

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

دکتر کمال حاجی شریفی^۱، فاطمه شیرکوند^{۱*}، دکتر حسن مهدیان^۱ و مهدی بخش زاد محمودی^۱

^۱ تهران، مفتاح جنوبی، دانشگاه خوارزمی، پژوهشکده پلاسما

چکیده

اطلاعات مقاله

تولید فرآورده های 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. به طور کلی، هدف این تحقیق توسعه روش کارآمدتر و پایدارتر برای پالایش نفت سنگین یا باقیمانده های 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 جمع آوری گاز و روش سنجش فرآورده های گازی بررسی می شود. در راکتور نفت سنگین ریخته شد و از گاز آرگون برای پاک کردن مدار از اکسیژن استفاده شد. بعلاوه در حباب های گاز آرگون که درون مایع نفتی دمیده شدند جرقه های پلاسما ایجاد شد. در مقاله به بررسی نحوه بکار گیری و بهینه سازی استفاده از گاز پرداخته می شود. فرآورده های گازی به دست آمده ای که بیشترین درصد مخلوط گازی را تشکیل می دهند؛ هگزان (۱۳،۸ درصد)، پنتان (۱۵،۷ درصد)، ۲-متیل بوتان (۱۲،۷۵ درصد) هستند. پس از اعمال پلاسما و ذخیره سازی فرآورده گازی، نفت سنگین باقی مانده دچار تغییر حالت محسوس نگشته و همچنان برای مصارف قبل قابل بهره برداری است.

واژگان کلیدی: هیدروکربن، پلاسما، پلاسمای غیرحرارتی، گازی سازی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۵/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۹

تاریخ چاپ: ۱۴۰۳/۱۰/۱۲۰

شاپای چاپی: 2588-493x

شاپای الکترونیکی: 2588-4921

* نویسنده مسئول

Fatemehshirkavand777@gmail.com
il.com



مقدمه

با پایان یافتن ذخایر نفت خام متعارف جهان، تلاش برای گسترش استفاده از منابع انرژی بیشتر صورت می گیرد. درحالی که مقدار نفت خام سبک که به راحتی قابل دسترسی است به سرعت در حال کاهش است، شرکت ها به دنبال راه های جدیدی برای استخراج و فراوری نفت با کارآمدی بیشتر هستند. این امر نگاه ها را به روی نفت های غیرمتعارف باز کرده است. استخراج انرژی از این نفت های سنگین

دشواری از نفت های خام سبک تر 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 نفت های سنگین، چسبناک هستند که تصفیه و حمل و نقل آنها را دشوار می کند. فناوری پلاسما این پتانسیل را دارد که تصفیه نفت های غیرمتعارف را انجام دهد [۱].

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 [۳, ۲]. 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 آسفالتین ها، رزین ها و پارافین های با وزن مولکولی بالا، پردازش روغن های سنگین را از طریق روش های مرسوم پیچیده می کند [۵, ۶]. روش های پردازش فعلی برای هیدروکربن های سنگین (ویرایش شکنی، کک سازی تأخیری، هیدروپیرولیز و ترک خوردگی 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 بالاست و برای انجام فرآیند به کاتالیزورهای 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^۱ و هیدروژناسیون. فرایندهای دفع کربن، محصولات سبک را از نفت سنگین با شکستن حرارتی استخراج می کنند که معمولاً منجر به کیفیت ضعیف محصولات سبک می شود. فرایند هیدروژناسیون می تواند از تشکیل کک جلوگیری کرده و کیفیت محصولات سبک را با استفاده از یک کاتالیزور تحت فشار جزئی بالای هیدروژن بهبود بخشد. با این حال، فرایند هیدروژناسیون با دو مشکل مواجه است: ۱- هزینه بالای عملیات ۲- ساخت راکتور به دلیل فشار بالای هیدروژن و از کار افتادن کاتالیزور به دلیل رسوب کربن و فلزات روی سطح کاتالیزور؛ بنابراین، توسعه فناوری جدیدی برای کاهش فشار جزئی بالای هیدروژن و حل مشکل از کار افتادن کاتالیزور ضروری است [۱۱].

