



FRIEDRICH-ALEXANDER
UNIVERSITÄT
ERLANGEN-NÜRNBERG
TECHNISCHE FAKULTÄT

Department Chemie- und
Bioingenieurwesen (CBI)
Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik
Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Τμήμα Μηχανολόγων μηχανικών
Εργαστήριο
Ατμοκινητήρων και λεβήτων

Πειραματική Διερεύνηση της επίδρασης των οργανικών θειούχων ενώσεων στο αέριο σύνθεσης πάνω στην Μεθανοποίηση

Διπλωματική εργασία

Βλαβάκης Πέτρος

Επιβλέπων:
Υπεύθυνος εργαστηρίου:
Εξεταστής:

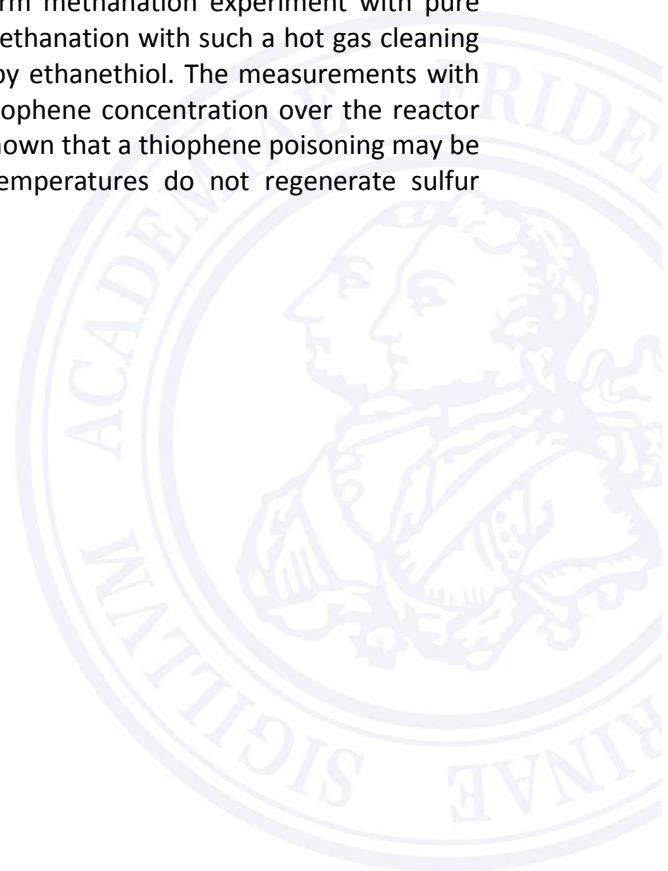
Dipl.-Ing. Michael Neubert
Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl
Επίκουρος Καθηγητής Καρέλλας Σωτήριος

Αθήνα, 22 Οκτωβρίου 2014

ABSTRACT

Natural gas in addition to oil and coal, is one of the most important energy resources. Due to the limited domestic gas reserves, 89 % of requirements have to be imported from abroad. Due to the global economic crisis and political unrest in the East, could this dependence from the importing countries in the coming years develop to a critical problem.

This work describes the theoretical background and the state of the art of the process for the production of SNG from coal. The aim of this work is the influence of organic sulfur compounds on the methanation to examine. In this work, two sulfur components were studied, thiophene and ethanethiol. Part of the work consists of a literature resource that describes the influence of these two organic sulfur compounds on solid catalysts. The second and largest part of this work is an experimental study of the influence of thiophene and ethanethiol on the methanation performed in the Institute of Energy Process Engineering at the Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nuremberg. For this study, four long-term experiments are carried out. In these experiments methanized with pure and sulfur containing syngas. There are set different concentrations of the two organic sulfur compounds from 10 ppm to 50 ppm. Experiments were performed with and without a hot gas cleaning. The concentrations of the sulfur components along the pilot plant were carried out with detector tubes and a μ -GC. The influence of the organic sulfur compounds in the methanation is with regard to the temperature profile of the methanation reactor and the conversion both of the organic sulfur compounds and the reactants along the methanation reactor examined. In the third and fourth experiment, a test for the regeneration of the sulfur poisoning is carried out with H_2 and H_2O . From the experiments it was found that in a long-term methanation experiment with pure synthesis gas, does not occur deactivation of the catalyst. Methanation with such a hot gas cleaning leads to deactivation of the catalyst by thiophene but not by ethanethiol. The measurements with the detector tubes have failed, but with a μ -GC can the thiophene concentration over the reactor length be detectable. The result of the last experiment has shown that a thiophene poisoning may be regenerated with ethanethiol. H_2 and H_2O in the used temperatures do not regenerate sulfur poisoning.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	Πειραματικό μέρος.....	1
1.1	Μεθανοποίηση καθαρού αερίου σύνθεσης.....	1
1.2	Μεθανοποίηση αερίου σύνθεσης που περιέχει οργανικές Θειούχες ενώσεις.....	5
1.2.1	Μεθανοποίηση αερίου σύνθεσης με θειοφαίνιο.....	8
1.2.2	Μεθανοποίηση αερίου σύνθεσης με αιθανοθειόλη.....	22
1.3	Αναγέννηση.....	29
1.4	συγκριτική αξιολόγηση όλων των πειραμάτων.....	34
2	Περίληψη.....	37

ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1: Σύνθεση αερίου μετά τη μεθανοποίηση	3
Εικόνα 2: Θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα για παροχές συνθετικού αερίου 3.5, 5.5 και 7.5 NI / min.....	3
Εικόνα 3: Θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με την παροχή συνθετικού αερίου	4
Εικόνα 4: Θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα για παροχή συνθετικού αερίου 7.5 NI / min, μετά από 4 h και 91 h μεθανοποίησης	5
Εικόνα 5: Θερμοκρασιακά προφίλ του μεθανοποιητή σε διάφορες χρονικές στιγμές του πειράματος Meth02.....	10
Εικόνα 6: Θερμοκρασιακό προφίλ πριν και μετά την παρουσία θειοφαινίου στη σύνθεση του συνθετικού αερίου.....	11
Εικόνα 7: Σχεδιάγραμμα βαθμονομημένης συγκέντρωσης του θειοφαινίου σε διάφορες θέσεις της εγκατάστασης μεθανοποίησης οι οποίες μετρήθηκαν με έναν μ-GC.....	13
Εικόνα 8: Υπολειπόμενο ποσοστό του εισερχόμενου θειοφαινίου σε διάφορες θέσεις της εγκατάστασης.....	14
Εικόνα 9: Σύνθεση παράγοντος αερίου κατά μήκος του μεθανοποιητή σε σύγκριση με εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία σύνθεση του παράγοντος αερίου στην ισορροπία πριν την εισαγωγή του θειοφαινίου στο συνθετικό αέριο	15
Εικόνα 10: Σύνθεση παράγοντος αερίου κατά μήκος του μεθανοποιητή σε σύγκριση με εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία σύνθεση του παράγοντος αερίου στην ισορροπία μετά την εισαγωγή του θειοφαινίου στο συνθετικό αέριο	15
Εικόνα 11: Σύνθεση του παράγοντος αερίου και η μετατροπή του H ₂ και CO κατά μήκος του αντιδραστήρα μεθανοποίησης στην αρχή του δεύτερου πειράματος της πρώτης πειραματικής καμπάνιας	17
Εικόνα 12: Σύνθεση του παράγοντος αερίου και η μετατροπή του H ₂ και CO κατά μήκος του αντιδραστήρα μεθανοποίησης στην αρχή του δεύτερου πειράματος της πρώτης πειραματικής καμπάνιας	18
Εικόνα 13: Θερμοκρασιακά προφίλ του αντιδραστήρα 2 h μετά την εκκίνηση του πειράματος και μετά από 2 h μεθανοποίηση με 20 ppm και 3 h με 50 ppm θειοφαινίου	19
Εικόνα 14: Σύνθεση του παράγοντος αερίου και η μετατροπή του H ₂ CO κατά μήκος του αντιδραστήρα στην αρχή του τρίτου πειράματος Meth04 της πρώτης πειραματικής καμπάνιας	21
Εικόνα 15: Σύνθεση του παράγοντος αερίου και η μετατροπή του H ₂ CO κατά μήκος του αντιδραστήρα μετά την μεθανοποίηση αερίου σύνθεσης με 20 ppm και 50 ppm θειοφαινίου για περίπου 5 h	21
Εικόνα 16: Θερμοκρασιακά προφίλ του μεθανοποιητή σε διάφορες χρονικές στιγμές του πειράματος Meth02.....	23
Εικόνα 17: Μετρήσεις αιθανοθειόλης και H ₂ S με detector tubes σε συνθετικό αέριο που περιέχει 10 ppm αιθανοθειόλη όσο η εγκατάσταση ήταν ακόμα σε υψηλή θερμοκρασία	24
Εικόνα 18: Μετρήσεις αιθανοθειόλης και H ₂ S με detector tubes σε αέριο αποτελούμενο από 98 % άζωτο και 2 % αέριο δοκιμής [10 ppm αιθανοθειόλη] όσο η εγκατάσταση ήταν ακόμα σε υψηλή θερμοκρασία	25
Εικόνα 19: Μετρήσεις αιθανοθειόλης και H ₂ S με detector tubes σε αέριο αποτελούμενο από 98 % άζωτο και 2 % αέριο δοκιμής [10 ppm αιθανοθειόλη] όταν η εγκατάσταση πλέον βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου	25
Εικόνα 20: Θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα στην αρχή του πειράματος με HGR και μετά από την ροή αερίου σύνθεσης με 30 ppm αιθανοθειόλης για 2 h χωρίς HGR.....	27
Εικόνα 21: Η μετατροπή του H ₂ κατά μήκος του αντιδραστήρα, πριν και μετά τη ροή αερίου σύνθεσης με 30 ppm αιθανοθειόλης για 2 h.....	28

