

## ΠΡΩΤΟΤΥΠΟΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΑ ΤΗΝ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΙ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

‘Ο δι’ ὀξειδώσεως μετασχηματισμὸς τῶν ὑγρῶν καυσίμων σὲ ἀέριο μίγμα  $H_2$  καὶ  $CO$  προσέλαβε, τὰ τελευταῖα ἔτη, μεγάλη βιομηχανικὴ σημασία.

Οἱ συνηθέστερες βιομηχανικὲς μέθοδοι, ποὺ ἐφαρμόζονται σήμερα, κατεργάζονται κυρίως βαρὺ πετρέλαιο καὶ χρησιμοποιοῦν γιὰ μέσα ὀξειδώσεως τὸ ὀξυγόνο καὶ τὸν ὕδρατμό. Κατὰ τὶς μεθόδους αὐτές, ποὺ εἶναι γνωστὲς ὡς «Μέθοδοι μερικῆς ὀξειδώσεως», ἓνα τμήμα τοῦ πρὸς μετασχηματισμὸ πετρελαίου καίεται δι’ ὀξυγόνου, γιὰ νὰ παραχθῆ ἡ ἀπαιτουμένη θερμότης πρὸς διάσπασιν (*cracking*) τοῦ ὑπολοίπου. Τὰ προκύπτοντα προϊόντα ἀντιδρῶν μεταξύ των καὶ μετὰ τοῦ ὕδρατμοῦ γιὰ νὰ δώσουν τελικὰ  $H_2$  καὶ  $CO$ . Μὲ τὸν τρόπο αὐτὸ λαμβάνεται ἓνα ἀέριο μίγμα, ὅπου τὸ ἄθροισμα τῶν δύο συστατικῶν,  $H_2$  καὶ  $CO$ , ἀντιπροσωπεύει περίπου τὸ 90 % κατ’ ὄγκον, ἐνῶ ἡ σχέσις  $H_2/CO$  εὐρίσκεται πλησίον τῆς μονάδος. Ἡ διαδικασία τοῦ μετασχηματισμοῦ διεξάγεται σὲ ἀντιδραστήρες, ποὺ λειτουργοῦν σὲ θερμοκρασίαις μεταξὺ 1000 καὶ 1600° C καὶ ὑπὸ πιέσεις ἀνώτερες τῶν 60 kg/cm<sup>2</sup>.

Στὴ μέθοδο, ποὺ ἀποτελεῖ τὸ ἀντικείμενο τῆς σημερινῆς ἀνακοινώσεως, ἐφαρμόζεται μία πρωτότυπος τεχνικὴ βασικῶς διάφορος τῆς παραπάνω. Τὸ πρὸς μετασχηματισμὸ πετρέλαιο, τροφοδοτεῖται μαζί μὲ ποσότητα ὕδατος σ’ ἓναν ἰδιότυπο ἀντιδραστήρα θερμαινόμενο μὲ ἠλεκτρικὸ ρεῦμα. Οἱ ἀντιδράσεις διεξάγονται ὑπὸ ἀσήμαντη πίεσι καὶ χαμηλὴ σχετικὰ θερμοκρασία, τῆς τάξεως τῶν 800° C. Τὸ προϊόν τῆς ἀερογονώσεως αὐτῆς εἶναι ἓνα ἀέριο μίγμα, ὅπου τὸ ἄθροισμα  $H_2 + CO$  ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι πολὺ ὑψηλό, ἀνώτερο τοῦ 90 %, ἐνῶ ἡ σχέσις  $H_2/CO$  τοποθετεῖται μεταξὺ 2 καὶ 3 ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς σημερινοὺς ἀντιδραστήρες ποὺ δίδουν 1 : 1.

Πρόκειται, στὴν πραγματικότητα, περὶ ἀλλοθερμικῆς μεθόδου, ἡ ὁποία παρουσιάζει πραγματικὰ πλεονεκτήματα ἀπὸ ἀπόψεως πρώτων ὑλῶν, συνθηκῶν λειτουργίας καὶ ποιότητος τοῦ παραγομένου ἀερίου. Δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ διὰ τὸν ὀξειδωτικὸ μετασχηματισμὸ παντὸς ὑγροῦ καυσίμου καὶ εἰδικώτερα τοῦ βαρέος πετρελαίου.

