

نقش کاتالیستی کربنات پتاسیم بر فرآیند گازی سازی کک در حضور هماتیت

لاله شیری^۱، امین سالم^۲، عباس جعفری زاده^۳

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی
E-mail: salem@sut.ac.ir

چکیده

فرآیند گازی سازی فرآیندی است که بر طبق آن کک به محصولات گازی تبدیل می شود. غیرفعال شدن کاتالیست در اثر کک بستن یکی از عواملی است که فعالیت کاتالیست را تحت تاثیر قرار می دهد. گازی سازی در فرآیندهای کاتالیستی روش موثری برای تبدیل کک به دی اکسید کربن یا منوکسید کربن است. برای تسریع گازی سازی از مواد مختلفی استفاده می شود که یکی از مهمترین این مواد کربنات پتاسیم است. جهت بررسی اثر کربنات پتاسیم درصدهای مختلفی از کربنات پتاسیم به کک و هماتیت اضافه شده است. نمونه های مورد نظر تحت اتمسفر اکسیژن در داخل دستگاه آنالیز حرارتی TG-DTA قرار گرفته و تحت شدت حرارت دهی خطی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ دمای آن از 35°C به 600°C افزایش یافته است. از یک مدل سینتیکی برای بیان تغییرات وزنی استفاده شده است. نتایج به دست آمده نشان داده است که با افزودن کربنات پتاسیم به میزان 20 درصد وزنی سرعت گازی سازی افزایش یافته و مقدار انرژی اکتیواسیون کاهش می یابد.

واژه های کلیدی: گازی سازی-کربنات پتاسیم - هماتیت

1- مقدمه

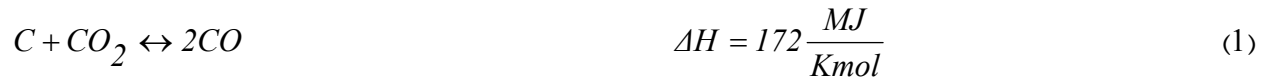
ترم گازی سازی (gasification) به معنی تبدیل هر سوخت کربنی به تولیدات گازی، با ارزش گرمایی بالا است. در این روش انرژی از مواد آلی یا هیدروکربنی تولید می شود. گازی سازی را می توان فرآیندی نامید که سوخت با اکسیژن، هوا یا بخار می سوزد و تولید گاز سنتز (synthesis gas) می کند. گاز سنتز شامل هیدروژن و مونوکسید کربن با نسبت های مختلف است. این گاز به عنوان سوخت برای توربین ها به کار می رود و الکتریسیته تولید می کند [1]. فرآیند گازی سازی نیز مانند فرآیند احتراق در دماهای بالا انجام می شود. گازی سازی را می توان به صورت تبدیل ترموشیمیایی مواد کربن دار مایع یا جامد به محصولات گازی قابل احتراق به وسیله عامل گازی سازی تعریف کرد. این تبدیل ترموشیمیایی، ساختار شیمیایی خوراک را در دماهای بالا تغییر می دهد. عامل گازی سازی به خوراک اجازه می دهد تا تحت واکنش های غیرهمگن به سرعت به گاز تبدیل شود [2]. در گازی سازی از مواد مختلفی مانند سوخت های جامد گوناگون، گاز طبیعی، باقی مانده نفت سنگین، فاضلاب های شهری، پترولیوم کک، قیر و زغال (coal) به عنوان خوراک استفاده می شود [1،3]. نرخ گازی سازی تحت تاثیر عوامل مختلف مانند توزیع اندازه ذرات، خلل و فرج ذرات،

¹ - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

² - استادیار دانشکده مهندسی شیمی

³ - کارشناس ارشد شیمی

محتویات معدنی، سطح ویژه، دما و فشار گازی سازی است. همچنین شرایط واکنش و آماده سازی نمونه بر فعالیت گازی سازی اثر می گذارد. به علاوه تاثیرات فیزیکی مانند نفوذ واکنش دهنده ها و انتقال گرما هم حائز اهمیت است [4]. گازی سازی به دو صورت مستقیم و غیر مستقیم اتفاق می افتد. گازی سازی مستقیم معمولاً در حضور اکسیژن و هوا انجام می گیرد در صورتی که در گازی سازی غیرمستقیم، عامل گازی سازی بخار است [2]. واکنش های مختلفی در طی فرآیند گازی سازی انجام می گیرد که یکی از مهمترین این واکنش ها، واکنش بودوآرد (Boudouard) است که به صورت زیر می باشد:



