

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 28ΗΣ ΑΠΡΙΛΙΟΥ 1977

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΠΕΤΡΟΥ ΧΑΡΗ

ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΙΑ.— **Conversion des combustibles liquides. Un procédé simple de production de gaz réducteurs chauds par l'emploi combiné de combustibles carbonés liquides et solides** *. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Λ. Μούσουλου.

1. INTRODUCTION

Sous le terme conversion (reforming) est ici désignée l'oxydation contrôlée d'un combustible carboné en vue de sa transformation en CO et H₂.

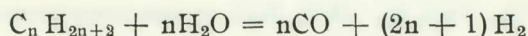
Le but de la conversion est donc la production d'un gaz réducteur, à l'encontre de celui de la combustion qui vise à la production d'énergie thermique et consiste à l'oxydation complète du combustible, c'est-à-dire à sa transformation en CO₂ et H₂O [7].

Depuis un certain temps la conversion du pétrole acquiert en Métallurgie une importance de plus en plus grande en relation avec le développement des procédés de Réduction Directe et l'effort de diminuer au maximum la consommation de coke dans le Haut Fourneau par injection de divers combustibles.

Les techniques commerciales de conversion, mises en oeuvre jusqu'ici, se basent sur l'oxydation ménagée des hydrocarbures résultant de la volatilisation du pétrole, par la vapeur d'eau. Il s'agit des procédés

* L. MOUSSOULOS, Ἀπλή μέθοδος παραγωγῆς ἀναγωγικῶν ἀερίων διὰ συνδυασμοῦ ὑγρῶν καὶ στερεῶν ἀνθρακούχων καυσίμων.

connus sous le nom de «Steam Reforming Processes» qui sont fondés sur une réaction du type :



Dans les procédés en question on opère à une température relativement élevée en présence d'un catalyseur de nickel. Pour obtenir un gaz réducteur suffisamment riche il est indispensable d'utiliser un important excès de vapeur d'eau, de l'ordre de 200 à 300 % de la quantité stoechiométrique [4]. Il en résulte un produit chargé en vapeur d'eau qu'on élimine par refroidissement et condensation. Avant son emploi dans le réacteur de réduction, ce gaz doit de nouveau être rechauffé ce qui entraîne des dépenses non négligeables.

Devant ces inconvénients majeurs des procédés ci-dessus il a paru intéressant de rechercher une méthode simple et économique permettant de produire à partir du pétrole un gaz réducteur répondant aux besoins des techniques modernes de réduction. C'est le cas, par exemple, des réductions effectuées dans des fours à cuve, des réacteurs à lit turbulent etc. [8].

L'objet de ce mémoire est de présenter une telle méthode, développée et testée aux Laboratoires de Métallurgie de l'Université Nationale Technique d'Athènes. L'idée directrice est de partir du pétrole qu'on transforme par combustion complète en énergie thermique donc à un mélange gazeux de CO_2 et H_2O et de convertir ensuite ces deux composés en CO et H_2 sur du coke incandescent.

Il s'agit en somme d'un procédé qu'on pourrait, par analogie au «Steam Reforming Process» désigner sous le nom de «Carbon Reforming Process»

2. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ

La conversion du pétrole par le procédé présenté ici comporte deux stades bien distincts : le premier correspond à une combustion c'est-à-dire à une oxydation totale, tandis que le second à une réduction ménagée pour certains composés (CO_2 en CO) et complète pour d'autres (H_2O en H_2).

La combustion, réalisée de manière classique dans une chambre appropriée, conduit à la transformation du pétrole à un mélange gazeux

de température élevée et de composition constante. Par exemple, avec du fuel oil 85 % C, 15 % H₂, brûlé sans excès d'air, on obtient un mélange d'environ 13 % CO₂, 74 % N₂, 13 % H₂O et une température de flamme de l'ordre de 2500°C. La présence de composés secondaires tels que SO₂ est évidemment possible et dépend de l'analyse du combustible utilisé.

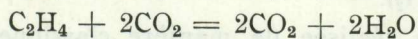
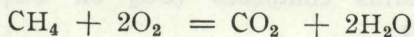
Une des caractéristiques essentielles du mélange gazeux ainsi obtenu est la stabilité de sa composition.

En effet, les fuel oils commercialement employés sont constitués d'hydrocarbures avec quantités plutôt minimales d'oxygène, azote et soufre, comme indiqué par les analyses du Tableau I [2].

T A B L E A U I
Analyses de Fuel Oils.