توسعه پالایشگاه های کشور با مشکلاتی همچون نبود سرمایه گذار خارجی و حجم بالای سرمایه مورد نیاز برای احداث پالایشگاه، هزینه بردن فرایند پالایش و مواد مورد استفاده 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 می شود؛ بنابراین این طرح از لحاظ زیست محیطی اهمیت دارد. ساخت پالایشگاه نیازمند مساحت زیاد زمین و سرمایه کلان و دستگاه های گران قیمت است. این طرح امکان تبدیل پالایشگاه های عظیم به کارخانه های کوچک که با سرمایه های خرد مردمی تأسیس می شود را دارد.

جایگزینی راکتورها و کوره های با دمای بالا با راکتورهای پلاسما با استفاده از الکتریسیته بدون کربن به طور قابل توجهی انتشار کربن دی اکسید را کاهش می دهد. فناوری های پلاسما برای پالایش نفت های سنگین، استفاده از هیدروژن را کاهش می دهد و همچنین استفاده از کاتالیزورهای گران قیمت را حذف می کند. عمل پلاسما بر روی هیدروکربن ها منجر به واکنش های اولیه مانند تحریک، تفکیک و یونیزاسیون می شود. ذرات فعال شیمیایی حاصل از این واکنش ها (رادیکال ها، یون ها و ذرات برانگیخته) به سرعت باز ترکیب می شوند؛ تا محصولاتی پایدار تشکیل دهند [۱۲].

پلاسما، گاز یونیزه شده ای است که همه یا بخش قابل توجهی از اتم های آن یک یا چند الکترون از دست داده و به کاتیون تبدیل شده باشند. از مهم ترین تفاوت های گاز و پلاسما این است که پلاسما دارای هدایت الکتریکی بسیار بالا؛ حساسیت بیشتر به میدان های الکتریکی و مغناطیسی نسبت به میدان گرانشی است؛ حرکت ذرات باردار منجر به تولید میدان مغناطیسی و الکتریکی خودسازگار می شود.

باتوجه به انرژی ذرات و دمای پلاسما، بین پلاسمای حرارتی و پلاسمای غیرحرارتی تمایز قائل می شوند. اصلی ترین تفاوت

¹ Carbon rejection

واکنش‌های ترموکاتالیستی، که معمولاً در دماها و فشارهای بالا انجام می‌شوند؛ مناسب می‌کند.

درحالی‌که نمونه‌هایی از کاربردهای پلاسما در مقیاس بزرگ نشان داده شده 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 پر قدرت از جمله یک راکتور و منبع تغذیه دارد. حل این مشکلات برای راه‌اندازی فرایندهای پلاسما در مقیاس بزرگ مورد نیاز 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 در حال توسعه 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 کوتاه مدت ایجاد می‌شود. این پلاسما معمولاً

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 هیدروکربن‌های گازی کمک می‌کند [۱۴، ۱۵]. با این حال، بخش قابل توجهی از توان ورودی برای تولید پلاسمای حرارتی از طریق گرم کردن سیستم از بین می‌رود. در مقابل، پلاسمای غیر حرارتی به توان نسبتاً کمی نیاز دارد و باعث افزایش آشکار دمای سیستم نمی‌شود. تولید گونه‌های بسیار واکنش‌پذیر، مانند رادیکال‌ها و سایر ذرات فعال، یک مزیت مهم پلاسمای غیر حرارتی برای فرایندهای 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 فرایندهای شیمیایی، واکنش‌های شدیداً 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، فرایندهای پلاسما را از نظر انرژی و برای

