نشریه پژوهش های نوین فیزیک: جلد ۷، شماره ۲، پاییز و زمستان ۱۴۰۲

تولید فرآورده گازی بر اساس پالایش نفت سنگین با استفاده از پلاسمای غیرحرارتی

دکتر کمال حاجی شریفی [1]، فاطمه شیرکوند [*1] ، دکتر حسن مهدیان [1] و مهدی بخش زاد محمودی[1]

[1] تهران، مفتح جنوبی، دانشگاه خوارزمی، پژوهشکده پلاسما

اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۵/۱۶
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۹
تاریخ چاپ: ۱۴۰۳/۱۰/۱۲.

شاپای چاپی: 2588-493x
شاپای الکترونیکی: 2588-4921

* نویسنده مسئول
Fatemehshirkavand777@gmail.com

چکیده

تولید فرآورده‌های گازی از طریق فناوری پلاسمای غیرحرارتی روشی نوین برای پالایش نفت سنگین یا پسماندهای نفتی است. در این مطالعه، از پلاسمای جرقه در حباب گاز برای شکستن پیوندهای هیدروکربنی موجود در نفت و تولید محصولات گازی ارزشمند استفاده شد. به‌طورکلی، هدف این تحقیق توسعه روش کارآمدتر و پایدارتر برای پالایش نفت سنگین یا باقیمانده‌های ستون تقطیر با استفاده از پلاسمای غیرحرارتی است. در این مطالعه شرح ساخت راکتور طراحی شده در پژوهشگاه پلاسمای دانشگاه خوارزمی، مراحل و مدار ایجاد پلاسمای جرقه، روش جمع‌آوری گاز و روش سنجش فراورده‌های گازی بررسی می‌شود. در راکتور نفت سنگین ریخته شد و از گاز آرگون برای پاک‌کردن مدار از اکسیژن استفاده شد. بعلاوه در حباب‌های گاز آرگون که درون مایع نفتی دمیده شدند جرقه‌های پلاسما ایجاد شد. در مقاله به بررسی نحوه بکار گیری و بهینه‌سازی استفاده از گاز پرداخته می‌شود. فرآورده‌های گازی به دست آمده‌ای که بیشترین درصد مخلوط گازی را تشکیل می‌دهند؛ هگزان (۱۳٫۸درصد)، پنتان (۱۵٫۷درصد)، ۲-متیل بوتان (۱۲٫۷۵درصد)هستند. پس از اعمال پلاسما و ذخیره‌سازی فراورده گازی، نفت سنگین باقی‌مانده دچار تغییر حالت محسوس نگشته و همچنان برای مصارف قبل قابل‌بهره‌برداری است.

واژگان کلیدی: هیدروکربن، پلاسما، پلاسمای غیرحرارتی، گازی‌سازی

مقدمه

با پایان‌یافتن ذخایر نفت خام متعارف جهان، تلاش برای گسترش استفاده از منابع انرژی بیشتر صورت می‌گیرد. درحالی‌که مقدار نفت خام سبک که به‌راحتی قابل‌دسترسی است به‌سرعت در حال کاهش است، شرکت‌ها به دنبال راه‌های جدیدی برای استخراج و فراوری نفت با کارآمدی بیشتر هستند. این امر نگاه‌ها را به روی نفت‌های غیرمتعارف بازکرده است. استخراج انرژی از این نفت‌های سنگین دشوارتر از نفت‌های خام سبک‌تر است، اما ذخایر نفت غیرمتعارف بسیار بیشتری وجود دارد. این ذخایر فراوان نفت غیرمتعارف نیاز به فراوری خاص دارند تا بتوان انرژی را به شکل مفیدی استخراج کرد. این نفت‌های سنگین، چسبناک هستند که تصفیه و حمل‌ونقل آنها را دشوار می‌کند. فناوری پلاسما این پتانسیل را دارد که تصفیه نفت‌های غیرمتعارف را انجام دهد[۱].

[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]

تخمین زده می شود که ذخایر نفت سنگین حاوی ۵,۵ تریلیون بشکه است که بیش از ۷۰ درصد از ذخایر نفت جهان را تشکیل می دهد [۲, ۳]. نفت سنگین دارای چگالی ۹۲۰-۱۰۰۰ کیلوگرم بر متر مکعب و نفت فوق سنگین دارای چگالی بالای ۱۰۰۰ کیلوگرم بر متر مکعب است. میزان گوگرد در این نفت ها تا ۷ درصد می رسد[۴]. محتوای کم کسرهای سبک و نسبت هیدروژن به کربن، و همچنین ویسکوزیته بالا، و مقدار نسبتا بالای آسفالتین‌ها، رزین‌ها و پارافین‌های با وزن مولکولی بالا ،پردازش روغن‌های سنگین را از طریق روش‌های مرسوم پیچیده می‌کند[۵, ۶]. روش‌های پردازش فعلی برای هیدروکربن های سنگین (ویرایش شکنی ، ککسازی تأخیری ، هیدروپیرولیز و ترک‌خوردگی کاتالیزوری) دارای معایبی که در ادامه ذکر خواهد شد هستند: این مدل های پردازش، نیازمند دمای بالا (۴۰۰-۶۰۰ درجه سانتیگراد)؛ فشار بالا(تا ۲۰ مگاپاسکال) و هیدروژن در طی فرآیند پالایش هستند؛ هزینه های تجهیزات بالا ست و برای انجام فرآیند به کاتالیزور های گران قیمت احتیاج است؛ گرم کردن مواد خام و حفظ دماهای بالا در طول فرآیند، نیاز به سوزاندن حجم زیادی از سوخت هیدروکربنی با انتشار کربن دی اکسید بالا دارد [۷-۱۰].

دو مسیر کلی برای ارتقای نفت سنگین وجود دارد: دفع کربن[1] و هیدروژناسیون. فرایندهای دفع کربن، محصولات سبک را از نفت سنگین با شکستن حرارتی استخراج می‌کنند که معمولاً منجر به کیفیت ضعیف محصولات سبک می‌شود. فرایند هیدروژناسیون می‌تواند از تشکیل کک جلوگیری کرده و کیفیت محصولات سبک را با استفاده از یک کاتالیزور تحت‌فشار جزئی بالای هیدروژن بهبود بخشد. بااین‌حال، فرایند هیدروژناسیون با دو مشکل مواجه است: ۱- هزینه بالای عملیات ۲- ساخت راکتور به دلیل فشار بالای هیدروژن و ازکارافتادن کاتالیزور به دلیل رسوب کربن و فلزات روی سطح کاتالیزور؛ بنابراین، توسعه فناوری جدیدی برای کاهش فشار جزئی بالای هیدروژن و حل مشکل ازکارافتادن کاتالیزور ضروری است[۱۱].