Source	%				Densité Bé
	C	H ₂	O ₂ + N ₂	S	
Pennsylvania	84.9	13.7	1.4	—	28
West Virginia	83.5	13.3	3.2	—	30
Ohio	84.2	13.1	2.7	—	28
California, Bakersfield.	81.5	10.0	6.9	0.55	15
Texas, Beaumont	84.6	10.9	2.9	1.63	22
Mexico	83.7	10.2	—	4.15	22
Russia, Baku	86.6	12.3	1.1	—	17

Un fuel oil tel que ceux-là, injecté sous forme de fines gouttelettes dans la chambre de combustion, se volatilise instantanément en hydrocarbures gazeux. Il s'agit surtout des hydrocarbures des séries C_nH_{2n+2} (paraffines) et C_nH_{2n} (oléfinés) ou plus exactement du méthane (CH₄) et de l'éthylène (C₂H₄) qui réagissent rapidement avec l'air chaud



pour donner du CO₂ et H₂O.

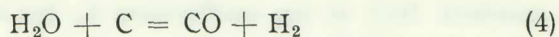
Avec un apport d'oxygène au moins égal au rapport stoechiométrique, les réactions de décomposition thermique (pyrolyse) :



qui conduisent au développement du noir de carbone, sont pratiquement exclues.

Ainsi, dans le premier stade, le combustible liquide à convertir est entièrement transformé en une phase gazeuse stable où toute son énergie passe sous forme de chaleur, la totalité de son carbone et hydrogène s'y trouvant à l'état de CO_2 et H_2O .

C'est cette phase qui est traitée au deuxième stade pour donner un gaz réducteur. Il s'agit d'un traitement très simple qui consiste en une réduction par du carbone incandescent, selon les réactions endothermiques :



par lesquelles les composés CO_2 et H_2O se convertissent en CO et H_2 .

La réduction en question s'opère dans un réacteur à cuve où les gaz chauds venant de la chambre de combustion sont introduits à la partie inférieure et remontent à travers une colonne de coke incandescent. Une partie de l'énergie thermique de ces gaz, de l'ordre de 50%, est consommée par les réactions endothermiques de réduction (3) et (4), la différence restant disponible dans le gaz réducteur qui en résulte.

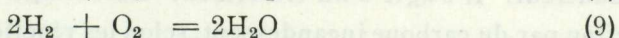
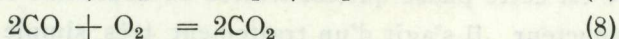
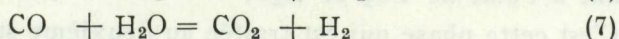
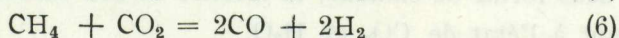
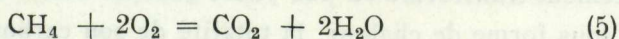
3. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Pour juger de la valeur pratique du procédé, les réactions qui se trouvent à sa base doivent être étudiées du double point de vue, thermodynamique et cinétique. L'analyse thermodynamique renseignera sur la température, les rendements et définira le domaine dans lequel les produits visés peuvent être obtenus. La cinétique d'autre part, fournira des indications sur la vitesse à laquelle ces produits se forment ce qui est d'une importance bien évidente sur le plan de l'exploitation commerciale.

Ce qui suit se rapporte à l'analyse des deux stades du procédé du seul point de vue thermodynamique. Pour ce qui concerne leur aspect cinétique, très complexe à étudier, nous nous contenterons des informations expérimentales.

Stade de combustion.

Dans la combustion totale envisagée ici les principales équilibres à considérer sont [1] :



Dans le Tableau II sont données les valeurs calculées des enthalpies libres standard ΔG_T^0 et des coefficients K_p des équilibres ci-dessus, à la température de 1300°C , qui est à peu près la température moyenne dans la chambre de combustion [5, 6].

T A B L E A U II

Enthalpies ΔG_T^0 et coefficients d'équilibre K_p des réactions de combustion à la température de 1300°C .

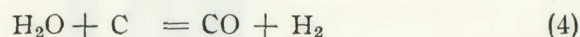
N ^o	Réactions	ΔG_{1300}^0 Kcal	K_p (1300°C)
(5)	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 273	$8,0 \cdot 10^{37}$
(6)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	- 44	$1,3 \cdot 10^6$
(7)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	+ 35	$1,4 \cdot 10^{-5}$
(8)	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	- 69,7	$4,8 \cdot 10^9$
(9)	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	- 139,8	$2,6 \cdot 10^{19}$

On notera que toutes ces réactions, à l'exception de la réaction (7), ont une forte tendance à se produire et, en tant qu'équilibres, à évoluer très loin vers la droite.