طبق واکنش فوق کربن در تماس با اکسیژن و یا دی اکسید کربن به منوکسید کربن تبدیل می شود [1]. جهت تسریع این واکنش از ترکیبات مختلفی استفاده می شود. در این میان فلزات قلیایی از مهمترین مواد تسریع کننده گازی سازی کک هستند و غیر فعال شدن کاتالیست توسط کک را کنترل می کنند. در گروه فلزات قلیایی، پتاسیم استفاده بیشتری دارد و معمولاً به صورت کربنات پتاسیم به کاتالیست اضافه می شود [5]. در این تحقیق سعی بر آن است تا اثر کربنات پتاسیم بر واکنش گازی سازی کک در حضور هماتیت به عنوان اصلی ترین ترکیب کاتالیستی نیدروژن گیری از اتیل بنزن مورد بررسی قرار گیرد. نتیجه تحقیق می تواند در کک زدایی از این کاتالیست هنگام تزریق اکسیژن مفید واقع شود.

2- مدل سینتیکی

آنالیز حرارتی TG می تواند تغییرات وزنی را با دقت قابل توجهی ثبت کند. با استفاده از مقادیر منحنی کاهش وزن (TG) می توان درصد تبدیل در دما و زمان های مختلف را محاسبه کرد. نحوه محاسبه درصد تبدیل در معادله زیر نشان داده شده است.

$$\alpha = \frac{\text{وزن اولیه}}{\text{وزن در هر لحظه} - \text{وزن اولیه}} \quad (2)$$

در تمام مطالعات سینتیکی از فرض ارائه شده در رابطه (3) استفاده می شود. در این رابطه، $\frac{d\alpha}{dt}$ سرعت تبدیل در حالت همدم است. k ثابت سرعت است که وابسته به دما می باشد و $f(\alpha)$ تابعی از درصد تبدیل و مستقل از دما است.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (3)$$

این عبارت سرعت تبدیل $\frac{d\alpha}{dt}$ را در دمای ثابت T به عنوان تابعی از کاهش مقدار واکنشگر ارائه می دهد. اگر ثابت سرعت، k به صورت

زیر تعریف شود داریم:

$$(4)$$

$$k = k_0 T^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

که در این رابطه E_a انرژی اکتیواسیون، T دمای مطلق و R ثابت گازها می باشد. همچنین m یک ثابت توانی است. با قرار دادن

رابطه (4) در رابطه (3) مقدار $\frac{d\alpha}{dt}$ به صورت زیر قابل محاسبه خواهد بود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 T^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

β شدت حرارت دهی است که مقداری قابل تنظیم و ثابت است و با رابطه زیر تعریف می شود:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \Rightarrow dt = \frac{dT}{\beta} \quad (6)$$

با استفاده از روابط 5 و 6 می توان نتیجه گرفت که:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k_0 T^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{dT}{\beta} \quad (7)$$

با انتگرال گیری از رابطه (7) از دمای ابتدایی T_i تا دمای T خواهیم داشت:

$$\int_{a_0}^a \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_i}^T T^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (8)$$

دمای T_i معمولا دمای اولیه است و فرض می شود که در این دما میزان تبدیل صفر است ($\alpha=0$). برای محاسبه طرف چپ این معادله از یک تخمین استفاده می شود. چون سمت چپ این معادله تابعی از α بوده است معادله زیر برای آن پیشنهاد می شود.

$$F(\alpha) = \int_{a_0}^a \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = -\ln(1-\alpha) \quad (9)$$

برای حل طرف راست معادله (8) فرض می شود که $m=2$ باشد آنگاه داریم:

$$F(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \frac{R}{E_a} \int_{T_i}^T \left(\frac{E_a}{RT^2}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (10)$$

و در نهایت رابطه (11) به دست می آید:

$$F(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \frac{R}{E_a} \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{E_a}{RT_i}\right) \right] \quad (11)$$

طبق فرمول 11 با رسم $f(\alpha)$ در برابر T مقدار E_a و k_0 به دست می آید. که برای محاسبه آنها از نرم افزار مطلب و از یک آنالیز تطبیقی غیرخطی استفاده شده است.