توسعه پالایشگاه‌های کشور با مشکلاتی همچون نبود سرمایه‌گذار خارجی و حجم بالای سرمایه موردنیاز برای احداث پالایشگاه، هزینه‌بربودن فرایند پالایش و مواد مورداستفاده در پالایش روبروست. این تحقیق به رفع این موانع و پالایش در دمای محیط بدون استفاده از کاتالیزور خواهد انجامید. انرژی الکتریکی از انواع انرژی پاک محسوب می‌شود؛ بنابراین این طرح از لحاظ زیست‌محیطی اهمیت دارد. ساخت پالایشگاه نیازمند مساحت زیاد زمین و سرمایه کلان و دستگاه‌های گران‌قیمت است. این طرح امکان تبدیل پالایشگاه‌های عظیم به کارخانه‌های کوچک که با سرمایه‌های خرد مردمی تأسیس می‌شود را دارد.

جایگزینی رآکتورها و کوره‌های با دمای بالا با رآکتورهای پلاسما با استفاده از الکتریسیته بدون کربن به طور قابل‌توجهی انتشار کربن‌دی‌اکسید را کاهش می‌دهد. فناوری‌های پلاسما برای پالایش نفت‌های سنگین، استفاده از هیدروژن را کاهش می‌دهد و همچنین استفاده از کاتالیزورهای گران‌قیمت را حذف می‌کند. عمل پلاسما بر روی هیدروکربن‌ها منجر به واکنش‌های اولیه مانند تحریک، تفکیک و یونیزاسیون می‌شود. ذرات فعال شیمیایی حاصل از این واکنش‌ها (رادیکال‌ها، یون‌ها و ذرات برانگیخته) به‌سرعت بازترکیب می‌شوند؛ تا محصولاتی پایدار تشکیل دهند[۱۲].

پلاسما، گاز یونیزه شده‌ای است که همه یا بخش قابل‌توجهی از اتم‌های آن یک یا چند الکترون ازدست‌داده و به کاتیون تبدیل شده باشند. از مهم‌ترین تفاوت‌های گاز و پلاسما این است که پلاسما دارای هدایت الکتریکی بسیار بالا؛ حساسیت بیشتر به میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی نسبت به میدان گرانشی است ؛ حرکت ذرات باردار منجر به تولید میدان مغناطیسی و الکتریکی خودسازگار می‌شود.

باتوجه به انرژی ذرات و دمای پلاسما، بین پلاسمای حرارتی و پلاسمای غیرحرارتی تمایز قائل می‌شوند. اصلی‌ترین تفاوت

[1] Carbon rejection

[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]

این دو نوع در دمای آنها و نحوه تولید گونه‌های واکنش‌پذیر است. پلاسمای غیرحرارتی (سرد) معمولاً در دمای نزدیک به دمای اتاق عمل می‌کند و در این حالت، گاز در تعادل نیست و الکترون‌ها دمای بسیار بالاتری نسبت به یون‌ها و ذرات خنثی دارند. این ویژگی باعث می‌شود که واکنش‌پذیری بالا بدون تولید حرارت زیاد ایجاد شود. پلاسمای غیرحرارتی معمولاً با استفاده از تکنیک‌هایی مانند تخلیه مانع دی‌الکتریک، تخلیه مایکروویو یا تخلیه کرونا تولید می‌شود. پلاسمای حرارتی که به آن پلاسمای داغ گفته می‌شود، در دماهای بسیار بالا (هزاران درجه سانتیگراد) عمل می‌کند و در این حالت، گاز در حالت تعادل ترمودینامیکی است. پلاسمای داغ معمولاً با استفاده از روش‌هایی مانند تخلیه قوس DC یا مشعل‌های پلاسما تولید می‌شود[۱۳].

پلاسمای حرارتی به ده‌ها کیلووات توان در دمای پلاسما (۱۰۰۰۰ درجه سانتیگراد) نیاز دارد؛ که به افزایش بازده محصولات فاز گاز مانند هیدروژن، استیلن و سایر هیدروکربن های گازی کمک می کند[۱۴, ۱۵]. با این حال، بخش قابل توجهی از توان ورودی برای تولید پلاسمای حرارتی از طریق گرم کردن سیستم از بین می رود. در مقابل،پلاسمای غیر حرارتی به توان نسبتا کمی نیاز دارد و باعث افزایش آشکار دمای سیستم نمی شود. تولید گونه های بسیار واکنش پذیر، مانند رادیکال ها و سایر ذرات فعال، یک مزیت مهم پلاسمای غیر حراتی برای فرآیندهای شیمیایی است. این گونه‌ها می‌توانند به‌طور انتخابی پیوندهای شیمیایی یا گروه‌های عاملی خاصی را در یک مولکول فعال کنند، که منجر به مسیرهای واکنش خاصی می‌شود که ممکن است از طریق روش‌های شیمیایی مرسوم در دسترس نباشد. استفاده از پلاسمای غیر حرارتی برای فرآیندهای شیمیایی ،واکنش‌های شدیدا گرمازا را در دماهای متوسط ممکن می‌سازد؛ اثرات گرمایش ژول را محدود می‌کند؛ و در نتیجه از دست دادن انرژی از طریق گرم کردن توده واکنش‌دهنده ،به حداقل می‌رسد. این ویژگی، فرآیندهای پلاسما را از نظر انرژی و برای واکنش‌های ترموکاتالیستی، که معمولاً در دماها و فشارهای بالا انجام می‌شوند؛ مناسب می کند.

درحالی‌که نمونه‌هایی از کاربردهای پلاسما در مقیاس بزرگ نشان‌داده‌شده است؛ مشکلات مانع از ورود گسترده به صنایع شیمیایی می‌شود. از جمله این مشکلات می‌توان به اجرای فرایندهای پلاسمای آزمایشگاهی در مقیاس بزرگ اشاره کرد که نیاز به حل چالش‌های فنی در طراحی کل سیستم پلاسمای پرقدرت از جمله یک راکتور و منبع تغذیه دارد. حل این مشکلات برای راه‌اندازی فرایندهای پلاسما در مقیاس بزرگ موردنیاز است. گذار به اقتصاد کم‌کربن منجر به تشدید توسعه فناوری‌های شیمیایی پلاسما برای پردازش هیدروکربن شده است. فناوری‌های شیمیایی پلاسما نیز برای بازیافت زباله و برای تجزیه کربن‌دی‌اکسید درحال‌توسعه هستند. مطالعات قبلی امکان استفاده از پیرولیز پلاسمای غیرحرارتی را برای پردازش و سبک‌سازی و تجزیه نفت سنگین نشان می‌دهد[۱۶].