² - Arc Plasma

³- Spark Plasma

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 می‌تواند غیر حرارتی یا حرارتی باشد. این تحقیق با توجه به ولتاژ اعمالی در دسته پلاسمای غیر حرارتی قرار می‌گیرد. 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 می‌شود. هنگامی که تخلیه جرقه اتفاق می‌افتد مقدار زیادی جریان از الکترودها عبور می‌کند. وقتی انرژی خازن تمام شد، دشارژ قطع می‌شود و در واقع جرقه به حالت پایدار نمی‌رسد. این موضوع اجازه می‌دهد تا دمای گاز نسبتاً پایین باقی بماند، در حالی که تخلیه می‌تواند قدرت بالا داشته باشد [۱۹]. در این تحقیق نیز از تخلیه جرقه برای 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 الکتروده 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 مورد استفاده قرار گیرند [۲۰].

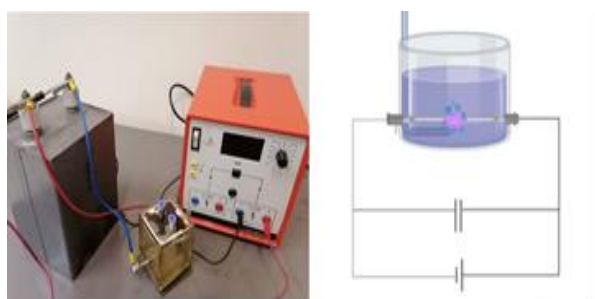
تولید پلاسما در حباب‌های گاز زیر مایع، پتانسیل تولید حجم پلاسمای زیادی در مایع را فراهم می‌کند و درعین حال فرسایش الکتروده را به حداقل می‌رساند. وجود حباب‌های گاز محیطی را فراهم می‌کند که به قدرت میدان الکتریکی کمتری برای تجزیه نیاز دارد، بنابراین ولتاژ و انرژی ورودی موردنیاز برای تولید انواع مواد شیمیایی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

از آن جا که سوخته‌های فسیلی هر روز کمتر می‌شوند [۲۱] باید از آن‌ها بیشترین بهره را برد و آن‌ها 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 می‌کند [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 سوخت‌های مختلفی تبدیل می‌شود که رایج‌ترین آنها موارد زیر هستند: نفت کوره، زغال سنگ، زیست توده پلاستیک و زباله‌های جامد شهری [۲۴]. گازی سازی^۴ با چهار فاز مشخص می‌شود، یعنی: خشک کردن، برداشت آب موجود در سوخت؛ پیرولیز که با تجزیه مواد فرار مشخص می‌شود؛ احتراق، برای تامین گرما در سیستم؛ و در نهایت واکنش‌های تبدیل به گاز که منجر به تولید محصول نهایی یعنی گاز سنتز می‌شود [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

^۴ gasification

متصل شد. سپس از دو سر خازن به دو سر الکترودها به وسیله سیم اتصال برقرار شد. تخلیه پالسی با انرژی ۱۲,۵ 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 به وجود 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 می کند و در عین حال فرسایش الکتروود را به حداقل می رساند.



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

وجود حبابهای گاز محیطی را فراهم می کند که به قدرت میدان الکتریکی کمتری برای تجزیه نیاز دارد، بنابراین ولتاژ و انرژی ورودی مورد نیاز برای تولید انواع مواد شیمیایی را کاهش می دهد. با وارد کردن حبابهای گاز آرگون دقیقاً در زیر الکترودها، پلاسما را در حباب آرگون تشکیل می دهیم. تشکیل پلاسما درون حباب گاز آرگون باعث می شود انرژی پلاسما در سطح وسیع تری پخش شود و به کل مایع انتقال داده شود. پس از بکار گیری روش پلاسما در حباب گاز جرقه ها 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 زنجیره های بلند هیدروکربنی را شکسته و باعث به وجود آوردن فرآورده های گازی می شود. آزمایش در ولتاژهای ۳، ۴ و ۵ کیلو ولت انجام شد.

احداث پالایشگاه، هزینه بر 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 راکتور

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 الکتروود از جنس تنگستن که فاصله آنها قابل تنظیم است در دو وجه روبروی راکتور قرار داده شد. فاصله الکترودها ۲ میلی متر تنظیم شد. الکترودها به یک منبع تغذیه جریان مستقیم با ولتاژ متغیر بین ۰ تا ۵ کیلوولت متصل شد.



