

## مدلسازی سینتیکی گازسازی سوخت‌های سنگین در یک راکتور جریان

### حامل

حجت قاسمی<sup>۱\*</sup>، سید محسن بهشتی<sup>۲</sup>، رسول شاهسون مارکده<sup>۳</sup>

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

(\* حجت قاسمی: h\_ghassemi@iust.ac.ir)

### چکیده

در سال‌های اخیر با افزایش قیمت نفت خام و دیگر فراورده‌های نفتی، گازسازی سوخت‌های سنگین بیش از پیش اهمیت یافته است. در این مطالعه سینتیکی نیز به مدلسازی فرایند گازسازی یک سوخت سنگین در راکتور جریان حامل پرداخته شده است. غلظت محصولات پیرولیز بوسیله نرم افزار CEA محاسبه و به عنوان شرایط مرزی مدل سینتیکی استفاده گردیده است. نتایج حاصل از این مدل با نتایج تجربی مقایسه گردیده و دقت روش عددی و صحت محاسبات انجام گرفته به اثبات رسیده است. با محاسبه نسبت مولی محصولات گازی در طول راکتور، پارامترهای عملکردی گازسازی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش نسبت هم‌آرزی، ارزش حرارتی گاز سنتز کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: گازسازی، نفت سنگین، مدل سینتیکی، راکتور جریان حامل

### ۱- مقدمه

گازسازی فرایندی است که طی آن یک سوخت جامد و یا مایع همانند زیست توده و یا سوخت‌های سنگین نفتی به گاز سنتز قابل اشتعال با ارزش حرارتی مناسب تبدیل می‌شود. اگر چه احتراق مهمترین منبع کاربردی انرژی است که بشر به آن دست یافته است اما احتراق برخی از سوخت‌ها و ترکیبات شیمیایی در کنار تولید گرما و نور، موجب انتشار آلاینده‌هایی می‌گردد که همواره زندگی معمول و بقاء نسل آینده بشر را تهدید کرده است. در حال حاضر گرایش به گازسازی سوخت‌های مایع سنگین با کاهش تقاضای بازار جهانی برای نفت کوره سنگین و همچنین رشد تقاضای سوخت‌های پاک و سبک بطور فزاینده‌ای افزایش یافته است.

گازساز جریان حامل بهترین نوع گازساز برای گازسازی سوخت‌های مایع است و علت آن در پاشش یکنواخت خوراک در گازساز نهفته است. ویژه‌گی‌های منحصر به فرد گازساز جریان حامل باعث شده است که گازسازهای دیگر (بستر سیال، بستر ثابت و یا بستر متحرک) در گازسازی سوخت‌های مایع بلا استفاده تصور گردند، هرچند هنوز هم از گازسازهای دیگر برای گازسازی سوخت‌های مایع استفاده می‌شود. این گازساز نسبت به دیگر گازسازها در دما و فشارهای بالاتری عمل می‌کند و همین امر سبب شده است تا تولید توان در این گازساز بیش از دیگر گازسازها باشد. با این حال بازده حرارتی این گازساز از گازساز بستر سیال کمی پائین تر است و به دلیل دماهای بالا به تجهیزات خنک کاری پیچیده‌تری نسبت به دیگر گازسازها نیاز است.

۱- استادیار دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- کارشناس ارشد مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

۳- دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

دمای بالای گازسازی در این گازساز موجب شده است تا میزان متان موجود در گاز سنتز خروجی کمتر از دیگر گازسازها باشد با این وجود تقریباً تمام گازسازهای جریان حامل موجود در بازار تکنولوژی حذف بیش از ۹۴٪ از خاکستر تولید شده در جریان گازسازی را دارا می باشند [۱]. این درحالی است که پیشرفته‌ترین گازسازهای بستر سیال توانایی حذف نیمی از این میزان خاکستر را نیز ندارند.