پلاسمای قوس الکتریکی[۲] با ایجاد قوس الکتریکی پایدار بین دو الکترود در شرایط دمای بالا ایجاد می‌شود. این پلاسما به دلیل جریان بالا و ولتاژ پایین شناخته می‌شود . قوس پلاسمایی پدیده‌ای است که در آن تخلیه الکتریکی شدید در یک گاز یا محیط خلا، منجر به ایجاد پلاسما می‌شود. این پلاسما شامل یون‌ها، الکترون‌ها و ذرات خنثی است و در دما و چگالی بالا تشکیل می‌شود. قوس پلاسمایی به دلیل حضور میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی قوی، قادر به انتقال انرژی و مواد با کارایی بالا است. ویژگی برجسته آن، توانایی ایجاد دمای بسیار بالا در یک حجم کوچک از فضا است که آن را برای کاربردهایی مانند جوشکاری، کوره‌های الکتریکی و فناوری‌های پیشرفته مناسب می‌سازد[۱۷]. پلاسمای جرقه الکتریکی[۳] با اعمال ولتاژ بالا بین دو الکترود و ایجاد تخلیه الکتریکی سریع و کوتاه‌مدت ایجاد می‌شود. این پلاسما معمولاً

[2] - Arc Plasma
[3]- Spark Plasma

[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]

در شرایط فشار پایین و ولتاژ بالا تشکیل می‌شود .در پلاسمای جرقه، دمای الکترون‌ها بسیار بالا است، اما دمای کل پلاسما نسبتاً پایین‌تر است .این نوع از ایجاد پلاسما بسته به ولتاژ اعمالی برای ایجاد جرقه می تواند غیر حرارتی یا حرارتی باشد. این تحقیق با توجه به ولتاژ اعمالی در دسته پلاسمای غیر حرارتی قرار می گیرد.جرقه الکتریکی ناپایدار است و تنها برای مدت زمان بسیار کوتاهی (چند نانوثانیه تا چند میلی‌ثانیه) برقرار می‌ماند[18]. برای ایجاد پلاسمای جرقه، از آن جا که دمای بالای گاز برای بیشتر کاربردها ایده آل نیست؛ با استفاده از یک خازن در مدار، مقدار انرژی منتقل شده توسط تخلیه، محدود و کنترل می شود. هنگامی که تخلیه جرقه اتفاق می افتد مقدار زیادی جریان از الکترود ها عبور می کند. وقتی انرژی خازن تمام شد، دشارژ قطع می‌شود و در واقع جرقه به حالت پایدار نمی‌رسد. این موضوع اجازه می دهد تا دمای گاز نسبتاً پایین باقی بماند، در حالی که تخلیه می تواند قدرت بالا داشته باشد[۱۹]. در این تحقیق نیز از تخلیه جرقه برای گازی سازی نفت سنگین و نفت کوره استفاده شد.

یک مایع چگالی بسیار بالاتری نسبت به گاز دارد که رسانایی الکتریکی کمتری به آن می‌دهد و تشکیل پلاسما را دشوارتر می‌کند. به این دلیل ولتاژ بسیار بالاتری لازم است تا شکست بین دو الکترود درون مایع رخ دهد. به دلیل ناخالصی‌های موجود در مایع یا مواد محلول، پیش‌بینی دقیق زمان شکست دشوار است. بخش مهم این است که وقتی پلاسما در یک مایع تولید می‌شود، گونه‌های واکنشی ایجاد می‌شوند که می‌توانند برای سایر واکنش‌های موردنظر مورداستفاده قرار گیرند[۲۰].

تولید پلاسما در حباب‌های گاز زیر مایع، پتانسیل تولید حجم پلاسمای زیادی در مایع را فراهم می‌کند و درعین‌حال فرسایش الکترود را به حداقل می‌رساند. وجود حباب‌های گاز محیطی را فراهم می‌کند که به قدرت میدان الکتریکی کمتری برای تجزیه نیاز دارد، بنابراین ولتاژ و انرژی ورودی موردنیاز برای تولید انواع مواد شیمیایی را کاهش می‌دهد.

از آن جا که سوختهای فسیلی هر روز کمتر می شوند[۲۱] باید از آن ها بیشترین بهره را برد و آن ها را به سوخت تجدیدپذیرتر و پاکتر تغییر داد. پرداختن به این مشکل در سالهای اخیر تبدیل به یک علاقه عمده در تعداد زیادی از تحقیقات شده است [۲۲]. گازی شدن یک فرآیند ترموشیمیایی است که سوخت خام را به گاز سوختی تبدیل می کند [۲۳]. این گاز سوختی عمدتاً توسط مونوکسید کربن، هیدروژن، بخار آب، دی اکسید کربن، قطران و خاکستر تشکیل شده است. پس از تصفیه برای حذف قطران و خاکستر، محصول نهایی یعنی گاز سنتز به دست می‌آید که می‌توان از آن به عنوان سوخت استفاده کرد. این گاز سنتز، همانطور که اشاره شد، از سوخت های مختلفی تبدیل می شود که رایج ترین آنها موارد زیر هستند: نفت کوره، زغال سنگ، زیست توده پلاستیک و زباله های جامد شهری[۲۴]. گازی سازی[4] با چهار فاز مشخص می شود، یعنی: خشک کردن، برداشت آب موجود در سوخت؛ پیرولیز که با تجزیه مواد فرار مشخص می شود؛ احتراق، برای تامین گرما در سیستم؛ و در نهایت واکنشهای تبدیل به گاز که منجر به تولید محصول نهایی یعنی گاز سنتز می شود[۲۵].

اهمیت تولید محصولات پتروشیمی و افزایش بهره‌وری محصولات خام علاوه بر تأثیر مالی مثبت بر اقتصاد و جلوگیری از خام‌فروشی، در شرایط تحریمی ایران بسیار پر اهمیت است. تحریم‌های بین‌المللی باعث محدودیت فروش نفت خام ایران شده که این موضوع کاهش درآمدهای نفتی ایران را در پی داشته است. محدودیت‌های بین‌المللی بر صنعت پتروشیمی تأثیر چندانی نداشته است و مواد تولیدی این صنعت می‌تواند با عبور از تحریم‌ها به فروش برسد. توسعه پتروشیمی‌ها در این میان می‌تواند نقش مهمی برای عبور از محدودیت‌های بین‌المللی و افزایش اشتغال‌زایی در کشور ایفا کند. توسعه پالایشگاه‌های کشور با مشکلاتی همچون نبود سرمایه‌گذار خارجی و حجم بالای سرمایه موردنیاز برای

[4] gasification

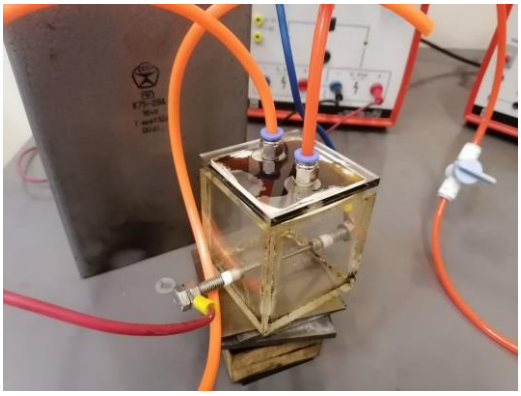
[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]

احداث پالایشگاه، هزینه‌بر بودن فرایند پالایش و مواد مورد استفاده در پالایش روبروست. این تحقیق به رفع این موانع و پالایش در دمای محیط بدون استفاده از کاتالیزور و با استفاده از انرژی پاک منجر خواهد شد.