شکل ۱: نمای راکتور و الکتروودها

ابتدا نفت فوق سنگین در راکتور ساخته شده قرار داده شد و با استفاده از گاز آرگون (گاز آرگون گاز نجیبی است که واکنشی با اجزای آزمایش نمی دهد) و باز قراردادن کلیه شیرها، تمام اتصالات شیرها و راکتور و محفظه از هوا خالی شد. به این ترتیب از آنجا که اکسیژن از مدار حذف می شود؛ تقریباً هیچ واکنش سوختنی در طی فرایند رخ نمی دهد. سپس کلیه اتصالات بسته می شود تا جلوی ورود هرگونه گاز دیگری به محیط گرفته شود. برای دستیابی به این منظور تا حد ممکن اتصالات عایق بندی شد. منبع تغذیه جریان مستقیم با ولتاژ ۵ کیلوولت تنظیم و به دو سر خازن با ظرفیت ۱ میکروفاراد

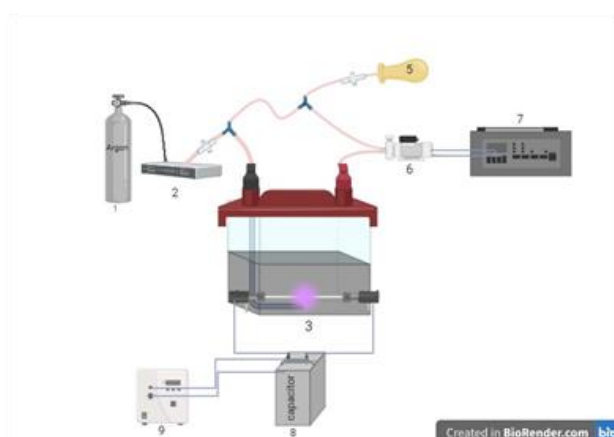
۱-۲ سیلندر جمع‌آوری گاز

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



شکل ۳: سیلندر عایق طراحی شده برای جمع‌آوری گاز

برای مقرون به صرفه‌تر کردن فرایند و جلوگیری از مصرف بی‌وقفه گاز آرگون در طی آزمایش، مدار ورود گاز به صورت 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 حبایی استفاده شد.



شکل ۴: مدار آزمایش شامل ۱-کپسول گاز آرگون ۲-دبی سنج جرمی ۳-راکتور ۴-الکترودها 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.

۱-۳ 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 به صورت 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) به عنوان 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^۵ 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.

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 می شوند.