اگرچه در حال حاضر، استفاده از گاز سنتز حاصل از فرایند گازسازی به عنوان یک سوخت مهمترین کاربری گازسازی به شمار می رود، اما در سالهای اخیر موارد استفاده متعددی از استفاده از گاز سنتز در بویلر، توربین گاز و سیکل‌های ترکیبی گزارش شده است. در سال ۱۹۹۵ ون ری [۲] نشان داد که از گاز سنتز حاصل از فرایند گازسازی می توان به عنوان سوخت بویلر استفاده نمود. مطالعات آزمایشگاهی او برای تعیین حداقل ارزش حرارتی سوخت مرجع جهت استفاده در بویلر، ثابت کرد که گاز سنتز با حداقل ارزش حرارتی  $3 \text{ MJ/m}^3$  به خوبی قابل استفاده در بویلر است. یک سال پس از آن موکرژی [۳] کاربری دیگری از گاز سنتز را اثبات نمود. او در یک فعالیت آزمایشگاهی، گاز سنتز حاصل از چند نوع زغال سنگ و زیست توده‌ها به عنوان سوخت یک توربین گاز استفاده کرد و در نهایت نشان داد که گاز سنتز با ارزش حرارتی حداقل  $6 \text{ MJ/m}^3$  گازی کاملاً مناسب برای استفاده در یک توربین گاز است. استفاده از گاز سنتز برای تولید توان، برای اولین بار توسط بریجواتر [۴] در سال ۱۹۹۵ گزارش شد [۴]. او همچنین نشان داد که توان تولید شده به واسطه حضور گاز سنتز در یک سیکل ترکیبی بیش از توان تولیدی در یک گازساز و یا یک سیکل بخار است. مطالعات بریجواتر به رهنمودی برای مطالعات آینده تبدیل شد. تا آنجا که در سال ۲۰۰۳ اولین ایستگاه سیکل ترکیبی مستقل برای تولید توان در فلوریدای آمریکا راه اندازی شد. این ایستگاه تقریباً ۷۴٪ از نیاز خود برای تولید توان را از گاز سنتز حاصل از گازسازی چوب، زائدات کشاورزی و پسماندهای بجای مانده از فاضلاب های شهری تامین می نماید [۵].

از مهمترین روش های مدلسازی فرایندهای شیمیایی می توان به مدلسازی تعادلی و سینتیکی اشاره کرد که هرکدام دارای معایب و مزیت‌های خاص خود است. فرض وجود زمان کافی برای برقراری تعادل، مهمترین ویژه‌گی مدلسازی تعادلی است که منجر به پیدایش یک روش آسان و سریع در مدلسازی فرایندهای پیچیده شیمیایی شده است. با وجود آسانی در توسعه مدل تعادلی تاکنون استقبال چندانی از این روش در مدلسازی فرایندهای شیمیایی نشده است. علت این امر را باید در اختلاف نتایج این مدلسازی با نتایج تجربی جستجو کرد. برخلاف مدل‌های تعادلی، مدل‌های سینتیکی همواره مورد توجه محققان عرصه انرژی و احتراق بوده است. نتایج حاصل از این مدلسازی بسته به مفروضات مسئله از دقت مناسبی برخوردار است. با این وجود در دسترس نبودن سینتیک برخی از واکنش‌های خاص و عمدتاً کاتالیستی موجب دشواری در استفاده از این روش مفید در مدلسازی گازسازی و دیگر فرایندهای احتراقی شده است.

## ۲- فرمول‌بندی

در این مطالعه یک مدل سینتیکی یک بعدی در دوفاز جامد و گاز جهت بررسی پارامترهای عملکردی گازسازی یک سوخت سنگین با نام تجاری Orimulsion توسعه داده شده است. در این مدل از محصولات فرایند پیرولیز که به وسیله نرم افزار CEA بدست آمده است به عنوان شرایط مرزی استفاده گردیده است. گرافیت به عنوان پسماند جامد وارد مدلسازی شده و تنها محصول در فاز جامد است. محصولات فاز گاز عبارتند از:  $\text{CO}$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2$ ،  $\text{CH}_4$ ،  $\text{N}_2$  و بخار آب. از تاثیرات اثر Soret، Dufour و تشعشع حرارتی صرف نظر شده است. با توجه به توضیحات فوق معادلات بقا جرم و انرژی به صورت ارائه خواهد شد.