۱- روش تحقیق

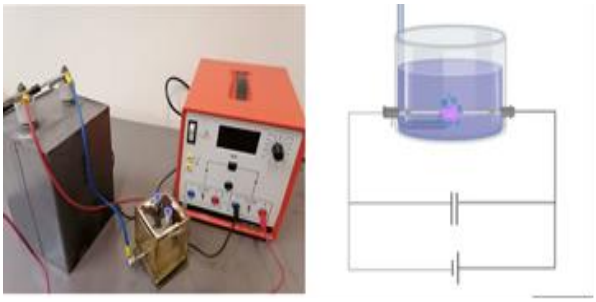
۱-۱ رآکتور

یک راکتور برای پردازش نفت سنگین و نفت کوره و تبدیل آن به گازهای سودمند طراحی شد. راکتور مکعبی شکل از پلکسی گلس ساخته شد و دو الکترود از جنس تنگستن که فاصله آن‌ها قابل‌تنظیم است در دو وجه روبروی رآکتور قرار داده شد. فاصله الکترودها ۲ میلی‌متر تنظیم شد. الکترودها به یک منبع تغذیه جریان مستقیم با ولتاژ متغیر بین ۰ تا ۵ کیلوولت متصل شد.



شکل ۱: نمای راکتور و الکترود ها

ابتدا نفت فوق سنگین در رآکتور ساخته شده قرار داده شد و با استفاده از گاز آرگون (گاز آرگون گاز نجیبی است که واکنشی با اجزای آزمایش نمی‌دهد.) و باز قراردادن کلیه شیرها، تمام اتصالات شیرها و رآکتور و محفظه از هوا خالی شد. به این ترتیب از آنجا که اکسیژن از مدار حذف می‌شود؛ تقریباً هیچ واکنش سوختنی در طی فرایند رخ نمی‌دهد. سپس کلیه اتصالات بسته می‌شود تا جلوی ورود هرگونه گاز دیگری به محیط گرفته شود. برای دستیابی به این منظور تا حد ممکن اتصالات عایق‌بندی شد. منبع تغذیه جریان مستقیم با ولتاژ ۵ کیلوولت تنظیم و به دو سر خازن با ظرفیت ۱ میکروفاراد متصل شد. سپس از دو سر خازن به دو سر الکترودها به‌وسیله سیم اتصال برقرار شد. تخلیه پالسی باانرژی۱۲,۵ ژول در هر پالس، در این مرحله تشکیل شد. برای بالا بردن سرعت ایجاد جرقه، کاهش ولتاژ مورد نیاز، به دلیل ویسکوز بودن مایع نفتی و سختی به‌وجود آوردن پلاسما در آن، با روش تخلیه پالسی در حباب گاز آرگون با سرعت بالاتر در آن پلاسما به وجود آورده شد. تولید پلاسما در حباب‌های گاز درون مایع، پتانسیل تولید حجم پلاسمای زیادی در مایع را فراهم می‌کند و درعین‌حال فرسایش الکترود را به حداقل می‌رساند.



شکل ۲: نمایش شماتیک و عکس کلی مدار و راکتور پلاسمای حبابی

وجود حباب‌های گاز محیطی را فراهم می‌کند که به قدرت میدان الکتریکی کمتری برای تجزیه نیاز دارد، بنابراین ولتاژ و انرژی ورودی موردنیاز برای تولید انواع مواد شیمیایی را کاهش می‌دهد. با وارد کردن حباب‌های گاز آرگون دقیقاً در زیر الکترودها، پلاسما را در حباب آرگون تشکیل می‌دهیم. تشکیل پلاسما درون حباب گاز آرگون باعث می‌شود انرژی پلاسما در سطح وسیع‌تری پخش شود و به کل مایع انتقال داده شود. پس از بکار گیری روش پلاسما در حباب گاز جرقه‌ها در ولتاژی کمتر از حالت سابق یعنی ۳ کیلو ولت ایجاد شد. از این رو حداقل انرژی مورد نیاز برای ایجاد جرقه الکتریکی به ۴,۵ ژول کاهش یافت. انرژی پلاسما زنجیره‌های بلند هیدروکربنی را شکسته و باعث به وجود آوردن فرآورده‌های گازی می‌شود. آزمایش در ولتاژ های ۳ ، ۴ و ۵ کیلو ولت انجام شد.

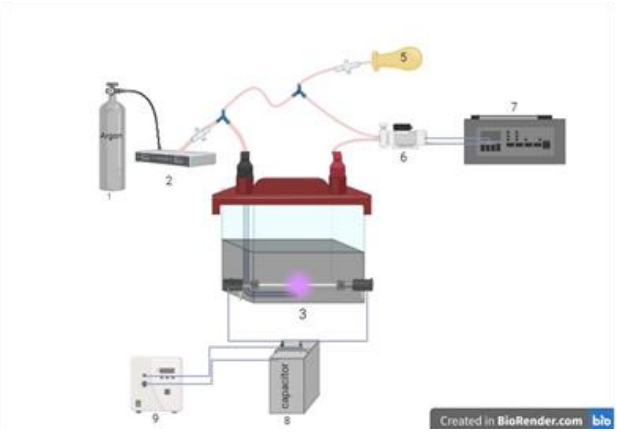
[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]

۲-۱ سیلندر جمع‌آوری گاز

در ادامه با نصب یک پمپ تخلیه هوا گاز به وجود آمده در رآکتور تخلیه شد و درون یک سیلندر عایق جمع‌آوری شد.

شکل ۳: سیلندر عایق طراحی شده برای جمع آوری گاز

برای مقرون‌به‌صرفه‌تر کردن فرایند و جلوگیری از مصرف بی‌وقفه گاز آرگون در طی آزمایش، مدار ورود گاز به‌صورت چرخه باز طراحی شد به این صورت که مدار با گاز آرگون شستشو شده و سپس شیر ورود گاز آرگون بسته شد و پس از طراحی مجدد مدار به شکل شماره ۵ پمپ روشن شده و گاز تولید شده از شکستن هیدرو کربن‌ها و آرگون موجود در مدار، بعنوان منبع گاز برای پلاسمای حبابی استفاده شد.