Εικόνα 22: Η μετατροπή του CO κατά μήκος του αντιδραστήρα, πριν και μετά τη ροή αερίου σύνθεσης με 30 ppm αιθανοθειόλης για 2 h.....	28
Εικόνα 23: Θερμοκρασιακά προφίλ από το πείραμα Meth04 πριν από τη δηλητηρίαση του καταλύτη με θειοφαίνιο και μετά τη μεθανοποίηση συνθετικού αερίου με 30 ppm αιθανοθειόλη.....	29
Εικόνα 24: Δοκιμή αναγέννησης του καταλύτη με 60 % H ₂ και 40 % H ₂ O στους 300°C, 450°C και 500°C	31
Εικόνα 25: Δοκιμή αναγέννησης του καταλύτη στο πείραμα Meth04 με 60 % H ₂ και 40 % H ₂ O στους 450°C	32
Εικόνα 26: Η σύνθεση του παράγον αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα μετά από 43 h αναγέννηση, η οποία αντιστοιχεί σε χρήση του καταλύτη για περίπου 1073 h μετά το πέρας του πειράματος αναφοράς Meth01	32
Εικόνα 27: Η μετατροπή του H ₂ κατά μήκος του αντιδραστήρα στο πείραμα Meth04, 2 h μετά την έναρξη του πειράματος, 48 h μετά την έναρξη του πειράματος (5 h με 20 ppm και 50 ppm θειοφαίνιο), 54 h μετά την έναρξη του πειράματος (μετά από 2 h με 30 ppm αιθανοθειόλη) και 101 h μετά την έναρξη του πειράματος (μετά από 43 h αναγέννηση με 60 % H ₂ / 40 % H ₂ O στους 450°C)	33
Εικόνα 28: Η μετατροπή του CO κατά μήκος του αντιδραστήρα πριν και μετά από 43 h αναγέννηση	33
Εικόνα 29: Θέσεις των υψηλότερων μετρούμενων θερμοκρασιών από όλα τα θερμοκρασιακά προφίλ που κατεγράφησαν κατά την διάρκεια εκτέλεσης και των τριών πειραμάτων	35
Εικόνα 30: Η μετατροπή του υδρογόνου κατά μήκος της εγκατάστασης μεθανοποίησης σε όλα τα σημεία λειτουργίας του τελευταίου πειράματος Meth04 [Μεθανοποίηση με καθαρό αέριο σύνθεσης, αέριο σύνθεσης με θειοφαίνιο και σύστημα καθαρισμού, αέριο σύνθεσης με αιθανοθειόλη χωρίς σύστημα καθαρισμού και προσπάθεια αναγέννησης με 60 % H ₂ και 40 % H ₂ O στους 450 °C].....	36