3- روش ها و مواد استفاده شده

3-1- مواد استفاده شده

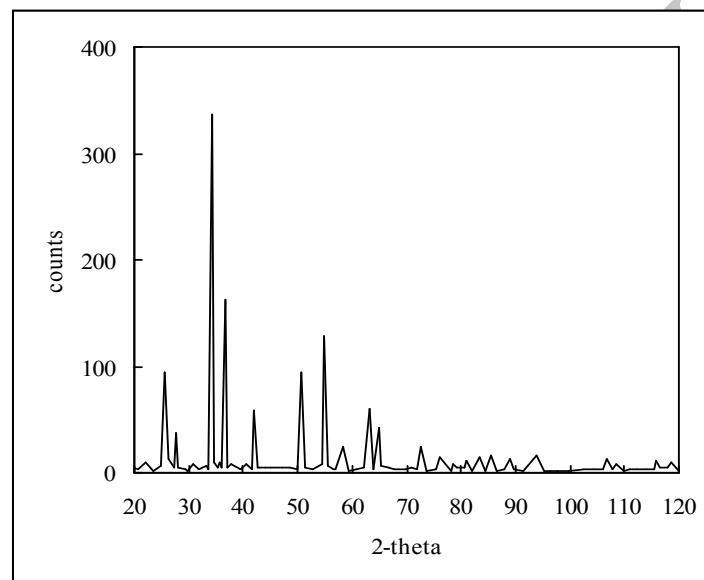
مواد استفاده شده در این تحقیق شامل کک بوده و همچنین هماتیت استفاده شده از نوع گرید صنعتی است همچنین کربنات پتاسیم استفاده شده مربوط به شرکت Merck با وزن مولکولی 138,21 g/mol بوده است. یکی از ابزارهای شناسایی اشعه ایکس (XRD) است. از این آنالیز برای شناسایی فازهای مینرالی موجود در هماتیت استفاده شده است. برای آنالیز مینرالی از دستگاه (XRD) مدل (D8-ADVANCE) استفاده شده است. در شکل 1 تصویر XRD هماتیت نشان داده شده است.

3-2- آماده سازی نمونه ها

هماتیت (Fe_2O_3) و کربنات پتاسیم قبل از استفاده از الک 170 مش عبور داده شده است. قبل از مخلوط کردن، وزن مواد توسط ترازوی دقیق اندازه گیری شده و سپس درصدهای مناسبی از این مواد با هم مخلوط شده است.

3-3- دستگاه‌های استفاده شده

از ترازوی دیجیتالی با دقت 0,0001 گرم، مدل AT261 ساخت شرکت METTLER آمریکا استفاده شده است. در سالهای اخیر روش آنالیز حرارتی به عنوان یکی از روش‌های دقیق به صورت گسترده‌ای برای بررسی رفتار حرارتی و احتراق سوخت‌های فسیلی مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور شناسایی تغییراتی که در ساختار مخلوط کک و هماتیت در حین حرارت دادن رخ می‌دهد از آنالیز حرارتی استفاده می‌شود. از طریق این آزمایشات دماهایی که در آن حرارت جذب (واکنش‌های گرماگیر) و یا تولید (واکنش‌های گرمازا) می‌شود و همچنین دماهایی که در آن ساختار دچار تغییرات جرمی می‌گردد تشخیص داده می‌شود. برای این منظور از دستگاه DTA-TG مدل (Perkin Elmer) استفاده شده است. لازم به ذکر است که سرعت حرارت دهی 5 °C/min انتخاب گردیده است.



