی cm^{-1} ۲۲۰۰- ۲۱۰۰ مربوط به مدکششی C≡C و ناحیه‌ی cm^{-1} ۳۴۰۰- ۳۲۰۰ مربوط به C-H کششی استیلنی در آلکین‌ها می‌باشند [۴-۳]. وجود تمامی پیوندها پس از پرتودهی 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]:

$$n_N=n_0e^{-wN} \qquad (۲)$$

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.



شکل۳: نرخ گسست پروپان در حضور هدف مس بر حسب تعداد پالس‌های لیزر.

میزان نرخ گسست پروپان برای کاتالیست مس برابر -۷×۱۰^{-۵} است.

۲-۲- نتایج GC

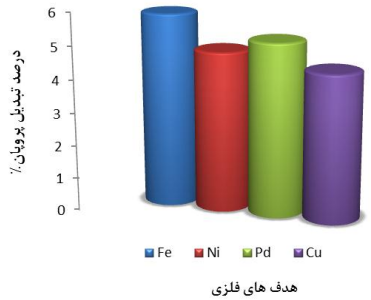
کروماتوگرافی گازی از گاز پروپان را قبل و بعد از ۶۰۰۰ پالس لیزری در حضور هدف‌های آهن، مس، نیکل و پالادیم را انجام دادیم. نتایج به دست آمده از آنالیز، قبل پرتودهی تنها حضور پروپان با خلوص ۹۹/۸۷٪ و بعد از پرتودهی فرآورده‌های متان، اتان، استیلن، اتیلن، پروپیلن، نرمال بوتان، ایزوبوتان، نرمال پنتان، ایزوپنتان،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

$$X_{C_2H_6}(\%)=\frac{moles\ of\ C_3H_8 concumed}{moles\ of\ C_3H_8 inroduced}\times 100 \qquad (۳)$$

$$S(\%)=n\left(\frac{moles\ of\ produced}{moles\ of\ C_3H_8 Consumed}\right)\times 100 \qquad (۴)$$

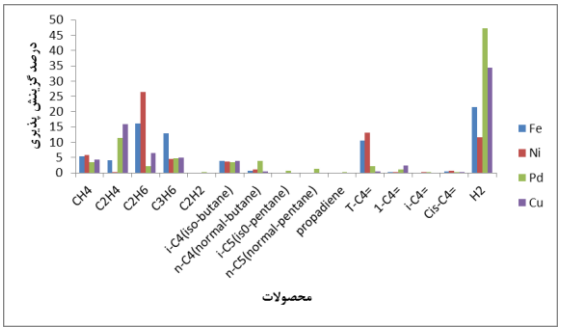
[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]

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



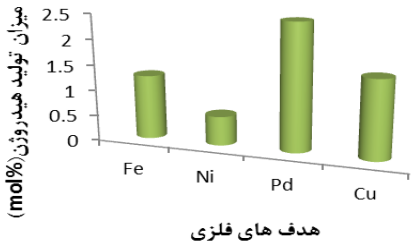
شکل۴: درصد تبدیل پروپان بعد از ۶۰۰۰ پالس لیزری در حضور هدف‌های فلزی.

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.



شکل۵: گزینش پذیری محصولات پس از پرتودهی در حضور کاتالیست‌های آهن، مس، نیکل و پالادیم.

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



شکل۶: 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. درنهایت 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 SF_6 Selective Dissociation by Multiline vs. Single Line CO_2 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.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]