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1: Σύνθεση πρότυπου μείγματος συνθετικού αερίου.....	1
Πίνακας 2: Πειραματική διαδικασία του πρώτου πειράματος Meth01.....	2
Πίνακας 3: Πειραματική διαδικασία του πρώτου πειράματος Meth02.....	6
Πίνακας 4: Πειραματική διαδικασία του πρώτου πειράματος Meth03.....	7
Πίνακας 5: Πειραματική διαδικασία του πρώτου πειράματος Meth04.....	7
Πίνακας 6: Σύνθεση συνθετικού αερίου με 10 ppm θειοφαίνιο.....	8
Πίνακας 7: Σύνθεση συνθετικού αερίου με 40 ppm θειοφαίνιο.....	8
Πίνακας 8: Μετρηθείσα σύνθεση συνθετικού αερίου στο πείραμα Meth03 στην έξοδο της μονάδας ανάμειξης αερίων σε σύγκριση με την επιθυμητή.....	12
Πίνακας 9: Αποτελέσματα του υπολογισμού μετατροπής των αντιδρώντων κατά μήκος του αντιδραστήρα πριν και μετά την δηλητηρίαση του καταλύτη.....	17
Πίνακας 10: Σύνθεση του αερίου σύνθεσης στο σημείο ανάμειξης στο πείραμα Meth04.....	19
Πίνακας 11: Σύνθεση του αερίου σύνθεσης με 10 ppm αιθανοθειόλη.....	22
Πίνακας 12: Σύνθεση αερίου για την αναγέννηση του καταλύτη.....	30
Πίνακας 13: Ρυθμίσεις της πειραματικής διάταξης για την εκτέλεση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας.....	37

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

\dot{V}	Παροχή όγκου [m^3 / h]
HGR	Καθαρισμός θερμού αερίου (Hot gas cleaning)
Hu	Κατώτερη θερμογόνος δύναμη [kWh / kg]
n_i	Mol του συστατικού i [-]
P	Ισχύς [kW]
p	Πίεση [bar]
p_i	Μερική πίεση [bar]
SNG	Υποκατάστατο φυσικό αέριο (Substitute Natural Gas)
X	Μετατροπή [-]
η	Βαθμός απόδοσης [-]
η_{Chem}	Χημικός βαθμός απόδοσης
λ	Λόγος αέρα καύσης [-]
ρ	Πυκνότητα [kg / m^3]

1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη τις επίδρασης των οργανικών θειούχων ενώσεων σε αέριο σύνθεσης, προερχόμενο από αλλόθερμη αεριοποίηση, πάνω στη μεθανοποίηση. Στα πλαίσια αυτής της μελέτης διεξήχθησαν τέσσερα μακροπρόθεσμα πειράματα. Τα πειράματα αυτά ονομάστηκαν για λόγους ευκολίας Meth01, Meth02, Meth03 και Meth04. Το πρώτο πείραμα Meth01 είναι ένα πείραμα αναφοράς με καθαρό αέριο σύνθεσης. Ο σκοπός του πειράματος αναφοράς ήταν να προσδιοριστεί η κατάσταση στην οποία βρίσκεται η εγκατάσταση χωρίς τη χρήση οργανικών θειούχων ενώσεων, αλλά και να ελεγχτεί αν η εγκατάσταση μπορεί να εκτελέσει μακροπρόθεσμα πειράματα χωρίς προβλήματα. Το πείραμα διεξήχθη για μεγάλο χρονικό διάστημα προκειμένου να αποφευχθούν διαρροές ή άλλα προβλήματα κατά τη διάρκεια των μετέπειτα πειραμάτων. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν με τον ίδιο καταλύτη. Ο καταλύτης δεν άλλαξε μεταξύ των πειραμάτων. Δηλαδή, όλες οι δοκιμές διεξήχθησαν με τον ίδιο καταλύτη και ο καταλύτης απομακρύνθηκε μετά το τέλος του τελευταίου πειράματος Meth04 από τον αντιδραστήρα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι κάθε ένα από τα πειράματα Meth02, Meth03 και Meth04 ξεκίνησε με την τυπική σύνθεση του συνθετικού αερίου το οποίο χρησιμοποιήθηκε στο Meth01. Αυτό με τη σειρά του ήταν σημαντικό για να έχουμε ένα σημείο αναφοράς μεταξύ των τεσσάρων πειραμάτων. Το δεύτερο πείραμα Meth02 είναι το πρώτο πείραμα στο οποίο εξετάστηκε η επίδραση των οργανικών θειούχων ενώσεων στη μεθανοποίηση. Στο τρίτο πείραμα Meth03 έγιναν εκ νέου πειράματα μεθανοποίησης με αέριο σύνθεσης που περιείχε μια οργανική θειούχα ένωση. Σε αντίθεση με το Meth02, στο Meth03 η συγκέντρωση των οργανικών θειούχων ενώσεων ήταν μεγαλύτερη. Στο τέλος του τρίτου πειράματος διεξήχθη μια προσπάθεια αναγέννησης του καταλύτη, κάτι που δεν έγινε στο Meth02. Το τελευταίο πείραμα Meth04 ήταν στο μεγαλύτερο μέρος του μια επανάληψη του πειράματος Meth03, με κάποιες αλλαγές που περιγράφονται παρακάτω.