شکل 1- تصویر XRD هماتیت

3-4- روش انجام آزمایش

جهت بررسی رفتار حرارتی کک، هماتیت و کربنات پتاسیم از آنالیز حرارتی (thermogravimetric analyze) استفاده می‌شود. به این ترتیب که حدود 12mg از نمونه مورد نظر تحت اتمسفر اکسیژن (100 ml/min) در یک ظرف آلومنیومی کوچک داخل کوره دستگاه آنالیز حرارتی قرار داده می‌شود و تحت شدت حرارت دهی خطی 5 °C/min دمای آن از 35°C به 600°C افزایش می‌یابد. آنالیز حرارتی TG و DTA می‌توانند تغییرات وزن را با دقت زیادی ثبت کنند بنابراین کاهش وزن (سیگنال TG) و سرعت آن (سیگنال DTG) و معیاری از انرژی که جذب یا تولید می‌شود (سیگنال DTA) به عنوان تابعی از دما ثبت می‌گردد و سپس از اطلاعات به دست آمده می‌توان جهت مطالعات سینتیکی استفاده کرد.

4- نتایج و بحث

4-1- آنالیز کک

انواع مختلفی از کک برای مصارف گوناگون صنعتی وجود دارد. به منظور شناسایی مقدار کربن، آنالیز شیمیایی آن در جدول

جدول 1- آنالیز شیمیایی کک

Total .C	%70
Ash	%10
Moisture	%4
L.O.I*	%16

(* loss on Ignition (پرت حرارتی))

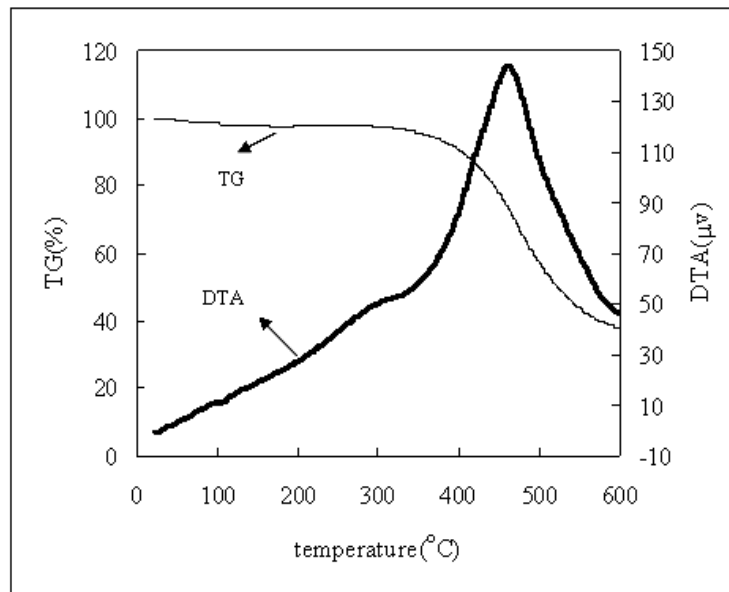
چنانچه داده‌های جدول 1 نشان می‌دهد میزان کربن در کک مصرفی حدود 70٪ بوده و این مقدار کربن در واکنش‌ها شرکت می‌کند. همچنین دانه بندی کک استفاده شده مطابق جدول 2 می‌باشد.