شکل ۴: مدار آزمایش شامل۱-کپسول گاز آرگون۲-دبی سنج جرمی ۳-راکتور ۴-الکترود ها ۵-سیلندر گاز ۶-پمپ وکیوم ۷-منبع تغذیه پمپ ۸-خازن ۹-منبع تغذیه جریان مستقیم

به‌وجودآوردن چرخه گاز و پرهیز از دمیدن مکرر آرگون در مدار نتایج کروماتوگرافی گازی را از لحاظ درصد فرآورده تولید شده بهبود بخشید.

۳-۱ کروماتوگرافی

کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) یک روش تحلیلی ترکیبی است که برای شناسایی، تعیین مقدار و مطالعه ترکیبات شیمیایی استفاده می‌شود. این روش شامل دو بخش اصلی است: کروماتوگرافی گازی (GC) و طیف‌سنجی جرمی (MS). اساس کار آن‌ها به‌صورت زیر است:

کروماتوگرافی گازی: در این بخش، نمونه وارد سیستم شده و ترکیبات مختلف آن از هم جدا می‌شوند.

ابتدا نمونه (معمولاً مایع یا گاز) به دستگاه تزریق می‌شود. گاز خالص (مثل هلیوم یا نیتروژن) به‌عنوان فاز متحرک عمل کرده و نمونه را از طریق ستون GC جابه‌جا می‌کند. نمونه از یک ستون بلند و باریک (معمولاً پر شده با فاز ساکن) عبور می‌کند. ترکیبات مختلف بر اساس خصوصیات فیزیکی و شیمیایی (مثل نقطه جوش و قطبیت) و برهم‌کنش با فاز ساکن، در زمان‌های متفاوت از ستون خارج می‌شوند. در آخر ترکیبات جدا شده توسط GC وارد طیف‌سنج جرمی می‌شوند و آنالیز جرمی انجام می‌گیرد.

- یونیزاسیون :ترکیبات به یون تبدیل می‌شوند. معمولاً با استفاده از بمباران الکترونی[5] مولکول‌ها به قطعات کوچک‌تر شکسته می‌شوند.
- تفکیک یون‌ها :یون‌ها با استفاده از یک آنالیزور جرمی بر اساس نسبت جرم به بار (m/z) جدا می‌شوند.

[5] Electron Impact

[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]

- آشکارسازی :یون‌ها به آشکارساز برخورد کرده و سیگنال الکتریکی ایجاد می‌کنند. این سیگنال‌ها به یک طیف جرمی تبدیل می‌شوند.

خروجی GC-MS :

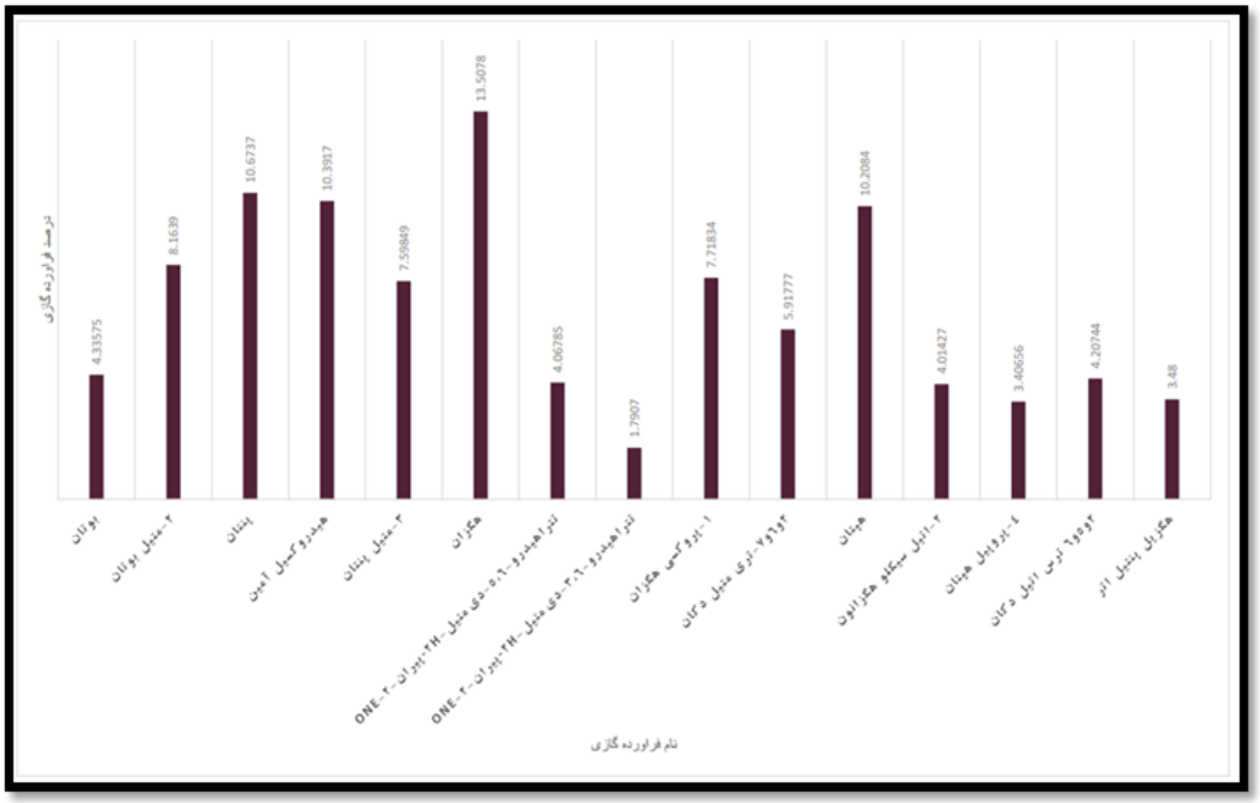
- کروماتوگرام: نموداری از شدت سیگنال بر حسب زمان خروج ترکیبات از ستون. (هر پیک نشان‌دهنده یک ترکیب است.)
- طیف جرمی: نموداری از شدت یون‌ها بر حسب نسبت جرم به بار (m/z) برای هر ترکیب که به شناسایی ساختار شیمیایی کمک می‌کند.

در این تحقیق از دستگاه کروماتوگرافی مدل GC7890AMSD5975 برای شناسایی ترکیبات فراورده گازی استفاده شد. بعلاوه برای بررسی ترکیبات نمونه نفتی پیش و پس از اعمال پلاسما از دستگاه کروماتوگرافی GC model: 6890 series Mass model : 5973 استفاده شد.