1.1 Μεθανοποίηση καθαρού αερίου σύνθεσης

Το πρώτο πείραμα διεξήχθη με καθαρό αέριο σύνθεσης. Σε πρώτο στάδιο ήταν αναγκαίο να καθοριστεί ένα πρότυπο μείγμα συνθετικού αερίου. Αυτό ήταν σημαντικό, καθώς τα πειράματα δεν διεξήχθησαν με πραγματικό αέριο σύνθεσης από αεριοποίηση, αλλά με αέριο σύνθεσης από μια μονάδα ανάμιξης αερίων. Η σύνθεση του αερίου σύνθεσης που επιλέχτηκε παρουσιάζεται στον Πίνακας 1. Με αυτήν την σύνθεση αερίου ξεκίνησαν και τα τέσσερα πειράματα.

Πίνακας 1: Σύνθεση πρότυπου μείγματος συνθετικού αερίου

	Επί ξηρού [vol.-%]	Ως έχει [vol.-%]
H ₂	49	29.4
CO	17.3	10.38
CO ₂	22.1	13.26
CH ₄	6.6	3.96
N ₂	5	3
H ₂ O		40

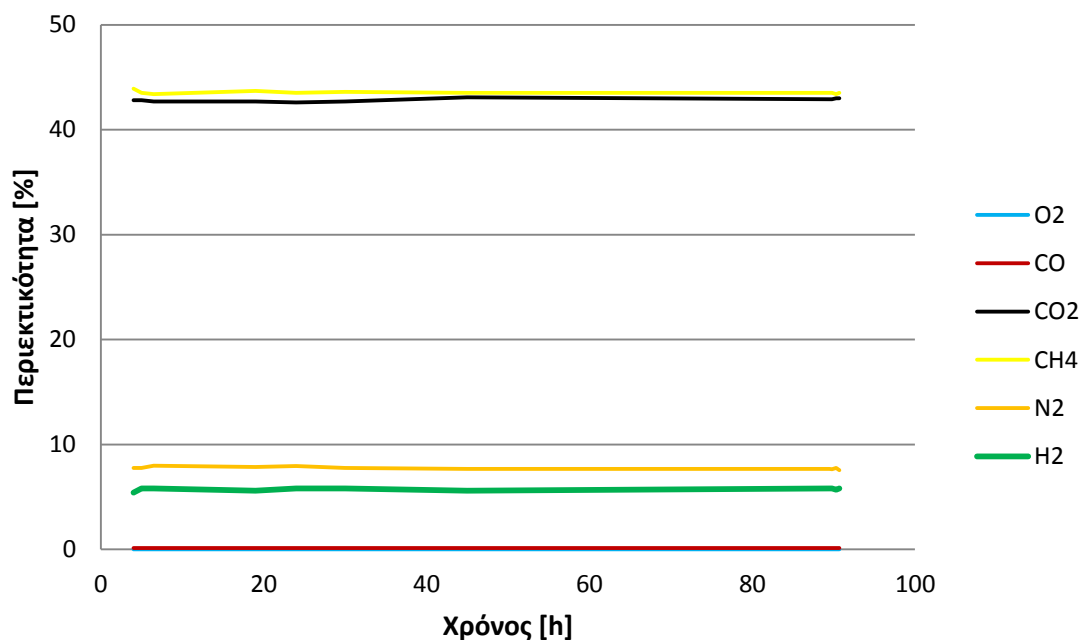
Σε πρώτο βήμα για την εκκίνηση του πειράματος ήταν αναγκαίο να θερμανθεί η εγκατάσταση. Για να γίνει αυτό χρησιμοποιήθηκαν θερμαντήρες οι οποίοι ρυθμίστηκαν σε θερμοκρασία 300°C. Ο αντιδραστήρας μεθανοποίησης θερμάνθηκε στις πρώτες δύο ζώνες θέρμανσης μέχρι μια θερμοκρασία 300°C και στην Τρίτη μέχρι τους 240°C. Η σωληνώσεις που οδηγούσαν την φλόγα καύσης του μείγματος ρυθμίστηκαν στους 240°C, από τη στιγμή που δεν χρειαζόταν να ξαναθερμανθεί το αέριο. Στο πρώτο πείραμα, δεν χρησιμοποιήθηκε το σύστημα καθαρισμού και γι' αυτό το λόγο οι αντιδραστήρες καθαρισμού θερμού αερίου δεν θερμάνθηκαν. Κατά τη διάρκεια αυτού του πειράματος, εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές παροχές αερίου σύνθεσης. Οι παροχές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 3,5, 5,5 και 7,5 NI / min. Στην αρχή το πείραμα ξεκίνησε με μια παροχή της τάξης των 3,5 NI / min, μετά από 2 ώρες η παροχή άλλαξε και πλέον στην εγκατάσταση έρεαν 5,5 NI / min αερίου. Η τελευταία παροχή που εξετάστηκε στο πρώτο πείραμα ήταν 7,5 NI / min. Η πειραματική διαδικασία του πειράματος Meth01 παρουσιάζεται στον Πίνακα 2. Μεταξύ των αλλαγών τις Παροχής καταγράφονταν πάντοτε και το προφίλ θερμοκρασίας του αντιδραστήρα. Το θερμοστοιχείο με το οποίο καταγράφονταν οι θερμοκρασίες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ήταν σε θέση να κάνει μετρήσεις από ένα σημείο 40 mm πάνω από τον καταλύτη μέχρι την έξοδο του αντιδραστήρα. Οι μετρήσεις αυτές γίνονταν χειροκίνητα και ως εκ τούτου το θερμοκρασιακό προφίλ δεν ήταν πάντοτε το ίδιο.