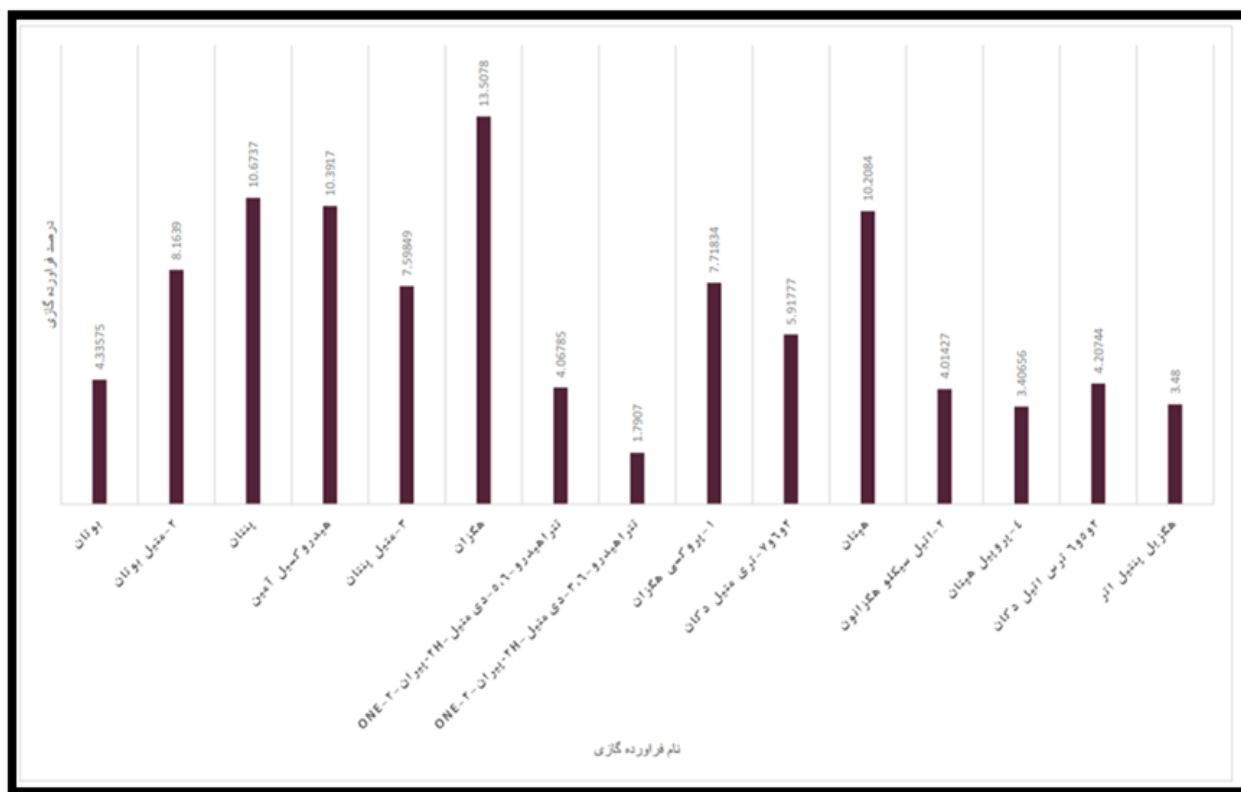
همان طور که نتایج کروماتوگرافی گازی نشان می دهد به وجود آوردن چرخه گاز درصد و نوع فرآورده های گازی را بهبود بخشیده است. اما بررسی ها نشان داد تغییر ولتاژ در محدوده ۳ تا ۵ کیلو ولت تغییر محسوسی بر ارتقاء کیفیت فرآورده های گازی و شدت ایجاد جرقه نداشت. بنابراین جهت صرفه اقتصادی بیشتر ولتاژ بر روی ۳ کیلو ولت قرار داده شد. از اصلی ترین فرآورده های تولید شده که بیشترین درصد را دارند می توان به پنتان، بوتان، هگزان و ایزو بوتان اشاره کرد که در ادامه به ذکر مختصری از کاربردهای آن ها خواهیم پرداخت.

- آشکارسازی یون ها به آشکارساز برخورد کرده و سیگنال الکتریکی ایجاد می کنند. این سیگنال ها به یک طیف جرمی تبدیل می شوند.