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Βασικὴ ἰδιομορφία τῆς μεθόδου εἶναι ὁ ἀντιδραστήρας τῆς. ‘Ο ἀντιδραστήρας αὐτὸς ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓνα κλειστὸ μεταλλικὸ δοχεῖο μὲ καλὴ θερμοκὴ μόνωσι κατασκευασμένη ἀπὸ κατάλληλη πυρίμαχο ἐπένδυσι. Περιέχει μιὰν πυρακτω-

μένη στήλη αντιδράσεως, πού σχηματίζεται από εναλλασσόμενες στρώσεις τεμαχίων κώκ και τεμαχίων μαγνησίας, στο μέσον τών οποίων διατάσσονται λεπτότερες στρώσεις νικελιούχου καταλύτη.

Ἡ κατά τὰ παραπάνω σχηματιζόμενη στήλη φέρεται στήν ἐπιθυμητή θερμοκρασία, στήν περιοχή τών 800°C, με ἠλεκτρική θέρμανσι. Τὸ ἠλεκτρικὸ ρεῦμα φθάνει στήν στήλη δι' ἠλεκτροδίων ἀπὸ γραφίτη καὶ κυκλοφορεῖ μέσα στὶς στρώσεις τοῦ κώκ, ὅπου ἀναπτύσσεται ἓνας τεράστιος ἀριθμὸς μικρῶν βολταϊκῶν τόξων μεταξὺ τῶν τεμαχίων τοῦ κώκ. Κάτω ἀπὸ τὶς συνθήκες αὐτές, οἱ στρώσεις τοῦ κώκ γίνονται ἐστῖες ἐντατικῆς ἐκλύσεως θερμότητος πού προέρχεται ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀπὸ τὰ βολταϊκὰ τόξα, ἀφ' ἑτέρου ἀπὸ τὴ διέλευσι τοῦ ρεύματος. Ἀπὸ τὶς στρώσεις τοῦ κώκ ἡ θερμότης μεταδίδεται στὰ ἄλλα τμήματα τῆς στήλης, ἡ ὁποία με τὸν τρόπο αὐτὸ ἀποκτᾶ ὁμοιόμορφο θερμοκρασία σ' ὅλο τὸ ὕψος τῆς. Διατάξεις αὐτομάτου διακοπῆς καὶ ἐπαναφορᾶς τοῦ ρεύματος, ἐνεργοποιούμενες διὰ τῆς θερμοκρασίας, ἐπιτρέπουν τὸν ἔλεγχό τῆς.

Ὁ ἀντιδραστήρας μπορεῖ νὰ εἶναι πρισματικὸ ἢ κυλινδρικοῦ σχήματος καὶ νὰ εἶναι διφασικὸς ἢ τριφασικὸς· ἡ χρησιμοποίησι τριῶν φάσεων εἶναι προτιμότερη στήν περίπτωσι τοῦ κυλινδρικοῦ ἀντιδραστήρα. Τὸ πετρέλαιο καὶ τὸ ὕδωρ εἰσάγονται στήν κορυφή τοῦ ἀντιδραστήρα καὶ τροφοδοτοῦνται με σταθερὸ ρυθμὸ δι' ἀντλιῶν ρυθμιζομένης παροχῆς. Τὸ ἀέριο προῖον τοῦ μετασχηματισμοῦ ἐξέρχεται ἀπὸ ὀπή, πού εὐρίσκεται στὸ κάτω μέρος τῆς στήλης ἀντιδράσεως. Πρόκειται περὶ ἀερίου μίγματος σταθερᾶς συνθέσεως, ὅπου τὸ ἄθροισμα τῶν δύο καυσίμων συστατικῶν, CO καὶ H<sub>2</sub>, εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 90%. Στὸ μίγμα αὐτὸ ἡ σχέσι H<sub>2</sub>/CO μπορεῖ νὰ ρυθμισθῆ μεταξὺ 2 καὶ 3 μεταβάλλοντας τὴν ποσότητα τοῦ ὕδατος ἀνὰ μονάδα χρησιμοποιουμένου πετρελαίου.

Στὶς Εἰκ. 1 καὶ 2 δίδονται οἱ διαστάσεις καὶ ὀρισμένες κατασκευαστικὲς λεπτομέρειες τοῦ ἀντιδραστήρα, πού χρησιμοποιήθηκε γιὰ τὶς δοκιμὲς τῆς μεθόδου. Ὁ ἀντιδραστήρας αὐτὸς ἔχει μορφή ὀρθογωνίου πρίσματος με ὕψος περίπου 1,2 μέτρα καὶ ἐγκαρσία διατομὴ 60×20cm. Ἡ στήλη του περιλαμβάνει 3 στρώσεις κώκ καὶ 3 στρώσεις μαγνησίας. Στὸ μέσο τῶν τελευταίων αὐτῶν διατάσσεται ὁ καταλύτης. Καὶ τὰ τρία αὐτὰ ὕλικά εἶναι σὲ μορφή μικρῶν τεμαχίων, μεγέθους 2 ἕως 3 cm.