Πίνακας 2: Πειραματική διαδικασία του πρώτου πειράματος Meth01

Meth01				
Σύσταση αερίου	Ώρες μετά την εκκίνηση του πειράματος [h]	Διάρκεια ρύθμισης [h]	HGR	Παροχή αερίου [NI/min]
Καθαρό συνθετικό αέριο	2	2	χωρίς	3,5
Καθαρό συνθετικό αέριο	4,5	2,5	χωρίς	5,5
Καθαρό συνθετικό αέριο	116,5	112	χωρίς	7,5

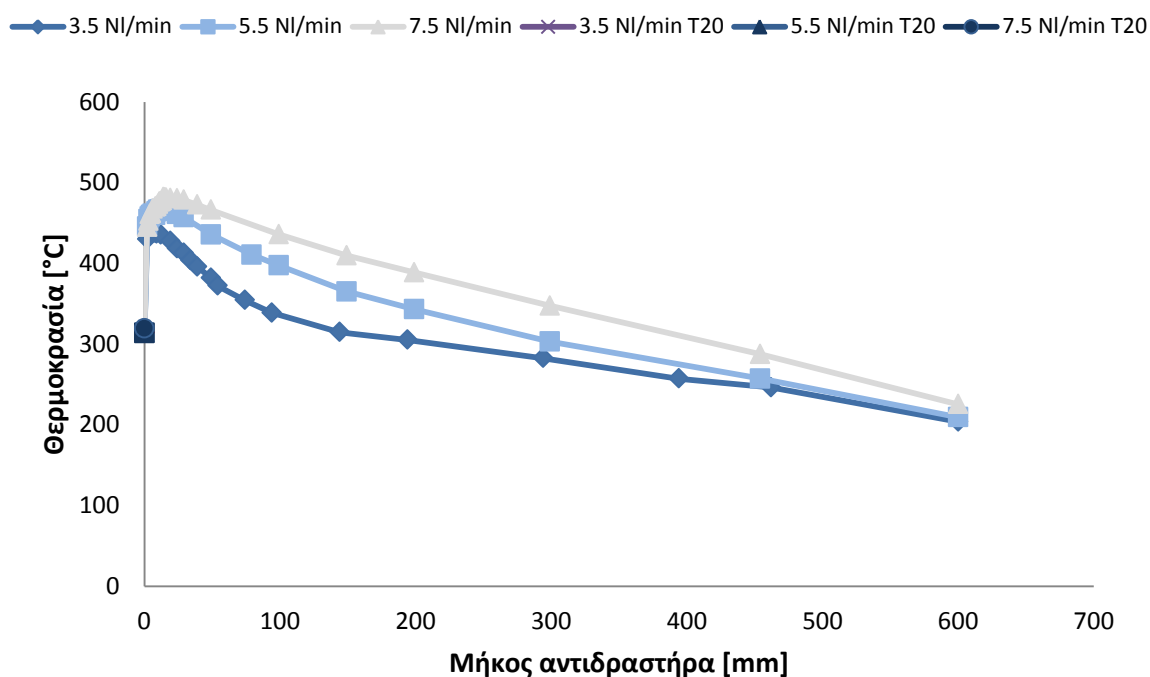
Πειραματικά αποτελέσματα

Κατά την έναρξη του πειράματος, διαπιστώθηκε ότι υπήρχε ένα πρόβλημα στη σύνδεση μεταξύ του αναλυτή αερίου και του συστήματος ελέγχου τις εγκατάστασης. Κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος δεν ήταν δυνατή η διόρθωση του προβλήματος και ως εκ τούτου, η σύνθεση του παραγόμενου αερίου διαβάστηκε αρκετές φορές από την οθόνη του αναλυτή αερίων. Η μετρούμενη σύνθεση αερίου μετά την Μεθανοποίηση φαίνεται στην Εικόνα 1. Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι, το παραγόμενο αέριο παρουσιάζει μια σταθερή σύνθεση καθόλη τη διάρκεια του πειράματος το οποίο διήρκεσε περισσότερο από 85 ώρες. Αυτό είναι ένα καλό σημάδι, ότι η εγκατάσταση λειτουργεί σωστά και χωρίς διακοπές.



Εικόνα 1: Σύνθεση αερίου μετά τη μεθανοποίηση

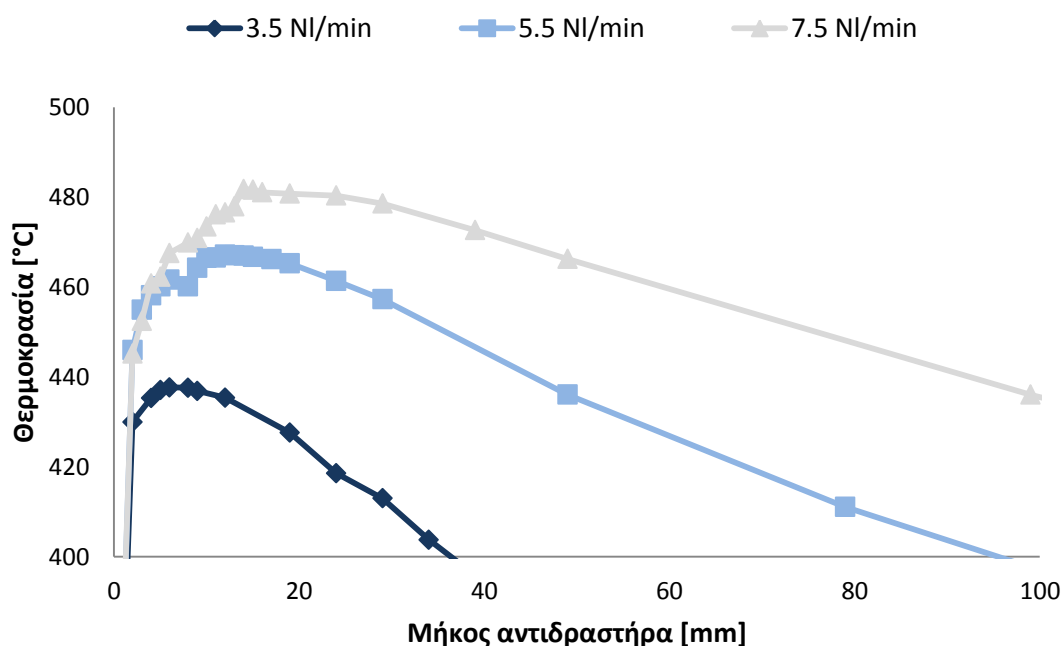
Όπως ήδη αναφέρθηκε και παραπάνω, θερμοκρασιακά προφίλ του μεθανοποιητή κατεγράφησαν για καθεμία από τις παροχές που εξετάστηκαν σε αυτό το πείραμα. Τα προφίλ θερμοκρασίας για καθεμία από τις παροχές φαίνονται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2: Θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα για παροχές συνθετικού αερίου 3.5, 5.5 και 7.5 NI / min