۲- یافته ها

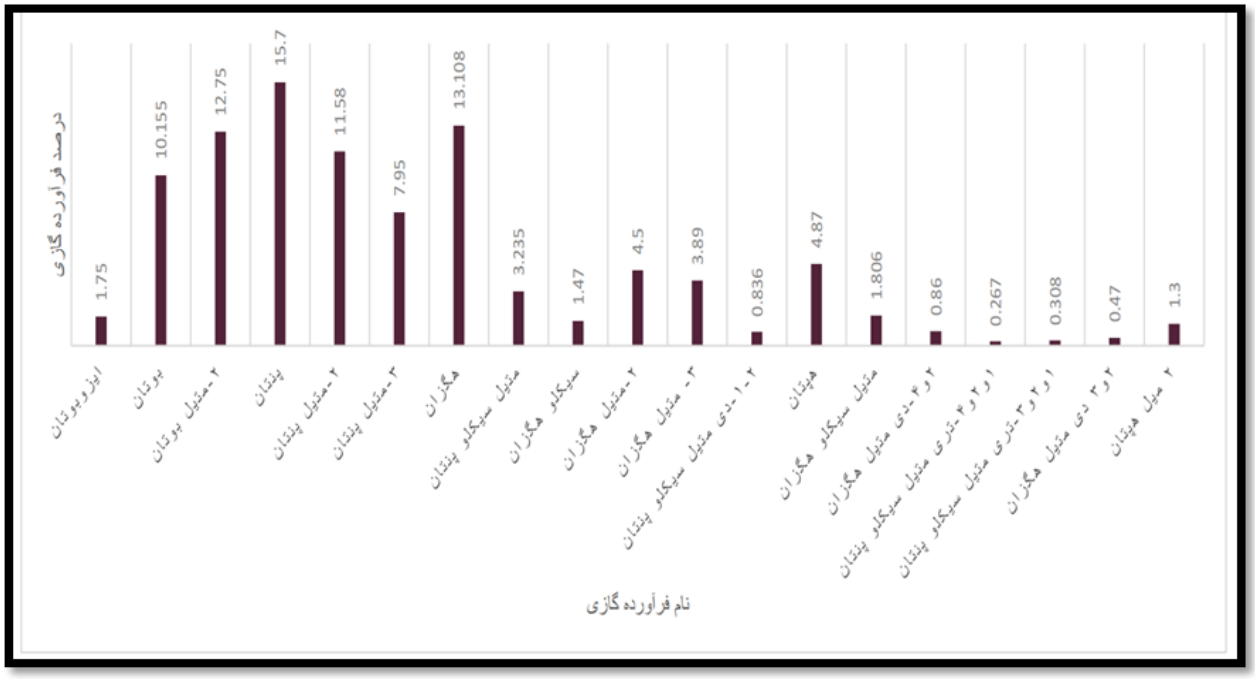
کروماتوگرافی گازی در دو مرحله یکی قبل از طراحی چرخه گاز و دیگری با اعمال چرخه گاز انجام شد که نمودارهای آن به ترتیب در شکل های ۵ و ۶ نمایش داده می‌شوند.

همان‌طور که نتایج کروماتوگرافی گازی نشان می‌دهد به‌وجود آوردن چرخه گاز درصد و نوع فرآورده‌های گازی را بهبود بخشیده است. اما بررسی‌ها نشان داد تغییر ولتاژ در محدوده ۳ تا ۵ کیلو ولت تغییر محسوسی بر ارتقاء کیفیت فراورده های گازی و شدت ایجاد جرقه نداشت. بنابرین جهت صرفه اقتصادی بیشتر ولتاژ بر روی ۳ کیلو ولت قرار داده شد. از اصلی‌ترین فراورده‌های تولید شده که بیشترین درصد را دارند می‌توان به پنتان، بوتان، هگزان و ایزو بوتان اشاره کرد که در ادامه به ذکر مختصری از کاربردهای آن‌ها خواهیم پرداخت.



شکل ۵: نتایج کروماتوگرافی نمونه گازی پیش از اعمال چرخه گازی

[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]



شکل ۶: نتایج کروماتوگرافی نمونه گازی پس از اعمال چرخه گازی

هزینه تولید هیدروکربن سبک نیز بر قیمت آن تأثیر می‌گذارد. هزینه تولید هیدروکربن سبک به عوامل مختلفی بستگی دارد که برخی از مهم‌ترین آنها عبارت‌اند از:

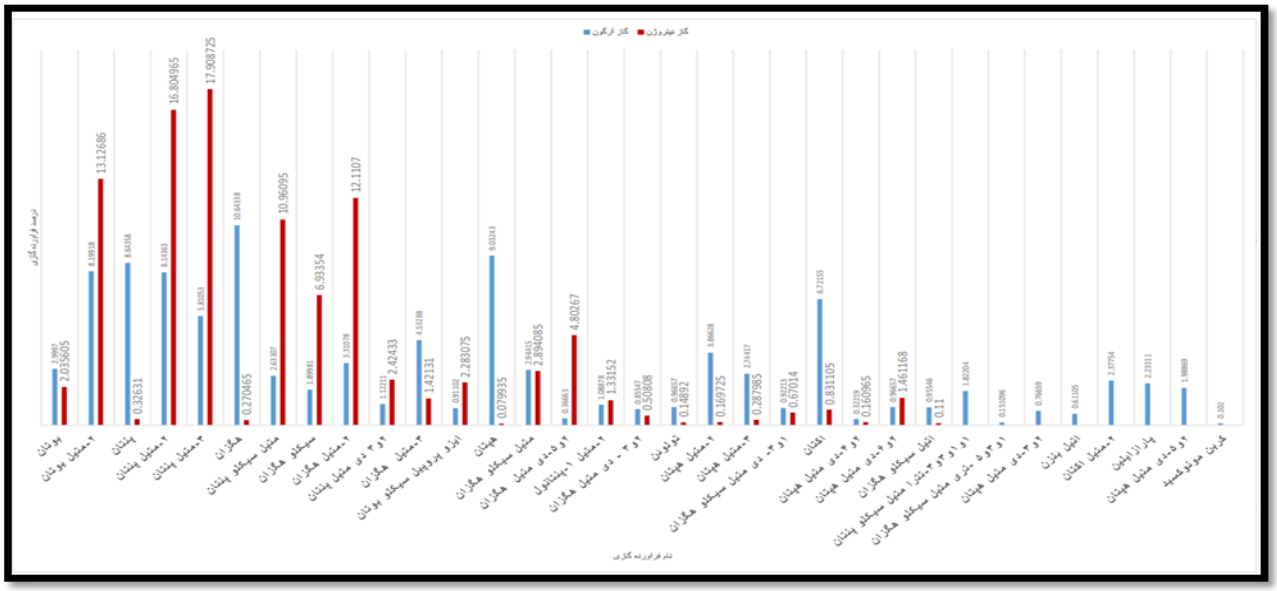
هزینه استخراج نفت خام و گاز طبیعی یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر هزینه تولید هیدروکربن سبک است. بعلاوه هزینه پالایش نفت خام و گاز طبیعی، هزینه حمل‌ونقل هیدروکربن سبک نیز بر قیمت آن تأثیر می‌گذارد. باتوجه به کاربردهای مختلف هیدروکربن‌های سبک‌وسنگین، می‌توان گفت که هر دو نوع هیدروکربن ارزش اقتصادی بالایی دارند. هیدروکربن‌های سبک به‌عنوان سوخت در صنایع مختلف، از جمله حمل‌ونقل، نیروگاه‌ها و مصارف خانگی استفاده می‌شوند. همچنین، به‌عنوان مواد اولیه برای تولید بسیاری از محصولات شیمیایی، از جمله پلاستیک، رنگ، دارو و الیاف مورداستفاده قرار می‌گیرند. هیدروکربن‌های سنگین نیز به‌عنوان سوخت در صنایع مختلف، از جمله نیروگاه‌ها و تولید برق استفاده می‌شوند. همچنین، به‌عنوان مواد اولیه برای تولید بسیاری از محصولات شیمیایی، از جمله قیر، پلاستیک و لاستیک مورداستفاده قرار می‌گیرند. برخی از هیدروکربن‌های تولید شده در این طرح کاربردهایی به شرح زیر دارند که تولید آن‌ها را اهمیت می‌بخشد.