جدول 2 - آنالیز دانه بندی کک

دانه بندی الک (مش)	%
+16	0
-16, +140	20
-140	80

4-2- آنالیز حرارتی TG-DTA

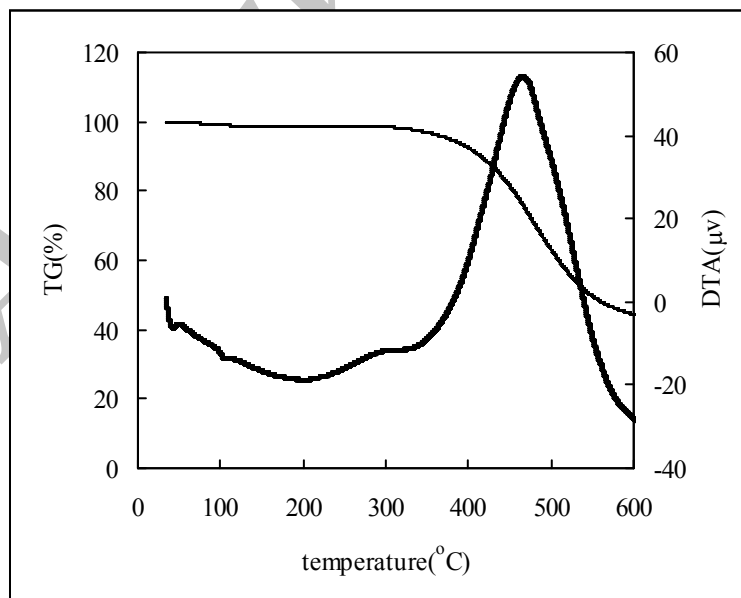
در شکل 2 نمودار TG-DTA کک نشان داده شده است. نمودار TG نشان می‌دهد که با افزایش دما کاهش وزن نمونه اتفاق می‌افتد. محدوده شروع تخریب در دمای 300 درجه سانتیگراد می‌باشد و کاهش وزن بعد از حدود 350 درجه سانتیگراد به شدت افزایش می‌یابد. نمودار TG نشان می‌دهد که کاهش وزن در یک مرحله اتفاق می‌افتد. نمودار DTA در دمای 100 درجه سانتیگراد یک پیک کوچک گرماگیر را نشان می‌دهد که مربوط به تبخیر رطوبت موجود در کک است همچنین بین دماهای 400 تا 600 درجه سانتیگراد یک پیک بزرگ گرمازا را نشان می‌دهد، که این پیک نشان دهنده واکنش تبدیل کک به منوکسیدکربن و یا دی‌اکسیدکربن می‌باشد. در شکل 3 نمودار DTA-TG کک و 10 درصد وزنی هماتیت نشان داده شده است. در این حالت نیز نمودار TG کاهش وزن نمونه را با افزایش دما نشان می‌دهد. محدوده شروع تخریب در دمای 300 درجه سانتیگراد می‌باشد. در نمودار DTA پیک گرماگیر مربوط به تبخیر رطوبت دیده می‌شود و همچنین نمودار DTA بین دماهای 400 تا 600 درجه سانتیگراد یک پیک گرمازا را نشان می‌دهد، که این پیک نشان دهنده واکنش تبدیل کک به منوکسیدکربن و یا دی‌اکسیدکربن است. با مقایسه نمودارهای تخریب کک در حضور هماتیت و بدون آن می‌توان نتیجه گرفت که حضور هماتیت نمی‌تواند کمکی به افزایش سرعت گازی‌سازی نماید. در جدول 3 مقادیر انرژی اکتیواسیون و ثابت معادله آرنیوس برای نمونه‌های کک و هماتیت گزارش شده است.



شکل 2- نمودار TG-DTA کک

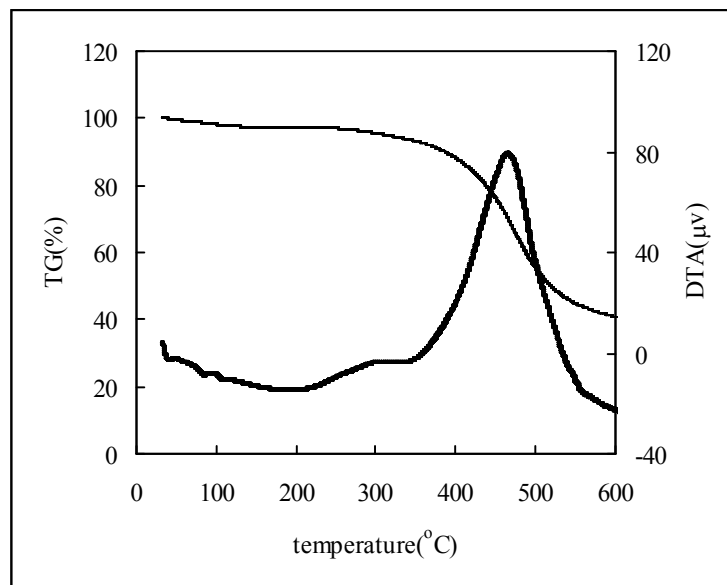
جدول 3- مقادیر E_a و k_0 کک خالص و کک به همراه 10٪ درصد وزنی هماتیت