<sup>1</sup>Van Ree

<sup>2</sup>Mukherjee

<sup>3</sup>Bridgewater

$$U \frac{\partial Y_i}{\partial x} = D_{i,g} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial x^2} - \frac{1}{i} \sum_k \hat{R}_{i,k} R_k \quad (2.1)$$

$$U \frac{\partial Y_s}{\partial x} = -\frac{1}{s} \sum_j \hat{R}_{i,s} R_s \quad (2.2)$$

$$U \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{m C_P} \sum_k (h_k)_s (R_{i,k})_s + \frac{1}{m C_P} \sum_k (h_k)_g (R_{i,k})_g \quad (2.3)$$

گرمای ویژه مخلوط از رابطه زیر محاسبه می گردد:

$$C_{P_{Mix}} = \sum_{i=1}^n y_i C_{P_i} \quad (2.4)$$

در یک راکتور واکنش‌های شیمیایی گسترده‌ای رخ می دهد که بسته به سینتیک آنها در شکل گیری اجزاء گازی و جامد، نقش متفاوتی را ایفا می کنند. به عبارت دیگر این واکنش ها به صورت واکنش های اولیه و بر مبناء واقعیت های موجود در یک راکتور بیان می شوند. شاید بتوان تعداد این واکنش ها را به چند صد واکنش اولیه تخمین زد. این تعداد واکنش و همچنین پیچیده گی سینتیکی آنها موجب شده است تا محققان عرصه انرژی و محیط زیست به مدلسازی بر مبناء واکنش های عمومی و معروف روی آورده و از واکنش های ثانویه با تعداد بسیار کمتر استفاده نمایند. در یک مدل سینتیکی نرخ واکنش های گاز-گاز برای هر جزء به صورت زیر محاسبه می گردد:

$$R_{gg,i} = \sum_{gg=1}^{n_{rgg}} R_{gg,i} M_i \quad (2.5)$$

در این مطالعه از واکنش های عمومی و پر کاربرد بر مبناء مطالعات گذشته استفاده شده است. در اکثر این مطالعات پارامترهای سینتیکی تنها وابسته به دمای فرایند بوده و با تعریف معادلات بقاء قابل مدلسازی اند. نرخ واکنش برای یک واکنش جامد-گاز به صورت زیر محاسبه می گردد. نکته مهم در این رابطه آن است که در یک واکنش جامد-گاز نرخ واکنش از مجموع نرخ واکنش های گازی و جامد حاصل می گردد.

$$R_{sg,i} = \sum_{gg=1}^{n_{rgg}} R_{gg} M_i + \sum_{sg=1}^{n_{rgg}} R_{sg,i} M_i \quad (2.6)$$

جدول ۱ نرخ شیمیایی و همچنین واکنش های شیمیایی مورد استفاده در این مدل را نشان می دهد. حال می توان بر مبناء اطلاعات سینتیکی ارائه شده، نرخ واکنش شیمیایی برای هر جزء را محاسبه کرد. نرخ واکنش شیمیایی هر جزء به روش زیر قابل محاسبه است.

$$R_C = -R_3 - R_4 - R_5 \quad (2.7)$$

$$R_{H_2O} = -R_1 - R_2 - R_3 \quad (2.8)$$

$$R_{CH_4} = -R_1 \quad (2.9)$$

$$R_{CO_2} = R_2 - R_4 + \frac{1}{+1} R_5 \quad (2.10)$$

$$R_{H_2} = 3R_1 + R_2 + R_3 \quad (2.11)$$

$$R_{CO} = R_3 + 2R_4 + R_1 - R_2 + \frac{1}{+1} R_5 \quad (2.12)$$

$$R_{O_2} = -\frac{+2}{2(+1)} R_5 \quad (2.13)$$

جدول ۱- نرخ واکنش و واکنش های مورد استفاده در مدل

واکنش ها	نرخ واکنش ها	مرجع
R1: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$R_1 = 3.0 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{15000}{T}\right) [CH_4] [H_2O]$	[۶]
R2: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$R_2 = k_4 \{ [CO][H_2O] - [CO_2][H_2]/k_5 \}$	[۷]
R3: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$R_3 = 200 \exp\left(-\frac{600}{T}\right) [C][H_2O]$	[۶]
R4: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$R_4 = 4.364 \exp\left(-\frac{29844}{T}\right) [CO_2]$	[۸]
R5: $C + \frac{s+2}{2(s+1)} O_2 \rightarrow \frac{s}{s+1} CO + \frac{1}{s+1} CO_2$	$R_5 = 1.5 \times 10^6 \exp\left(-\frac{13078}{T}\right) P_{O_2} (1 - X_c)^{1.2} [C]$	[۹]