از پنتان به‌عنوان یک سوخت قابل‌حمل و در برخی موارد به‌عنوان جایگزین سوخت بنزین استفاده می‌شود. گاز پنتان به‌عنوان یکی از مواد اولیه برای تولید پلاستیک‌ها، تولید قطعات خودرو برای تولید رنگ‌ها و رزین‌ها، برای تولید مواد شیمیایی مورداستفاده قرار می‌گیرد، از جمله اتیلن، پروپیلن، بوتادین. استفاده در صنعت نفت و گاز، گاز پنتان به‌عنوان یکی از مواد اولیه برای تولید بنزین و سایر محصولات نفتی مورداستفاده قرار می‌گیرد. استفاده در صنعت خودروسازی، گاز پنتان برای تولید قطعات خودرو مورداستفاده قرار می‌گیرد.

بوتان به‌عنوان یک ماده شیمیایی در ساخت انواع مواد شیمیایی آلی از قبیل استیک اسید، بوتادین، لاستیک‌های مصنوعی، بوتانول، اتان و پروپیلن و به‌عنوان یک جزء در گازهای کالیبراسیون برای صنایع گاز، نفت و صنایع شیمیایی استفاده می‌شود. بعلاوه مخلوط بوتان و هلیوم در شمارنده‌های ذرات یونی مورداستفاده قرار می‌گیرد.

ایزو بوتان به‌عنوان سوخت گرمایشی در منازل، هتل‌ها، رستوران‌ها و کشاورزی مورداستفاده قرار می‌گیرد. بعلاوه در صنایع مختلف از جمله متالوژی، شیشه و سرامیک به‌عنوان

[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]



شکل ۷- درصد اجزاء نمونه نفتی پیش و پس از اعمال پلاسما

سوخت و همچنین به‌عنوان یک واسطه در تولید سوخت هواپیما مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد.

نفت برجای‌مانده پس از اعمال پلاسما بر آن نیز مورد آزمایش قرار گرفت. به دلیل وجود مقادیر زیاد آسفالتین، نفت‌های فوق سنگین عملاً فقط برای تولید قیر و آسفالت به کار می‌روند. در این طرح از آن گازهای سودمند استخراج شد و پسماند نهایی همچنان برای تولید محصولاتی که قبلاً از آن تولید می‌شد مناسب است. برای اطمینان از تغییر حالت ندادن نمونه نفتی برجای‌مانده طی فرایند، ده دقیقه بیشتر از مراحل تولید گاز نمونه نفتی در معرض پلاسما قرار داده شد و نتایج کروماتوگرافی نمونه نفتی پیش و پس از قرارگیری در معرض پلاسما به شرح زیر است:

۳- چشم انداز آینده

در به‌دست آوردن فرآورده، پالایشگاه‌ها مواد شیمیایی دیگری تولید می‌کنند که برخی از آنها در فرایندهای شیمیایی برای تولید پلاستیک و سایر مواد مفید مورد استفاده قرار می‌گیرند. کربن، به شکل کک نفتی و هیدروژن نیز ممکن است به‌عنوان فرآورده‌های مواد پتروشیمی تولید شود. هیدروژن تولید شده اغلب به‌عنوان یک محصول واسطه برای سایر فرایندهای پالایشگاه نفت مانند هیدروکراکینگ و هیدروسولفوریزاسیون استفاده می‌شود. اما در ادامه این طرح در صدد تست‌هایی جهت شناسایی هیدروژن به عنوان محصول و فرآورده نهایی هستیم. به علت اشتعال پذیری زیاد هیدروژن و از آن جا که معمولاً هیدروژن بلافاصله پس از تولید به مصرف می‌رسد و ذخیره‌سازی آن چالش برانگیز است، تست درصد هیدروژن به‌دست آمده در این طرح از چالش‌هایی است که درصدد رفع آن هستیم. باتوجه‌به طرح‌های مشابه پیش‌بینی می‌شود حدود ۵۰ درصد گاز حاصل از فرایند را هیدروژن تشکیل می‌دهد.

از آنجا که محدوده ولتاژی مورد استفاده در مقاله تغییر محسوسی در فراورده‌های نهایی ایجاد نکرد بررسی محدوده ولتاژی متفاوت جهت بررسی فراورده‌ها با تغییر ولتاژ در دستور کار قرار می‌گیرد. بعلاوه تغییرات در شدت جریان حباب گاز، نوع گاز حامل نیز از مواردی است که در جهت بهینه سازی فرایند مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

منابع

[۱] S. M. Slavens, "Microplasma Ball Reactor for Liquid Hydrocarbon Conversion," ۲۰۱۴.

[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]

driven sustainable pyrolysis oil upgrading to jet fuel under near-ambient conditions," *EES Catalysis*, vol. ۲, no. ۲, pp. ۶۴۷-۶۶۳, ۲۰۲۴.

[۱۱] H. Hao, P. Lian, J. Gong, and R. Gao, "Theoretical study on the hydrogenation mechanisms of model compounds of heavy oil in a plasma-driven catalytic system," *Catalysts*, vol. ۸, no. ۹, p. ۳۸۱, ۲۰۱۸.

[۱۲] P. J. Bruggeman *et al.*, "Plasma–liquid interactions: a review and roadmap," *Plasma sources science and technology*, vol. ۲۵, no. ۵, p. ۰۵۳۰۰۲, ۲۰۱۶.

[۱۳] A. D'Angola, G. Colonna, and E. Kustova, "Thermal and non-thermal plasmas at atmospheric pressure," vol. ۱۰, ed: Frontiers Media SA, p. ۸۵۲۹۰۵, ۲۰۲۲.