À la condition d'un apport suffisant d'oxygène, la combustion est donc complète et s'effectue sans danger de production de noir de carbone. Son produit est un mélange gazeux des trois constituants : CO_2 , H_2O et N_2 , auquel est transférée la totalité de l'énergie du combustible sous forme d'énergie thermique et peut par conséquent être disposée comme chaleur sensible.

Stade de réduction.

Vue la constitution du mélange gazeux introduit dans le réacteur de réduction, les principales équilibres à envisager sont [1] :



Dans le Tableau II sont rassemblées les valeurs des enthalpies libres et des constantes K_p correspondantes ; elles sont calculées [5, 6] pour la température de 1000°C qui pourrait être considérée au moins pour la partie inférieure de ce réacteur (température à l'entrée = 1350°C et à la sortie = 650°C).

T A B L E A U III

Enthalpies ΔG_T^0 et coefficients d'équilibre K_p des réactions de réduction à la température de 1000°C .

N°	Réactions	ΔG_{1000}^0 kcal	K_p (1000°C)
(3)	$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	- 11,67	102
(4)	$\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + \text{H}_2$	- 11,11	81
(10)	$\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$	+ 17,34	$1,05 \cdot 10^{-3}$

On voit qu'à cette température la réaction (10) ne peut avoir lieu. Les valeurs du coefficient K_p des réactions (3) et (4), par lesquelles la conversion s'opère, sont relativement faibles. Il faut donc s'attendre à la présence d'une certaine quantité non négligeable de CO_2 et de H_2O dans le produit de la conversion, c'est-à-dire, dans le mélange réducteur.

4. INSTALLATION D'ESSAIS

Partant des considérations ci-dessus nous avons réalisé l'installation pilote dont les caractéristiques sont illustrées par la coupe de la Fig. 1.

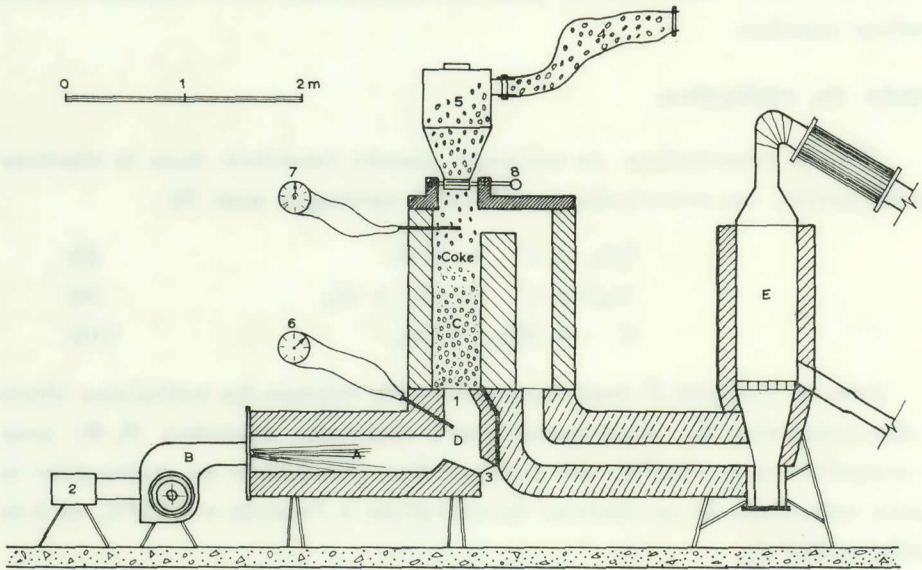


Fig. 1. Coupe verticale schématique de l'installation pilote.

A = Chambre de combustion, B = Brûleur, C = Chambre de conversion,
D = Poche à cendres, E = Réacteur fluosolids.

1 = Grille, 2 = Mélangeur air + oxygène, 3 = Porte de vidange, 4 = Sac
plastique, 5 = Silo, 6 = Pyromètre, 7 = Pyromètre, 8 = Porte tiroir.

Dans la chambre A (chambre de combustion), équipée d'un brûleur B (Weishaupt - Monarch L1vzu), du fuel oil est brûlé dans des conditions autant que possible idéales (combustion complète sans excès d'air). Les gaz chauds sont évacués à travers la chambre C (réacteur de conversion) où entrent en contact avec une colonne de coke granulé. Résultat de ce contact est d'une part l'échauffement de la colonne, d'autre part la réduction des composés CO_2 et H_2O , qui forment avec l'azote (N_2) le gaz de combustion, en CO et H_2 , c'est-à-dire en constituants actifs.