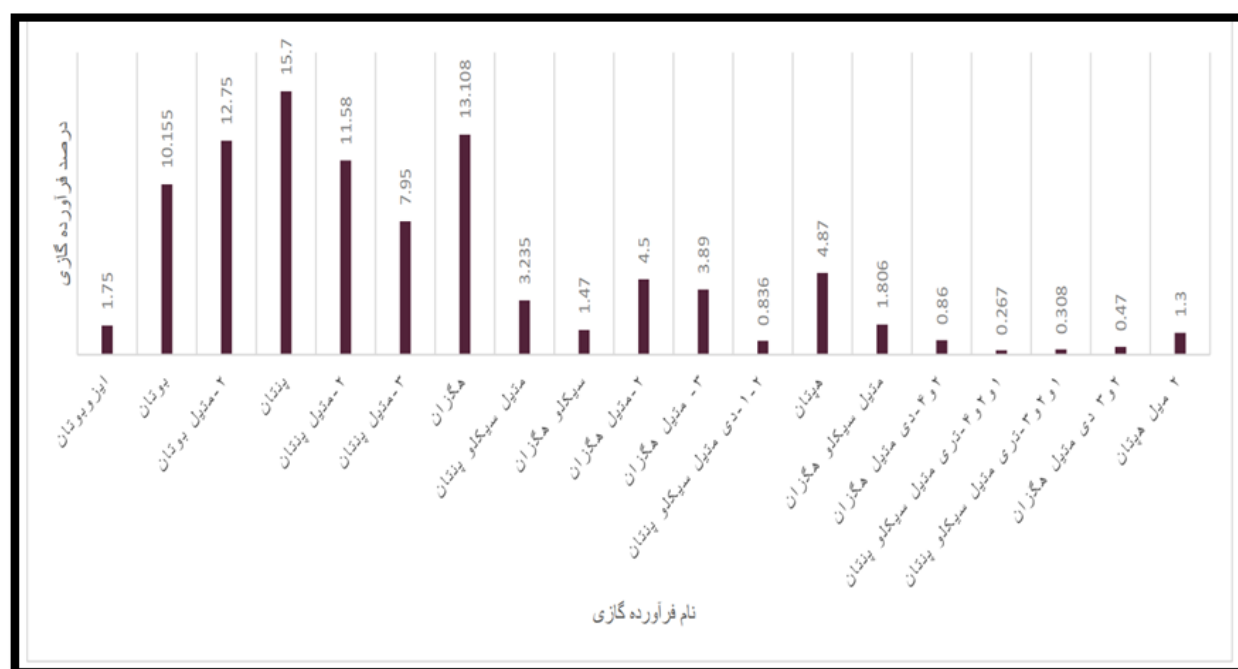
خروجی GC-MS :

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

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



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



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

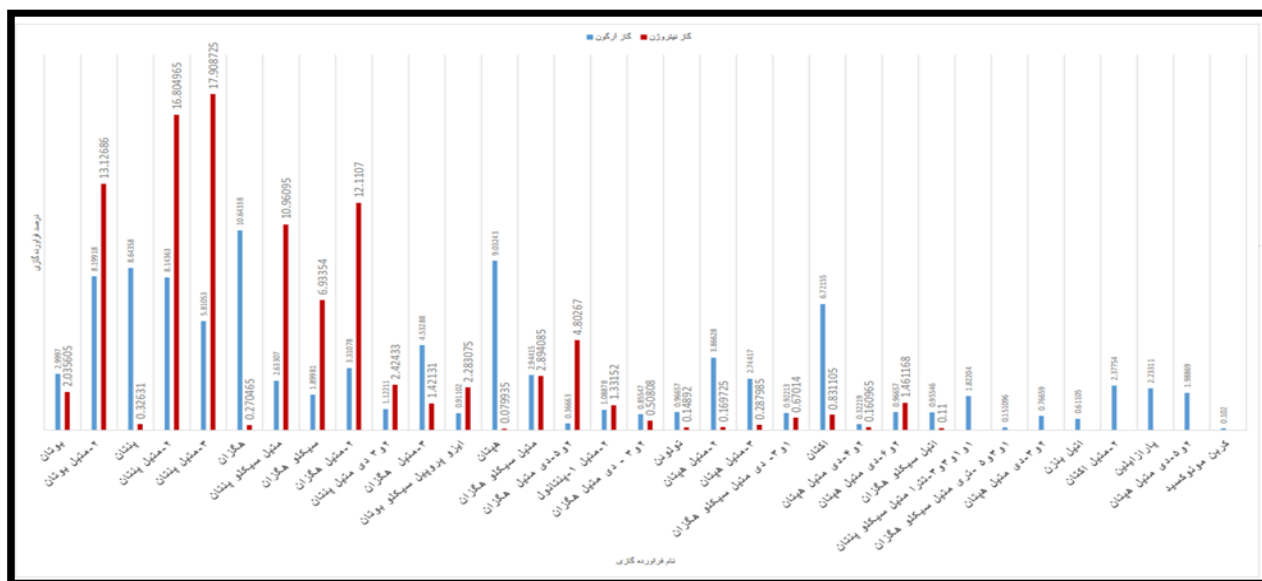
از پنتان به عنوان یک سوخت قابل حمل و در برخی موارد به عنوان جایگزین سوخت بنزین استفاده می شود. گاز پنتان به عنوان یکی از مواد اولیه برای تولید پلاستیک ها، تولید قطعات خودرو برای تولید رنگ ها و رزین ها، برای تولید مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد، از جمله اتیلن، پروپیلن، بوتادین. استفاده در صنعت نفت و گاز، گاز پنتان به عنوان یکی از مواد اولیه برای تولید بنزین و سایر محصولات نفتی مورد استفاده قرار می گیرد. استفاده در صنعت خودروسازی، گاز پنتان برای تولید قطعات خودرو مورد استفاده قرار می گیرد.