$$k_4 = 0.0027 \exp(-1510/T)$$

$$k_5 = 0.0265 \exp(3968/T)$$

به دلیل ماهیت دیفرانسیلی معادله بقاء جزء و و بقاء انرژی ابتدا معادلات مربوطه را به روش رانژ-کوتا<sup>۱</sup> تجزیه کرده و پس از تشکیل یک دستگاه معادلات جبری آن را با استفاده از روش نیوتن-رافسون<sup>۲</sup> حل نموده ایم. پس از انجام محاسبات، خطای نسبی برابر ۱۰<sup>-۶</sup> محاسبه گردید که خطایی کاملاً نرمال و قابل قبول است. شرایط مرزی در نقطه ورودی به گازساز (پیرولیز) به وسیله نرم افزار CEA بدست آمده است. جدول شماره ۲ شرایط مرزی مدل سینتیکی به همراه شرایط عملکردی گازساز را نشان می دهد.

جدول ۲- شرایط مرزی و عملکردی مدل سینتیکی

Boundary conditions				Operating conditions	
Input (vol)		Input (vol)		Input	
$Y_{CO}$	0.046	$\frac{\partial Y}{\partial x}(CO)$	$\frac{D_{CO}}{U} \times 0.046$	Gasifying agent	Air
$Y_{CO_2}$	0.017	$\frac{\partial Y}{\partial x}(CO_2)$	$\frac{D_{CO_2}}{U} \times 0.017$	Gasification Pressure, P	20.0 bar
$Y_{H_2}$	0.256	$\frac{\partial Y}{\partial x}(H_2)$	$\frac{D_{H_2}}{U} \times 0.256$	Oxidant mass flow rate	20.0 kg/s
$Y_{H_2O}$	0.223	$\frac{\partial Y}{\partial x}(H_2O)$	$\frac{D_{H_2O}}{U} \times 0.223$	Fuel mass flow rate	35.0 kg/s
$Y_{CH_4}$	0.087	$\frac{\partial Y}{\partial x}(CH_4)$	$\frac{D_{CH_4}}{U} \times 0.087$	Air inlet temperature	298 K
$Y_C$	0.352	$\frac{\partial Y}{\partial x}(C)$	$\frac{D_C}{U} \times 0.352$	Fuel inlet temperature	450 K
$Y_{O_2}$	0.01	$\frac{\partial Y}{\partial x}(O_2)$	$\frac{D_{O_2}}{U} \times 0.01$	Flow velocity, U	3.00 m/s
$Y_{N_2}$	0.009	$\frac{\partial Y}{\partial x}(N_2)$	$\frac{D_{N_2}}{U} \times 0.009$	Equivalence ratio	0.38

### ۳- اعتبارسنجی

در این مطالعه از مطالعه تجربی آشیواوا و همکاران [۱۰] برای اعتبارسنجی مدل نرخ محدود در شرایط برابر (ER= ۰/۴) استفاده شده است. مشخصات فیزیکی و ترکیب سوخت مورد استفاده در این مدل در جدول شماره ۳ آمده است. آنها در یک مطالعه تجربی به گازسازی اوریمولشن در یک راکتور جریان حامل پرداختند. مقایسه بین مدل حاضر و داده‌های تجربی در جدول ۴ ارائه شده است. همانطور که از مقایسه نتایج مشخص است، نتایج مدل حاضر از دقت مناسبی برخوردار است.

جدول ۳- ویژه‌گی‌های فیزیکی و ترکیب سوخت مورد مطالعه [۱۰]

Physical properties		Proximate analysis	
Pure point, °C	< 3-6	Water content (wt.%)	28.8
Density (15 °C), g/cm <sup>3</sup>	1.0113	Ash (wt.%)	0.18
Viscosity (30 °C), mPa.s	560	Residual carbon (wt.%)	12.84
Flash point, °C	> 90	Total-sulfur (wt.%)	2.81

<sup>1</sup> Runge-Kutta

<sup>2</sup> Newton-Rophson

جدول ۴- مقایسه نتایج حاصل با یک مطالعه تجربی [۱۰]

Species	Concentration (vol%) (Present model)	Concentration (vol%) (Experimental data)
H <sub>2</sub>	38.93	39.40
H <sub>2</sub> O	10.83	11.85
CO	38.20	38.70
CO <sub>2</sub>	9.03	8.67
CH <sub>4</sub>	0.055	0.08
Others (considered as N <sub>2</sub> and O <sub>2</sub> )	0.41	0.38
HHV (MJ/Nm <sup>3</sup> )	9.80	9.50-10.50