La colonne de coke dans le convertisseur est portée sur une grille 1 à barreaux réfractaires. Sous la grille est aménagée une poche à cendres D de volume suffisant pour les cendres produites pendant la durée d'un

essai. Une porte de vidange 3 permet l'évacuation de ces cendres avant l'essai suivant.

Une sorte de sas 4 débouchant sur le silo 5 permet d'introduire, au cours de l'essai, de petites quantités de coke dans le convertisseur afin d'y garder la hauteur de la colonne du combustible de réduction constante. Des couples thermo-électriques 6 et 7 mesurent la température du mélange gazeux avant et après la chambre de conversion.

Au sortir du convertisseur, le mélange gazeux, riche en constituants réducteurs (H_2 et CO), contient encore une quantité d'énergie thermique considérable. En fait, dans les conditions de l'installation décrite plus haut, sa température, mesurée au pyromètre 7, est de l'ordre de $600^{\circ}C$. On pourrait donc utiliser avantageusement le mélange en question pour effectuer une réduction dans un réacteur E comme indiqué sur la Fig. 1.

C'est au passage dans la chambre de conversion C que le mélange inerte de combustion (CO_2 , H_2O , N_2) se transforme à un gaz actif (CO , H_2 , N_2 , CO_2 , H_2O), en fournissant lui même l'énergie thermique nécessaire. Dans ces conditions, le transfert de chaleur et de masse dans le réacteur de conversion devient le problème primordial.

Or, pour une colonne de coke déterminée, le transfert en question dépend directement de la température, du volume et de l'analyse des gaz de combustion. Il devient, dès lors, évident que l'enrichissement en oxygène de l'air de combustion constitue un important paramètre de réglage pour la température et surtout pour la composition du mélange actif produit.

5. MESURES ET OBSERVATIONS EXPERIMENTALES

Avec l'installation décrite ci-dessus on effectua une série d'essais en utilisant pour la combustion de l'air naturel ou de l'air enrichi en oxygène. Dans chaque essai, on releva la température et la composition, d'une part du mélange (gaz de combustion) et d'autre part du mélange actif (gaz de conversion). On fit, en même temps, des observations directes sur la stabilité du procédé et le comportement général.

Les Tableaux IV et V résument les résultats obtenus au cours de deux essais typiques conduits de la façon suivante :

Après avoir préchauffer le système avec la chambre de conversion vide (environ 800° C au pyromètre 7), on règle le rapport fuel/air de manière à obtenir un mélange de gaz de combustion inerte (dépourvu d' O₂, H₂, CO). Pour ce faire, on fixe la quantité du fuel à la valeur voulue et on modifie l'apport de l'air en se guidant par le diagramme d'un analyseur MONO. Ceci fait, on charge progressivement du coke granulé jusqu'au remplissage de la chambre de conversion en suivant l'évolution de la température et de la composition du mélange converti. Au bout d'environ 15 min la conversion atteint son régime et cela s'exprime parfaitement au diagramme de l'analyseur MONO.

Test avec de l'air normal.

(21 % O₂, 79 % N₂).

Matières premières :

Fuel : diesel oil

Combustible de réduction : charbon de bois

Air de combustion : air naturel (21 % O₂, 79 % N₂)

Dispositions de contrôle :

Enregistrement automatique continu de la composition du mélange gazeux par analyseur MONO. Voir diagramme de la Fig. 2.

Résultats :

Ils sont illustrés par le diagramme de la Fig. 2 et confirmés par les analyses ORSAT du Tableau IV. La composition du gaz de combustion (partie A du diagramme Fig. 2) est d'après les analyses ORSAT :

$$\text{CO}_2 = 13,4\%, \quad \text{O}_2 = 2\%, \quad \text{CO} = 0,2\%$$

et celle du gaz converti (partie B du diagramme Fig. 2) :