Ὁ ἀντιδραστήρας εἶναι διφασικὸς· τὸ ἠλεκτρικὸ ρεῦμα προσάγεται στὶς στρώσεις τοῦ κώκ διὰ τῶν ἠλεκτροδίων Α καὶ Β, τὰ ὁποῖα εἶναι ἀπὸ γραφίτη καὶ συνδέονται με τὶς φάσεις R καὶ S διφασικοῦ μετασχηματιστοῦ με διατάξεις ρυθμίσεως τῆς τάσεως τοῦ δευτερεύοντος. Στὴν φωτογραφία τῆς Εἰκ 3 διακρίνον-

ται τὰ βολταϊκὰ τόξα, πὸν δημιουργεῖ μέσα στὶς στρώσεις αὐτὲς ἢ διέλευσι τοῦ ρεύματος.

Τρία θερμοστοιχεῖα C δίδουν, κατὰ τρόπο συνεχῆ, τὴ θερμοκρασία ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς στήλης ἀντιδράσεως καὶ ἐλέγχουν τὶς μεταβολὲς αὐτῆς διὰ τῶν αὐτομάτων διακοπτῶν I. Ἡ τροφοδοσία πετρελαίου καὶ ὕδατος διενεργεῖται μὲ σταθερὸ ρυθμὸ, διὰ μέσου δοσομετρικῶν ἀντλιῶν P. Προβλέπονται φυσικὰ τὰ ἀπαραίτητα ὄργανα γιὰ μέτρησι τῆς καταναλώσεως πετρελαίου, ὕδατος, ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας καὶ κάθε ἄλλης μορφῆς παραμέτρου ὅπως π.χ. τὸ  $\cos\phi$ , τῆς ὁποίας ἢ γνῶσι μπορεῖ νὰ εἶναι ὠφέλιμη γιὰ τὴν οἰκονομικὴν διερεῦνησι τῆς μεθόδου.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Μὲ βάσι τὸν ἀνωτέρω περιγραφέντα ἀντιδραστήρα, ἀνεγέρθη πειραματικὴ ἐγκατάστασι στὰ ἐργαστήρια Μεταλλουργίας τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου γιὰ τὴ μελέτη μετασχηματισμοῦ τοῦ mazout. Ἡ φωτογραφία τῆς Εἰκ. 4 δίδει τὴ γενικὴ ὄψι τῆς πειραματικῆς αὐτῆς μονάδας: Πρόκειται γιὰ μικρὰ μονάδα pilote, τῆς ὁποίας ἡ ὠριαία δυναμικότης εἶναι τῆς τάξεως τῶν 4 m<sup>3</sup>.

Σὲ μία πρώτη σειρὰ δοκιμῶν προσανατολισμοῦ προσπαθήσαμε νὰ προσδιορίσωμε τὶς καταλληλότερες γιὰ τὴ μελετωμένη περίπτωσι συνθῆκες. Ἐτσι ὀδηγηθήκαμε στὸ νὰ ἐπιλέξωμεν ὡς θερμοκρασία μετασχηματισμοῦ, τὴ θερμοκρασία τῶν 800<sup>0</sup> C ἐπὶ τοῦ ἐσωτερικοῦ τοιχώματος τοῦ ἀντιδραστήρα καὶ νὰ καθορίσωμε τὴν ἐξῆς πειραματικὴν διαδικασίαν.

1. Προθέρμανσι τοῦ ἀντιδραστήρα στοὺς 800<sup>0</sup> C, πρὸ οἰασδήποτε τροφοδοσίας. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ θέσεως τοῦ ἀντιδραστήρα ὑπὸ τάσι καὶ προοδευτικῆς ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας, ἢ ὁποία παρακολουθεῖται στὰ πυρόμετρα C.
2. Διατήρησι τῆς παραπάνω καταστάσεως (θερμοκρασία 800<sup>0</sup> C) καθ' ὄλον τὸ χρόνον, πὸν ἀπαιτεῖται γιὰ νὰ σταθεροποιηθοῦν οἱ θερμοκρασίαι πάνω στὸ ἐξωτερικὸ μεταλλικὸ περίβλημα τοῦ ἀντιδραστήρα.
3. Μέτρησι τῆς καταναλώσεως ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας κάτω ἀπὸ τὶς παραπάνω σταθερὲς συνθῆκες καὶ πάντοτε πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς τροφοδοσίας. Εἶναι φανερό, ὅτι ἡ μέτρησι αὐτὴ δίδει τὶς ἀπώλειαι δι' ἀκτινοβολίας τοῦ ἀντιδραστήρα καὶ ἔτσι ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν τῆς καταναλώσεως ἐνεργείας πὸν ἀντιστοιχεῖ στὴ μέθοδο.