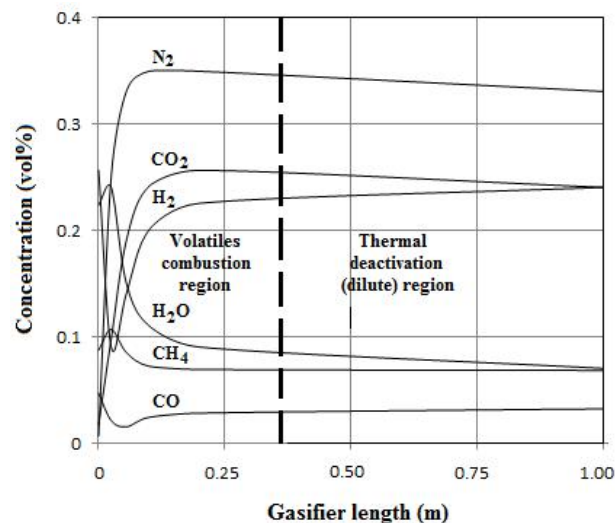
Gasification pressure: 1.875 MPa, RMS error: 0.52

Oxidant: enriched oxygen

Equivalence ratio: 0.4

#### ۴- نتایج

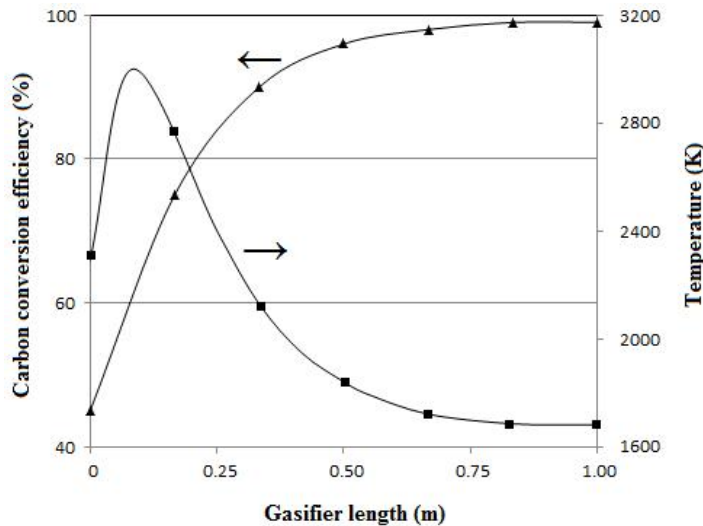
شکل ۱ نسبت مولی محصولات گازی در یک راکتور به ارتفاع واحد را برای نسبت هم ارزی ۰/۳۸ نشان می دهد. همانطور که مشخص است، نسبت مولی هیدروژن و مونوکسید کربن در ابتدا اندکی کاهش و سپس افزایش یافته است. دیگر اجزا با افزایش در ابتدای مسیر عموماً کاهش یافته اند. افزایش نسبت مولی هیدروژن و مونوکسید کربن در یک نسبت هم ارزی را باید محصول کاهش دما و کاهش ماهیت گرماگیر واکنش های گازسازی در یک نسبت هم ارزی مشخص دانست. افزایش قابل توجه نیتروژن را نیز ثمره حضور هوا به عنوان عامل گازساز است. در شکل ۱-۴ ناحیه احتراقی و گازسازی توسط خط نقطه چین مشخص شده است. همانطور که مشخص بود در ابتدای مسیر گازسازی، نسبت مولی CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O افزایش یافته است و سپس در حال کاهش است. علت این امر در تزریق مناسب اکسیژن به راکتور و احیاء واکنش های احتراقی است اما در ادامه با کنترل مقدار اکسیژن واکنش ها به سمت واکنش های گازسازی پیش می رود.