$$\text{O}_2 = \dots\dots\dots 0,0\%$$

$$\text{CO}_2 = \dots\dots\dots 4,2 - 4,8\%$$

$$\text{CO} = \dots\dots\dots 15,8 - 17,8\%$$

$$\text{H}_2 = \dots\dots\dots 17 - 20,0\%$$

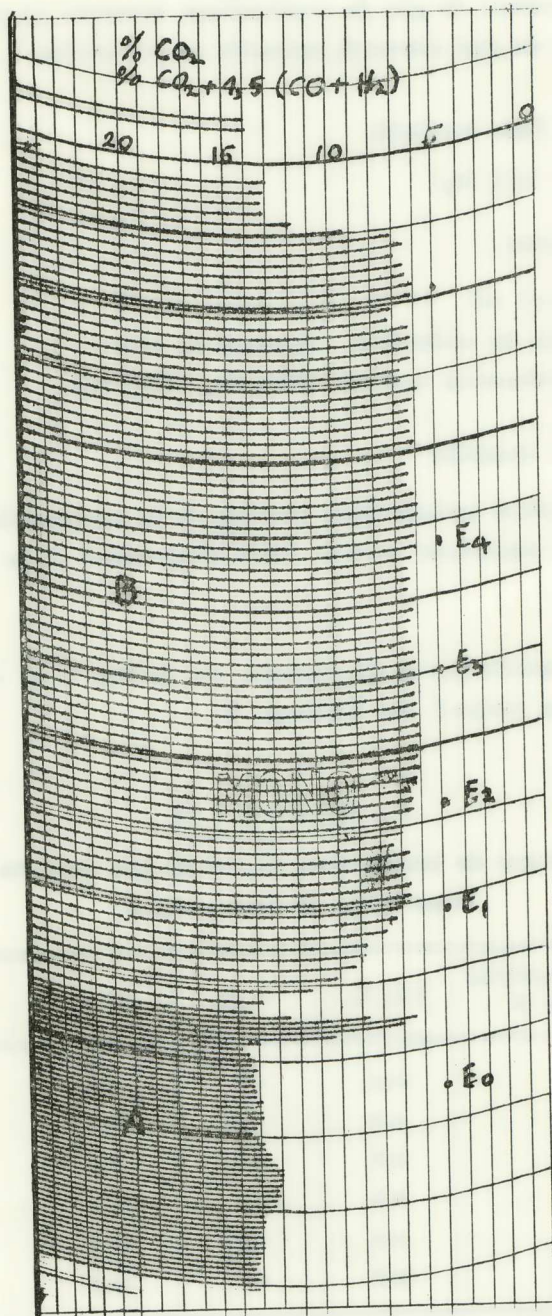


Fig. 2. Diagramme MONO du test avec de l'air normal

La température du gaz de combustion, mesurée au pyromètre 6 est 1200°C et celle du gaz converti, mesurée au pyromètre 7, 560°C.

Test avec de l'air enrichi.

(25 % O₂, 75 % N₂)

Matières premières :

Fuel : diesel oil

Combustible de réduction : charbon de bois

Air de combustion enrichi (25 % O₂, 75 % N₂)

Dispositions de contrôle :

Enregistrement automatique continu de la composition du mélange gazeux par analyseur MONO. Voir diagramme de la Fig. 3.

Résultats :

Ils sont illustrés par le diagramme de la Fig. 3 et confirmés par les analyses ORSAT du Tableau V.

T A B L E A U IV

Analyses du gaz de combustion (E₀) et du gaz converti (E₁ - E₅)
Essai avec de l'air normal.

N° de l'Echantillon voir Fig. 2	CO ₂ %	O ₂ %	CO %	H ₂ %
E ₀	13,4	2,0	0,2	—
E ₁	4,4	0,0	17,4	20
E ₂	4,8	0,0	17,4	17
E ₃	4,8	0,0	17,8	18,5
E ₄	4,2	0,0	17,6	17
E ₅	4,2	0,0	15,8	17

La composition du gaz de combustion (partie A du diagramme Fig. 3) et d'après les analyses ORSAT :