4. Τέλος, κανονική τροφοδότησι με σταθερό ρυθμό, συστηματική δειγματοληψία και ανάλυσι τῆς συστάσεως τοῦ παραγομένου αερίου, τοῦ ὁποίου ἡ ποσότητα καταγράφεται ἀπὸ κατάλληλο μετρητή.

#### Α Π Ο Τ Ε Λ Ε Σ Μ Α Τ Α

Μέγας ἀριθμὸς δοκιμῶν ἐξετελέσθη, σύμφωνα μὲ τὴν παραπάνω διαδικασίαν, γιὰ τὴ διερεύνησι τῆς ἐπιδράσεως τῆς τροφοδοσίας πάνω στὴν ποιότητα τοῦ παραγομένου αερίου καὶ τὴ λειτουργία τοῦ ἀντιδραστήρα.

Ἐκ τῶν πρῶτων δοκιμῶν διεπιστώθη ἡ δυνατότης παραγωγῆς πλουσίου αερίου μὲ τροφοδοσίαν ἀμιγῶς ὕδατος ἢ ἀμιγῶς πετρελαίου. Ὅμως στὴν πρώτη περίπτωσι σημειοῦται ταχεῖα καταστροφή τῆς στήλης ἀντιδράσεως, πὺν ὀφείλεται στὴν κατανάλωσι τοῦ κόκ. Ἐντίθετα, στὴ δευτέρα περίπτωσι παρατηρεῖται αὔξησι τοῦ βάρους τῆς στήλης λόγω ὀγκώδους κατακρημνίσεως κόνεως ἀνθρακος, πὺν ἀποτίθεται μέσα στὰ κενὰ τῆς στήλης, ὅπου κυκλοφορεῖ τὸ παραγόμενον αέριο ὀδεῦον πρὸς τὴν ἔξοδο. Μὲ τὴν ἀπόθεσι αὐτῆ οἱ δίοδοι κυκλοφορίας ἀποφράσσονται καὶ αὐτὸ ἐκδηλώνεται μὲ προοδευτικὴ αὔξησι τῆς πίεσεως στὸ ἐσωτερικὸ τοῦ ἀντιδραστήρα. Τυπικὲς ἀναλύσεις τοῦ παραγομένου αερίου στὶς δύο αὐτὲς ἀκραῖες περιπτώσεις τροφοδοσίας δίδονται στὸν πίνακα I.

Κατόπιν τῶν παραπάνω διαπιστώσεων, ἡ προσπάθεια συγκεντρώθηκε πάνω στὶς δοκιμὲς μὲ τροφοδοσίαν ἀποτελουμένη ἀπὸ ὕδωρ καὶ πετρέλαιον. Οἱ δοκιμὲς αὐτὲς ἀπέδειξαν ὅτι εἶναι δυνατόν νὰ παραχθῆ, κατὰ τρόπο συνεχῆ, πλούσιο αέριο σταθερῶς πρακτικῶς συστάσεως καὶ μὲ περιεκτικότητα σὲ  $H_2 + CO$  τῆς τάξεως τοῦ 90 %, ἐπεμβαίνοντας στὴ σχέση πετρέλαιον / ὕδωρ. Μὲ κατάλληλον ρυθμὸν τῆς σχέσεως αὐτῆς μπορεῖ νὰ ἐπιτευχθῆ σταθεροποίησι τῆς καταστάσεως μέσα στὴν στήλη τῆς ἀντιδράσεως, διότι ὁ ἀνθραξ πὺν κατακρημνίζεται καίεται εὐθὺς ἀμέσως ἀπὸ τὸ ὀξυγόνο πὺν προσκομίζει ὁ ἀτμὸς τοῦ ὕδατος. Ἐτσι ἐγκαθίσταται ἓνα εἶδος δυναμικῆς ἰσορροπίας πὺν ἐλέγχεται καὶ ρυθμίζεται εὐκόλως γιὰτὶ ἐκδηλώνεται στὴν πίεσι πὺν ἀναπτύσσεται στὸ ἐσωτερικὸ τοῦ ἀντιδραστήρα, ἡ ὁποία πίεσι μπορεῖ νὰ καταγραφῆ καὶ νὰ παρακολουθηθῆ μὲ εὐχέρεια.