نمونه‌ها	کک	کک و 10٪ وزنی هماتیت
E_a (kJ/mol)	35,6	37,8
k_0	4×10^6	5×10^6

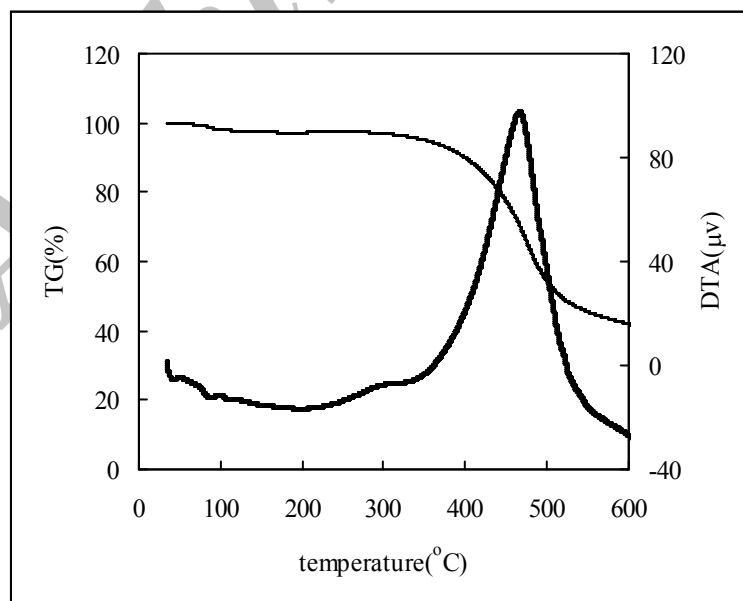


شکل 3- نمودار TG-DTA مخلوط کک و 10٪ هماتیت

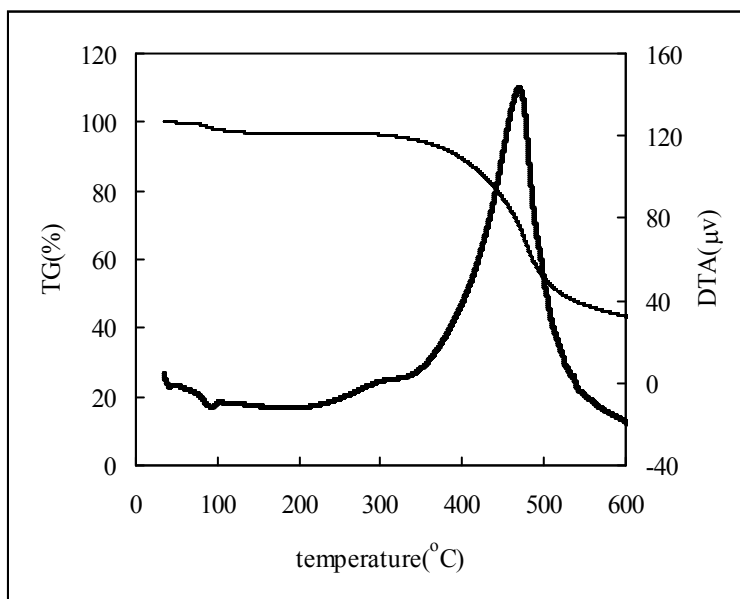
با توجه به مقادیر جدول می توان دریافت که با اضافه کردن 10 درصد وزنی هماتیت انرژی اکتیواسیون و ثابت معادله آرنیوس نسبت به حالت کک اولیه و بدون حضور هماتیت افزایش می یابد. برای بررسی نقش کربنات پتاسیم 5، 10، 15 و 20 درصد وزنی کربنات پتاسیم به مخلوط حاوی کک و 10 درصد وزنی هماتیت اضافه شده است. در شکل های زیر نمودارهای DTA-TG کک به همراه هماتیت و درصدهای وزنی مختلفی از کربنات پتاسیم نشان داده شده است. همچنین مقادیر پارامترهای سینتیکی در جدول 4 نشان داده شده است.