$$\text{CO}_2 = 16,8\%, \quad \text{O}_2 = 1\%, \quad \text{CO} = 0,2\%$$

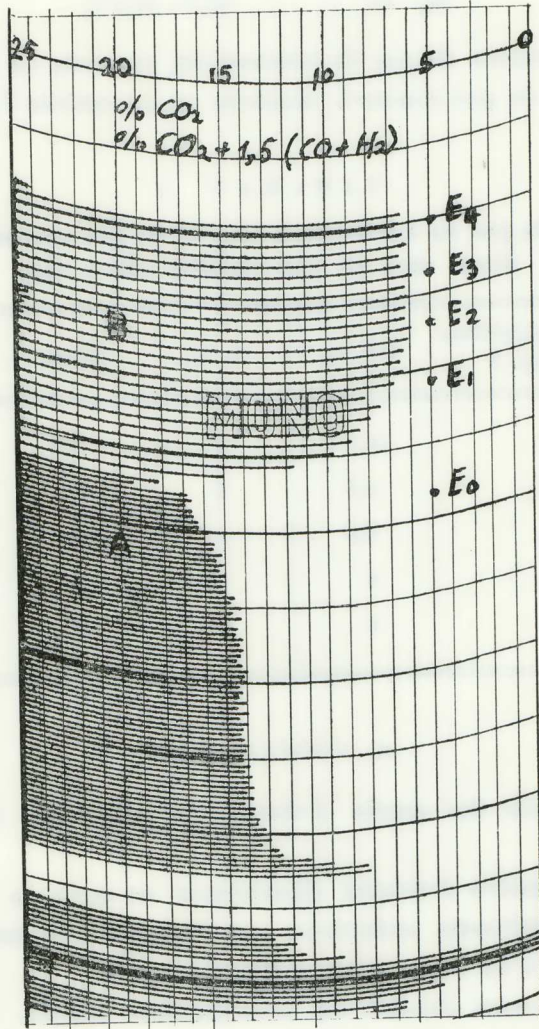


Fig. 3. Diagramme MONO du test avec l'air enrichi à 25 % O₂.

et celle du gaz converti (partie B du diagramme Fig. 3):

$$\text{O}_2 = \dots\dots\dots 0,0 \quad \%$$

$$\text{CO}_2 = \dots\dots\dots 4,8 - 6,0 \quad \%$$

$$\text{CO} = \dots\dots\dots 26,0 - 27,0 \quad \%$$

$$\text{H}_2 = \dots\dots\dots 26,0 - 29,0 \quad \%$$

La température du gaz de combustion, mesurée au pyromètre 6 est 1380°C et celle du gaz converti, mesurée au pyromètre 7, 620°C.

T A B L E A U V

Analyses du gaz de combustion (E_0) et du gaz converti ($E_1 - E_4$)
Essai avec de l'air enrichi (25 % O_2).

N° de l'Echantillon voir Fig. 3	CO_2 %	O_2 %	CO %	H_2 %
E_0	16,8	1	0,2	—
E_1	4,8	0	26	28
E_2	4,8	0	27	26
E_3	5	0	26	28
E_4	6	0	26	29

6. CONCLUSIONS

Des résultats des essais ci-dessus on peut tirer les conclusions suivantes :

1) Il est possible d'obtenir directement un mélange gazeux chaud et riche en constituants réducteurs par l'emploi combiné d'un combustible liquide et d'un combustible solide carbonés.

2) Le processus évoqué est extrêmement simple, ne comportant que deux opérations classiques en série, soit une combustion de pétrole suivie d'une réduction des gaz qui en résultent, au contact de charbon incandescent.

3) La teneur en constituants réducteurs du mélange ainsi obtenu est de l'ordre de 35 % ($\text{H}_2 + \text{CO}$) lorsque de l'air naturel est utilisé pour

la combustion. Elle peut être réglée à volonté par enrichissement de l'air en oxygène pour dépasser facilement 75 % ce qui est, pour la réduction des oxydes de fer, une teneur satisfaisante.

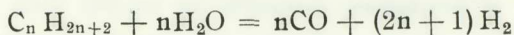
4) La température du mélange réducteur est facile à régler. Cela peut se faire par échauffement de l'air de combustion et, dans une certaine mesure, par son enrichissement en oxygène. On peut également avoir recours à l'échauffement direct du mélange.

5) Enfin, une importante caractéristique du procédé est le passage quasi total du carbone introduit dans le système au gaz réducteur sous forme de composé actif (CO). En effet, la teneur en CO₂ de ce gaz était, pour les conditions des essais, de l'ordre de 5 %, ce qui représente environ 14 % du carbone total dans un gaz contenant 30 % de CO. Il en est à peu près de même pour l'hydrogène qui se retrouve dans le gaz réducteur sous forme élémentaire (H₂).

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Ἡ ἐκ τοῦ πετρελαίου παραγωγή μίγματος ἀναγωγικῶν ἢ καυσίμων ἀερίων (CO, H₂) ἀπέκτησε, κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη, μεγάλην σπουδαιότητα εἰς τὴν Μεταλλουργίαν. Τοιαῦτα ἀέρια χρησιμοποιοῦνται σήμερον εὐρέως εἰς τὰς μεθόδους ἀμέσου ἀναγωγῆς διὰ τὴν παραγωγὴν σπογγώδους σιδήρου καὶ εἰς τὰς ὑψικαμίνους διὰ τὸν περιορισμὸν τῆς καταναλώσεως κῶκ.