بوتان به عنوان یک ماده شیمیایی در ساخت انواع مواد شیمیایی آلی از قبیل استیک اسید، بوتادین، لاستیک های مصنوعی، بوتانول، اتان و پروپیلن و به عنوان یک جزء در گازهای کالیراسیون برای صنایع گاز، نفت و صنایع شیمیایی استفاده می شود. بعلاوه مخلوط بوتان و هلیوم در شمارنده های ذرات یونی مورد استفاده قرار می گیرد.

ایزو بوتان به عنوان سوخت گرمایشی در منازل، هتل ها، رستوران ها و کشاورزی مورد استفاده قرار می گیرد. بعلاوه در صنایع مختلف از جمله متالوژی، شیشه و سرامیک به عنوان

هزینه تولید هیدروکربن سبک نیز بر قیمت آن تأثیر می گذارد. هزینه تولید هیدروکربن سبک به عوامل مختلفی بستگی دارد که برخی از مهم ترین آنها عبارتند از:

هزینه استخراج نفت خام و گاز طبیعی یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر هزینه تولید هیدروکربن سبک است. بعلاوه هزینه پالایش نفت خام و گاز طبیعی، هزینه حمل و نقل هیدروکربن سبک نیز بر قیمت آن تأثیر می گذارد. باتوجه به کاربردهای مختلف هیدروکربن های سبک و سنگین، می توان گفت که هر دو نوع هیدروکربن ارزش اقتصادی بالایی دارند. هیدروکربن های سبک به عنوان سوخت در صنایع مختلف، از جمله حمل و نقل، نیروگاه ها و مصارف خانگی استفاده می شوند. همچنین، به عنوان مواد اولیه برای تولید بسیاری از محصولات شیمیایی، از جمله پلاستیک، رنگ، دارو و الیاف مورد استفاده قرار می گیرند. هیدروکربن های سنگین نیز به عنوان سوخت در صنایع مختلف، از جمله نیروگاه ها و تولید برق استفاده می شوند. همچنین، به عنوان مواد اولیه برای تولید بسیاری از محصولات شیمیایی، از جمله قیر، پلاستیک و لاستیک مورد استفاده قرار می گیرند. برخی از هیدروکربن های تولید شده در این طرح کاربردهایی به شرح زیر دارند که تولید آن ها را اهمیت می بخشد.



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

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 فرآورده‌های نهایی ایجاد نکرد بررسی محدوده ولتاژی متفاوت جهت بررسی فرآورده‌ها 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 بهینه‌سازی فرایند مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

منابع

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

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

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. Houde, 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

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 H₂O and CO₂," *Fuel Processing Technology*, vol. ۱۳۴, pp. ۱۷۵-۱۸۸, ۲۰۱۵

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

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 Mahmoodi¹

^{1*} Plasma Department, Kharazmi University, Tehran, Iran

Article details

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

ISSN: 2588-493x
eISSN: 2588-4821

Correspondence email:
FatemeShirkavand777@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