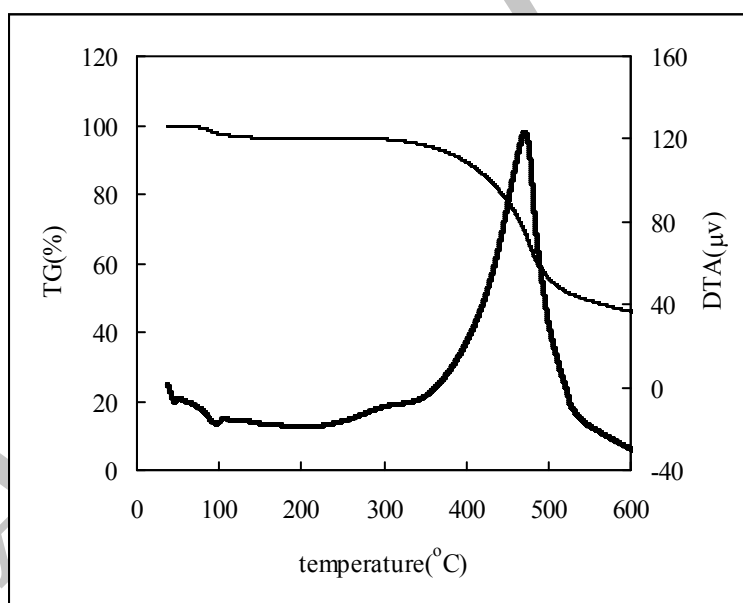
شکل 4- نمودار TG- DTA مخلوط کک و هماتیت و 5٪ کربنات پتاسیم



شکل 5- نمودار TG- DTA مخلوط کک و هماتیت و 10٪ کربنات پتاسیم



شکل 6- نمودار TG- DTA مخلوط کک و هماتیت و 15٪ کربنات پتاسیم



شکل 7- نمودار TG- DTA مخلوط کک و هماتیت و 20٪ کربنات پتاسیم

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد کربنات پتاسیم میزان انرژی اکتیواسیون و ثابت معادله آرنیوس از یک میزان بهینه برخوردار است و این مقدار بهینه با افزودن 15 تا 20٪ کربنات پتاسیم به مخلوط کک حاوی 10 درصد وزنی هماتیت حاصل می‌شود. با افزایش مقدار کربنات پتاسیم از مقدار انرژی اکتیواسیون کاسته می‌شود. همچنین مقدار ثابت آرنیوس نیز کم می‌شود اما در مجموع اثر دو پارامتر موجب افزایش ثابت سرعت واکنش شده و در نهایت سرعت گازی‌سازی افزایش می‌یابد.

جدول 4- مقادیر E_a و k_0 کک به همراه هماتیت و کربنات پتاسیم

نمونه‌ها	هماتیت و 5٪ کربنات پتاسیم	هماتیت و 10٪ کربنات پتاسیم	هماتیت و 15٪ کربنات پتاسیم	هماتیت و 20٪ کربنات پتاسیم
E_a (kJ/mol)	40,9	38,6	38,8	33,8
k_0	1×10^7	7×10^6	6×10^6	3×10^6