Αἱ ἐν ἐφαρμογῇ βιομηχανικαὶ μέθοδοι μετατροπῆς τοῦ πετρελαίου εἰς ἀέρια ὡς τὰ ἀνωτέρω, βασίζονται ἐπὶ τῆς ἠλεγμένης ὀξειδώσεως τῶν ὑδρογονανθράκων, οἱ ὅποιοι λαμβάνονται δι' ἑξατμίσεως αὐτοῦ. Πρόκειται περὶ ἀντιδράσεως τοῦ τύπου:



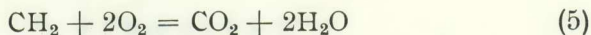
διεξαγομένης παρουσία καταλύτου ἐκ νικελίου, εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 900° C καὶ μὲ μεγάλην περίσσειαν ὕδατος. Ἡ περίσσεια αὕτη εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 200 καὶ ἐνίοτε 300 % τῆς στοιχειομετρικῆς ἀπαιτήσεως.

Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς τὸ παραγόμενον ἀέριον μίγμα δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ κατ' εὐθείαν δι' ἀναγωγικοὺς σκοπούς. Ἀπαιτεῖται προηγουμένη ἀφυδάτωσις, ἢ ὁποία συνεπάγεται ψῦξιν πρὸς συμπύκνωσιν καὶ ἀποχωρισμὸν τοῦ περιεχομένου ἀτμοῦ. Δεδομένου δέ, ὅτι ἡ ἀναγωγή διεξάγεται εἰς ὑψηλὴν πάντοτε θερμοκρασίαν, εἶναι ἀπαραίτητος ἢ μετὰ τὴν ψῦξιν ταύτην, ἀναθέρμανσις τοῦ

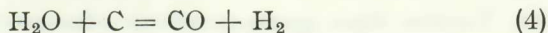
αερίου. Δημιουργείται ούτω θερμική παλινδρομία με σημαντικές οικονομικές επιπτώσεις.

Εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην περιγράφεται μία ἄπλη καὶ οἰκονομικὴ μέθοδος παραγωγῆς θερμῶν ἀναγωγικῶν αερίων, εἰς τὴν ὁποίαν παρακάμπτεται τὸ ὡς ἄνω βασικὸν μειονέκτημα. Πρόκειται περὶ μεθόδου χρησιμοποιοῦσης συνδυασμῶν ὑγρῶν καὶ στερεῶν ἀνθρακούχων καυσίμων, δηλαδὴ πετρελαίου καὶ κῶκ. Βασικὴ αὐτῆς ἰδέα εἶναι ἡ διὰ τελείας καύσεως μετατροπὴ τοῦ πετρελαίου εἰς θερμικὴν ἐνέργειαν ἥτοι εἰς CO_2 καὶ H_2O καὶ ἡ ἐν συνεχείᾳ μεταλλαγὴ τῶν αερίων τούτων δι' ἀναγωγῆς αὐτῶν πρὸς CO καὶ H_2 ἐπὶ πυρακτωμένου ἀνθρακος. Ἡ καῦσις διεξάγεται ἐντὸς ἐνὸς ἀπλοῦ θαλάμου καύσεως (Εἰκ. 1, θάλαμος Α) καὶ τὰ προκύπτοντα ἀέρια διέρχονται διὰ στήλης κῶκ ἐντὸς τοῦ θαλάμου C.

Κατὰ ταῦτα, ἡ μέθοδος περιλαμβάνει δύο διακεκριμένα στάδια: τὸ πρῶτον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν καῦσιν, δηλαδὴ εἰς μίαν πλήρη ὀξειδωσιν, ἐνῶ τὸ δεύτερον εἰς τὴν μεταλλαγὴν, ἡ ὁποία εἶναι μερικὴ ἀναγωγὴ διὰ τὸ CO_2 καὶ ὀλικὴ διὰ τὸ H_2O . Ὡς κυρίας ἀντιδράσεις ἔχομεν, διὰ μὲν τὴν καῦσιν:



διὰ δὲ τὴν μεταλλαγὴν:



Ἡ θερμοδυναμικὴ διερεύνησις (Πίναξ III) τῆς ἀντιδράσεως τῆς καύσεως (5) δεικνύει τὴν πληρότητα αὐτῆς ἢ ἄλλως τὴν ὀλοκληρωτικὴν μετατροπὴν τοῦ πετρελαίου εἰς θερμικὴν ἐνέργειαν. Ὁ ἀνθραξ καὶ τὸ ὑδρογόνον, ἐξ ὧν τὸ πετρελαίον συνίσταται μεταβαίνουν ἐξ ὀλοκλήρου εἰς τὰ καυσαέρια ὑπὸ μορφὴν CO_2 καὶ H_2O .