Στὸν πίνακα II συνοψίζονται τὰ ἀποτελέσματα πὺν πάρθηκαν σὲ μία χαρακτηριστικὴ 4ωρον περίοδο λειτουργίας τοῦ ἀντιδραστήρα μὲ τροφοδοσίαν παρουσιάζουσα ἔλλειψι ὕδατος, δηλαδὴ μὲ σχέση  $H_2O$  / πετρέλαιον μικροτέρα τῆς ἀπαιτουμένης γιὰ τὴν ἔξασφάλισι ἰσορροπίας στὴ στήλη ἀντιδράσεως. Ἀποτέλεσμα τῆς ἔλλειψεως αὐτῆς εἶναι ἡ σημειωθεῖσα αὔξησι πίεσεως, ἡ ὁποία ἀνῆλθε

προοδευτικῶς ἀπὸ 15 εἰς 60 mm ὕδατος. Ὁ ἀντιδραστήρας ἐλειτούργησε μὲ μέση ὥριαία παραγωγή 4,45 m<sup>3</sup> αερίου καὶ παρουσίασε μία σημαντικὴ αὔξει τοῦ βάρους τῆς στήλης ἀντιδράσεως ἀπὸ κόνι ἀνθρακος ποῦ ἀπετέθη μέσα στὰ κενά της.

#### Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α Τ Α

Ἀπὸ τὰ παραπάνω ἀποτελέσματα καὶ τὶς παρατηρήσεις ποῦ ἐγένοντο κατὰ τὶς δοκιμὲς δύνανται νὰ ἐξαχθοῦν τὰ ἑξῆς συμπεράσματα :

1. Ἐνα αέριο πολὺ πλούσιο σὲ χημικὴ ἐνέργεια ( $H_2 + CO > 90\%$ ) καὶ μὲ σαφῆ ὑπεροχὴ σὲ περιεκτικότητά  $H_2$  ἔναντι τοῦ  $CO$  λαμβάνεται εὐχερῶς καὶ μὲ ἱκανοποιητικὴ σταθερότητα.

2. Οἱ παράμετροι ποῦ ἀσκοῦν κρίσιμο ἐπίδρασι ἐπὶ τῆς μεθόδου εἶναι ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ σύνθεσι τῆς τροφοδοσίας, δηλαδὴ ἡ τιμὴ τῆς σχέσεως  $H_2O$  / πετρέλαιο. Καὶ οἱ δύο αὐτὲς παράμετροι ἐλέγχονται μὲ εὐχέρεια καὶ ἀποτελεσματικότητά.

3. Μεταβάλλοντάς τὴν τιμὴ τῆς σχέσεως  $H_2O$  / πετρέλαιο μποροῦμε νὰ ρυθμίσωμε τὴ σύστασι τοῦ παραγομένου αερίου καὶ ἰδιαίτερα τὴν τιμὴ τῆς σχέσεως  $H_2/CO$  μεταξὺ 2 καὶ 3. Τοῦτο ἀποτελεῖ κατ' ἄρχὴ σοβαρὸ πλεονέκτημα, γιὰτὶ ἐπιτρέπει τὴν κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον προσαρμογὴ τῆς συνθέσεως τοῦ αερίου πρὸς τὴ χρῆσι γιὰ τὴν ὁποία προορίζεται. Ὅμως, στὴν πραγματικότητα, τὸ πλεονέκτημα αὐτὸ εἶναι θεωρητικόν, γιὰτὶ ἡ σχέσι  $H_2O$  / πετρέλαιο καθορίζεται ἀπὸ τὴν ἀνάγκη καύσεως τοῦ ἀποτιθεμένου ἀνθρακα ποῦ εἶναι ἀπαραίτητη γιὰ τὴ διατήρησι τῆς στήλης τῆς ἀντιδράσεως καθαρᾶς καὶ σταθερᾶς.

#### Εὐ χ α ρ ι σ τ ί ε ς

Εὐχαριστίες ἐκφράζονται πρὸς τοὺς κ.κ. Ἡλ. Βαζαρλῆ, Α. Κοντόπουλον καὶ Γ. Ἀλεξίου γιὰ τὴν πολύτιμη συνδρομὴ των. Οἱ δύο πρῶτοι, ἐπιμεληταὶ στὴν ἔδρα τῆς Μεταλλουργίας τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου, ἐβοήθησαν στὴν ἐκτέλεσι τῶν ἀναλύσεων καὶ τῶν μετρήσεων. Τοῦ κ. Γ. Ἀλεξίου, ἡ συμβολὴ ὑπῆρξεν οὐσιαστικὴ στὴν κατασκευὴ τοῦ ἀντιδραστήρα καὶ τῆς πειραματικῆς ἐγκαταστάσεως.