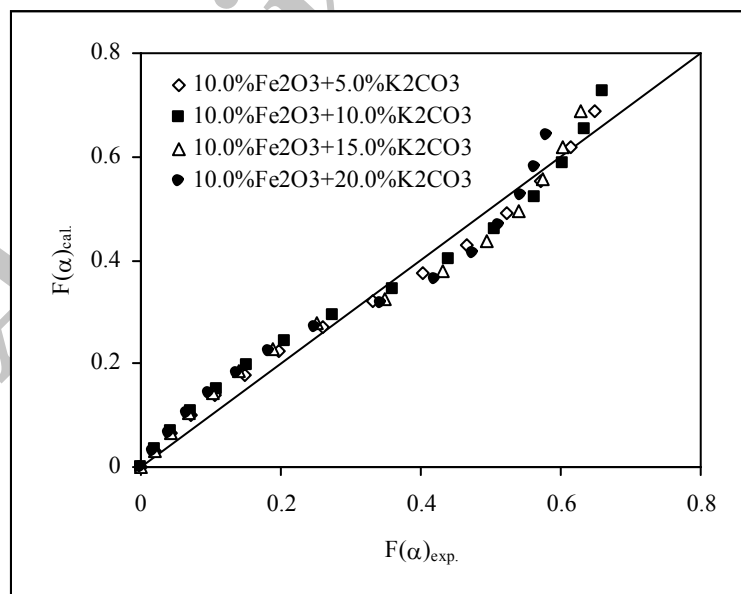
برای درک بهتر دقت مدل سینتیکی لازم است مقادیر $f(\alpha)$ به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی در برابر $f(\alpha)$ به دست آمده از مدل سازی رسم شده و به کمک روابط آماری مقداری واریانس محاسبه شود. در شکل 8 مقادیر تجربی و محاسبه شده $f(\alpha)$ برای نمونه های کک و هماتیت به همراه 10,5، 15 و 20 درصد کربنات پتاسیم نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که توافق خوبی بین داده های به دست آمده از آزمایش و مدل وجود دارد. جهت آنالیز آماری می توان با محاسبه مقدار خطا و واریانس به کمک معادلات زیر دقت مدل را ارزیابی نمود.

(12)

$$E = f(\alpha)_{\text{exp}} - f(\alpha)_{\text{cal}}$$

$$D = \left[\sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{N} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

که در این رابطه $f(\alpha)_{\text{exp}}$ مقادیر $f(\alpha)$ بدست آمده از داده های آزمایشگاهی و $f(\alpha)_{\text{cal}}$ مقادیر به دست آمده به کمک مدل است. E و D به ترتیب مقدار خطا و واریانس برای تعداد N داده است. مقادیر واریانس برای نمونه های فوق در جدول 5 ارائه شده است، با توجه به جدول می توان دید که مقادیر واریانس در حد قابل قبولی است.



شکل 8- نمودار $f(\alpha)$ به دست آمده از آزمایشات و $f(\alpha)$ محاسبه شده از مدل

جدول 5- واریانس نمونه‌ها

نمونه‌ها	واریانس (%)
هماتیت و 5٪ کربنات پتاسیم	2,5
هماتیت و 10٪ کربنات پتاسیم	3,5
هماتیت و 15٪ کربنات پتاسیم	3,7
هماتیت و 20٪ کربنات پتاسیم	3,8

5- نتیجه گیری

به منظور درک واکنش گازی سازی کک در حضور هماتیت و بررسی اثر کربنات پتاسیم بر سرعت گازی سازی، تغییرات وزنی نمونه‌های کک به همراه هماتیت و کربنات پتاسیم با درصد های وزنی مختلف به کمک آنالیز حرارتی بررسی شده و یک مدل جهت بیان تغییرات وزن با دما و زمان ارائه شده است، مشاهده شد که با افزودن 15 تا 20٪ کربنات پتاسیم می‌توان سرعت گازی‌سازی را افزایش داد. نتایج محاسبات نشان می‌دهد که مدل دارای دقت خوبی در پیش بینی رفتار زمانی و دمایی فرآیند گازی‌سازی است.

مراجع

- 1- Chris Higman and Maarten van der Burgt "gasification", Elsevier science (USA), 2003.
- 2- V.Belgiorno, G.De Feo, C.Della Rocca, R.M.A.Napoli "Energy from gasification of solid wastes", Waste Management, vol. 23, pp.1-15, 2003.
- 3- Jian Hui Zou, Zhi Jie Zhou, Fu Chen Wang, Wei Zhang, Zheng Hua Dai, Hai Feng Lie, Zun Hong Yu, "Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with CO₂", Chemical Engineering and Processing, 2006.
- 4- P.Ollero, A.Serrera, R.Arjona, S.Alcantarilla, " Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetics determination" Fuel, vol.81, pp.1989-2000, 2002.
- 5- 5 Rossetti, E bencini, L.trentini, L Forni, " Study of the deactivation of commercial catalyst for ethylbenzene dehydrogenation to styrene ", Applied catalyst A: General, vol.292, pp.118-123, 2005.