Ἀντιθέτως, αἱ ἀντιδράσεις ἀναγωγῆς (3) καὶ (4) εἶναι ἀτελεῖς καὶ καταλήγουν εἰς ἰσορροπίας. Αἱ τιμαὶ K_p τῶν ἐν λόγῳ ἰσορροπιῶν (Πίναξ IV) δεικνύουν, ὅτι ποσότης τις CO_2 καὶ H_2O παραμένει ὀπωσδήποτε εἰς τὸ προϊὸν τῆς μεταλλαγῆς.

Πλέον συγκεκριμένως, τὸ ἐν λόγῳ προϊὸν εἶναι ἀέριον μίγμα, CO , H_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , ὅπου αἱ σχέσεις CO/CO_2 καὶ $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ συνδέονται ἀρρήκτως μετὰ τὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας διεξάγονται αἱ ἀντιδράσεις τῆς ἀναγωγῆς (3), (4) καὶ διὴ τὴν θερμοκρασίαν εἰς τὸν ἀντιδραστήρα τῆς μεταλλαγῆς, δηλαδὴ τὸν ἀντιδραστήρα C. Ἡ περιεκτικότης εἰς N_2 ἐξαρτᾶται φυσικὰ ἐκ τῆς ποιότητος τοῦ χρη-

σιμοποιούμενου διά την καύσιν αέρος. Είναι προφανές, ότι η σύνθεσις τοῦ μίγματος δύναται νὰ ἐπηρεασθῆ οὐσιαστικῶς δι' ἐμπλουτισμοῦ τοῦ αέρος εἰς ὀξυγόνον.

Κατ' εὐθείαν μετρήσεις τῆς συστάσεως τοῦ ἀναγωγικοῦ μίγματος διεξήχθησαν ἐντὸς πειραματικῆς ἐγκαταστάσεως, τῆς ὁποίας σχηματικὴ τομὴ δίδεται εἰς τὴν Εἰκ. 1. Ἐξετελέσθη σειρὰ δοκιμῶν μὲ φυσικὸν αέρα καύσεως καὶ μὲ αέρα ἐμπλουτισμένον εἰς ὀξυγόνον. Εἰς τοὺς πίνακας IV καὶ V δίδεται ἡ σύνθεσις τοῦ αερίου τῆς μεταλλαγῆς εἰς τὰς περιπτώσεις αέρος καύσεως μὲ 21% O₂ (φυσικὸς ἀήρ) καὶ 25% O₂, ἀντιστοίχως. Τὰ διαγράμματα τῶν Εἰκ. 2 καὶ 3 ἀναφέρονται εἰς τὴν αὐτόματον καταγραφὴν τῆς συνθέσεως ταύτης καὶ καταδεικνύουν τὴν σταθερότητα αὐτῆς. Παρατηρεῖται, ὅτι ὑπὸ τὰς συνθήκας λειτουργίας τῆς πειραματικῆς ἐγκαταστάσεως (ὕψος στήλης ἀναγωγῆς 120 cm, θερμοκρασία ~ 1350°C εἰς τὴν εἴσοδον καὶ 650°C εἰς τὴν ἔξοδον τοῦ θαλάμου μεταλλαγῆς C) ἐπιτυγχάνεται σταθερὰ περιεκτικότης εἰς CO₂, τῆς τάξεως τοῦ 4 - 5%. Δι' ἐμπλουτισμοῦ τοῦ αέρος τῆς καύσεως ἀπὸ 21 εἰς 25% O₂ ἐπετεύχθη αὐξήσις τῆς μέσης περιεκτικότητος (CO + H₂) ἀπὸ 35,3 εἰς 54,0%.

REFERENCES

1. J. Meunier, *Gazéification et oxydation des Combustibles*. Ed. Masson & Cie, 1958.
2. J. Brame & J. King, *Fuel*. Ed. Edward Arnold Ltd, 5th ed., 1956.
3. A. Pacault, *Les Carbones*, Collection de Chimie-Physique. Ed. Masson & Cie, 1965.
4. J. Finneran - J. Yarze - M. Greene - N. Watson, *Low cost reducing gas*. *J. of Metals*, February 1972.
5. L. Moussoulos, *Extractive Metallurgy, Theoretical and Technological bases*. Ed. National Technical University of Athens, 1975.
6. O. Kubaschewski & E. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*. Ed. Pergamon Press, 3d edit, 1965.
7. J. Butruille, *Progrès dans l'utilisation des combustibles au Haut Fourneau*. *R. de Métallurgie*, Juillet - Août, 1971.
8. J. Givaudon - P. Massot - R. Bensimon, *Précis de Génie Chimique*. Ed. Berger - Levrault, 1960.