[۱۴] J. Amouroux and M. Nikravech, "Process for the hydrocracking of a hydrocarbon feedstock and hydrocracking plant for carrying," ed: Google Patents, ۱۹۹۰.

[۱۵] H. Gil, "Method of upgrading bitumen and heavy oil," ed: Google Patents, ۲۰۰۹.

[۱۶] Y. Matsui, S. Kawakami, K. Takashima, S. Katsura, and A. Mizuno, "Liquid-phase fuel re-forming at room temperature using nonthermal plasma," *Energy & fuels*, vol. ۱۹, no. ۴, pp. ۱۵۶۱-۱۵۶۵, ۲۰۰۵.

[۱۷] J. Norem, Z. Insepov, and A. Hassanein, "An integrated approach to understanding RF vacuum arcs," *Scientific Reports*, vol. ۱۱, no. ۱, p. ۲۳۶۱, ۲۰۲۱.

[۱۸] Y. Le Godec and S. Le Floch, "Recent developments of high-pressure spark plasma sintering: an overview of current applications, challenges and future directions," *Materials*, vol. ۱۶, no. ۳, p. ۹۹۷, ۲۰۲۳.

[۲] R. Ganapathi, A. Henni, and E. Shirif, "Solubility of carbon dioxide and ethane in Lloydminster heavy oil: Experimental study and modelling," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. ۱۰۰, no. ۶, pp. ۱۲۳۵-۱۲۴۳, ۲۰۲۲.

[۳] R. Santos, W. Loh, A. Bannwart, and O. Trevisan, "An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. ۳۱, pp.۵۷۱-۵۹۰, ۲۰۱۴.

[۴] S. Houda, C. Lancelot, P. Blanchard, L. Poinel, and C. Lamonier, "Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review," *Catalysts*, vol. ۸, no. ۹, p. ۳۴۴, ۲۰۱۸.

[۵] M. Al-Samhan, J. Al-Fadhli, A. M. Al-Otaibi, F. Al-Attar, R. Bouresli, and M. S. Rana, "Prospects of refinery switching from conventional to integrated: An opportunity for sustainable investment in the petrochemical industry," *Fuel*, vol. ۳۱۰, p. ۱۲۲۱۶۱, ۲۰۲۲.

[۶] J. D. Ampah *et al.*, "Study on characteristics of marine heavy fuel oil and low carbon alcohol blended fuels at different temperatures," *Fuel*, vol. ۳۱۰, p. ۱۲۲۳۰۷, ۲۰۲۲.

[۷] N. Gao, J. Li, C. Quan, and H. Tan, "Product property and environmental risk assessment of heavy metals during pyrolysis of oily sludge with fly ash additive," *Fuel*, vol. ۲۶۶, p. ۱۱۷۰۹۰, ۲۰۲۰.

[۸] S. S. Bello *et al.*, "A review on the reaction mechanism of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation in heavy oil upgrading," *Energy & Fuels*, vol. ۳۵, no. ۱۴, pp ۱۰۹۹۸-۱۱۰۱۶. ۲۰۲۱

[۹] R. Prajapati, K. Kohli, and S. K. Maity, "Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review," *Fuel*, vol. ۲۸۸, p. ۱۱۹۶۸۶, ۲۰۲۱.

[۱۰] H. M. Nguyen, A. Omidkar, W. Li, Z. Li, and H. Song, "Non-thermal plasma catalysis

[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]

biomass DFBGs," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. ۱۵, no. ۱, pp. ۴۸۲-۴۹۲, .۲۰۱۱

[۲۴] G. Council, "GASIFICATION The waste-to-energy solution," ed, .۲۰۱۴

[۲۵] V. Galvita, V. Messerle, and A. Ustimenko, "Hydrogen production by coal plasma gasification for fuel cell technology," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. ۳۲, no. ۱۶, pp .۳۸۹۹-۳۹۰۶, ۲۰۰۷

[۱۹] H. Lesueur, A. Czernichowski, and J. Chapelle, "Electrically assisted partial oxidation of methane," *International journal of hydrogen energy,* vol. ۱۹, no. ۲, pp. ۱۳۹-۱۴۴, .۱۹۹۴

[۲۰] P. Bruggeman and C. Leys, "Non-thermal plasmas in and in contact with liquids," *Journal of Physics D: Applied Physics,* vol. ,۴۲ no. ۵, p. ۰۵۳۰۰۱, .۲۰۰۹

[۲۱] I. E. Agency, *World energy outlook*. OECD/IEA Paris, .۲۰۰۹

[۲۲] C. Guizani, F. E. Sanz, and S. Salvador, "Influence of temperature and particle size on the single and mixed atmosphere gasification of biomass char with H۲O and CO۲," *Fuel Processing Technology,* vol. ۱۳۴, pp. ۱۷۵-۱۸۸, .۲۰۱۵

[۲۳] K. Göransson, U. Söderlind, J. He, and W. Zhang, "Review of syngas production via

[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]

JMRPh. (7)(2): 50-61, Autumn and Winter, 2023

Generating gaseous products based on heavy oil refining by using non-thermal plasma

[1] Kamal Haji-Sharifi, [1] Fatemeh Shirkavand, [1] Hasan Mahdian , Mahdi Bakhshzad Mahmoodi[1]

[1*] Plasma Department, Kharazmi University, Tehran, Iran

Article details

Received: 2024/08/6
Accepted: 2024/12/29
Published: 2024/12/31

ISSN: 2588-493x
eSSN: 2588-4821

Correspondence email: Fatemehshirkavand777@gmail.com

Abstract

Production of gaseous products through non-thermal plasma technology is an innovative method for refining heavy oil or petroleum residues. In this study, plasma sparks were generated in gas bubbles to break the hydrocarbon bonds in oil and produce valuable gaseous products. This research aims to develop a more efficient and sustainable method for refining heavy oil or distillation column residues using non-thermal plasma. This study describes the construction of a reactor designed at the Plasma Research Institute of Kharazmi University, the stages and circuitry for generating plasma sparks, the method of gas collection, and the analysis techniques for gaseous products. Heavy oil was poured into the reactor, and argon gas was used to purge the circuit of oxygen. Additionally, plasma sparks were generated in argon gas bubbles injected into the oil. The paper examines the utilization and optimization of gas usage in the process. The primary gaseous products obtained, forming the highest percentage of the gas mixture, were hexane (13.8%), pentane (15.7%), and 2-methylbutane (12.75%). After plasma application and gaseous product storage, the remaining heavy oil exhibited no significant changes in its state and remained suitable for its original uses.

Keywords: heavy oil, Gasification, non-thermal plasma

[Downloaded from jmrph.khu.ac.ir on 2025-01-30]