شکل ۱- غلظت محصولات گازی در طول راکتور برای نسبت هم ارزی ۰/۳۸

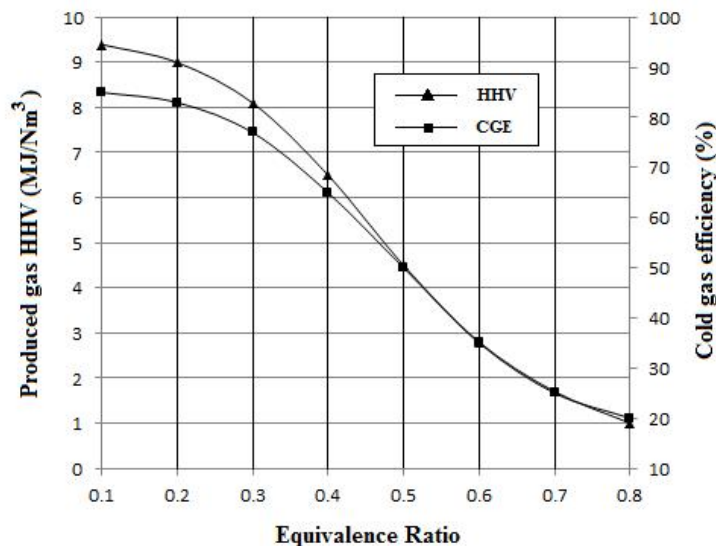
شکل ۲ تغییرات دما و بازده تبدیل کربن را نشان می دهد. همانطور که مشخص است، بازده تبدیل کربن در ارتفاع راکتور افزایش یافته است، تا جایی که در نهایت به مقدار تقریبی ۹۹ درصد رسیده است. این بدان معنا است که احتمالاً تنها یک

درصد از کربن نسوخته موجود در سوخت، در کف گازساز باقی خواهد ماند. همچنین در ابتدا با افزایش ارتفاع گازساز دما افزایش و سپس کاهش یافته است. علت این رفتار دمای گازسازی مربوط به احتراق نسبی مواد فرار است.



شکل ۲- دما و بازده گازسازی در طول راکتور گازساز

شکل ۳ تاثیر نسبت هم‌ارزی در بازده گازسازی و ارزش حرارتی گاز را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، با افزایش نسبت هم‌ارزی ارزش حرارتی کاهش می‌یابد. همانطور که پیش‌تر اشاره شد، علت این تغییرات، کاهش محصولات گازی بجز دی‌اکسید کربن و بخار آب است. با افزایش نسبت هم‌ارزی واکنش بسوی احتراق پیش می‌رود و همانطور که می‌دانیم در احتراق استوکیومتری ( $ER=1$ ) تقریباً تنها دی‌اکسید کربن و بخار آب بجای خواهند ماند. بنابراین کاهش ارزش حرارتی گاز حاصل امری غیر قابل اجتناب است. همچنین از آنجائیکه ارزش حرارتی گاز هم‌ارز بازده گازسازی است، با افزایش نسبت هم‌ارزی بازده گازسازی نیز کاهش یافته است.



شکل ۳- تاثیر نسبت هم‌ارزی بر روی بازده گازسازی و ارزش حرارتی گاز حاصل



## مراجع

- 1- Smoot L. D., Smith P. J., *Coal gasification and combustion*, 2th ed, New York: Plenum Press; 1985.
- 2- Van Ree R., Oudhuis ABJ, Faaij A, Curvers APWM, "Modelling of a biomass integrated-gasifier combined-cycle (BIG-CC) system with the flow sheet simulation programme ASPEN plus". EOA symposium 1995; Netherlands.
- 3- Mukherjee DK, "Experience with unconventional gas turbine fuels". In: VTT symposium 1996; Finland.
- 4- Bridgewater AV. "The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation". *Fuel* 1995; 74: 631-53.
- 5- Basu P. *Biomass gasification and pyrolysis, partial design and theory*. 2<sup>th</sup> ed. New York: Elsevier Inc; 2010.
- 6- Miao Q, Zhu J, Barghi Sh, Wu C, Yin X, Zhou Zh. "Modeling biomass gasification in circulating fluidized beds". *Renew Energy* 2013; 50:655-661.
- 7- Wurzenberger JC, Wallner S, Raupenstrauch H. "Thermal conversion of biomass: comprehensive reactor and particle modeling". *AICHE J* 2002;48: 2398-411.
- 8- Di Blasi C, Buonanno F, Branca, C. "Reactivities of some biomass chars in air". *Carbon* 1999; 37:1227-38.
- 9- Corella J, Sanza A. "Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state". *Fuel Process. Technol.* 2005;86: 1021-53.
- 10- Ashizawa M, Hara S, Kidoguchi H. "Gasification characteristics of extra-heavy oil in a research-scale gasifier". *Energy* 2005; 30:2194-205.