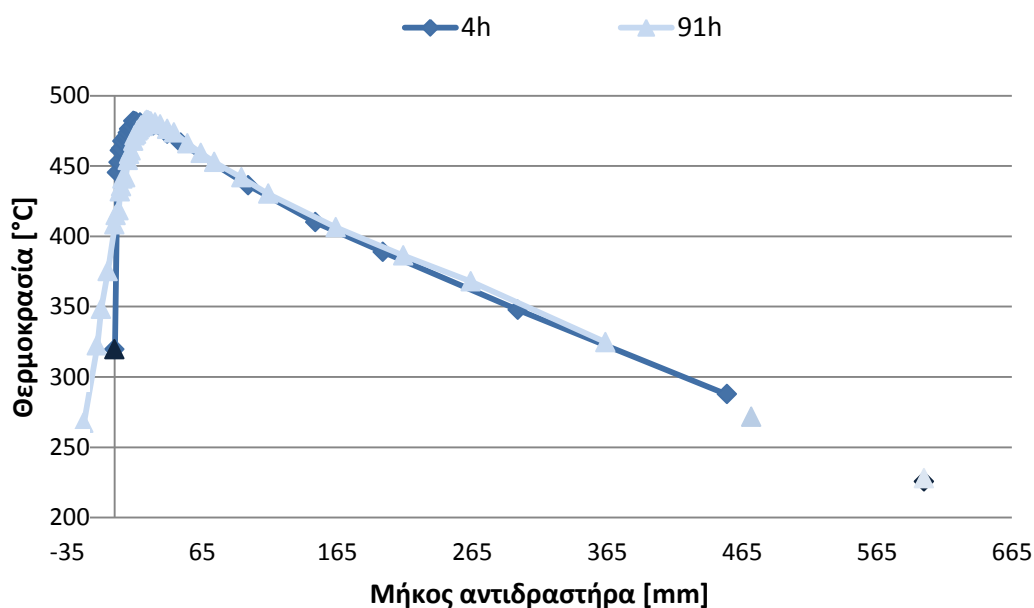
Από την Εικόνα 2 φαίνεται ότι η θερμοκρασία εξόδου δεν άλλαξε σημαντικά παρά την αλλαγή της παροχής του αερίου σύνθεσης. Αυτό που δεν είναι δυνατόν να γίνει κατανοητό από το παρόν διάγραμμα είναι, αν η μέγιστη θερμοκρασία και η θέση στην οποία αυτή μετράται, μετατοπίζονται. Για τον λόγο αυτό έγινε μεγέθυνση του διαγράμματος το οποίο παρουσιάζεται παρακάτω. Στην

Εικόνα 3 φαίνεται καθαρά ότι με υψηλότερες παροχές επιτυγχάνεται υψηλότερη μέγιστη θερμοκρασία. Η θέση της μέγιστης θερμοκρασίας αλλάζει επίσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η παροχή του αερίου που εισέρχεται στον αντιδραστήρα, τόσο πιο κάτω στον αντιδραστήρα εμφανίζεται η μέγιστη θερμοκρασία. Η μετατόπιση της θέσης της μέγιστης θερμοκρασίας με την αύξηση της παροχής αναμενόταν, αν θεωρήσει κανείς ότι η αντίδραση λόγω της αυξημένης ταχύτητας εισόδου λαμβάνει χώρα βαθύτερα στον αντιδραστήρα. Αυτό με τη σειρά του συμβαίνει, διότι ο ρυθμός αντίδρασης παραμένει σταθερός, ενώ τα μόρια λόγω της αυξημένης ταχύτητας, διανύουν μεγαλύτερη απόσταση πριν αντιδράσουν. Έτσι η θερμότητα που παράγεται κατά την εξώθερμη αντίδραση της μεθανοποίησης, απελευθερώνεται όλο και πλησιέστερα στην έξοδο του αντιδραστήρα όσο μεγαλώνει η παροχή του αερίου.



Εικόνα 3: Θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με την παροχή συνθετικού αερίου

Στο τέλος του πειράματος έγινε δοκιμή για να διαπιστωθεί πώς μεταβάλλεται το προφίλ θερμοκρασίας κατά τη μεθανοποίηση καθαρού συνθετικού αερίου για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζονται δύο θερμοκρασιακά προφίλ, ένα 4 ώρες και ένα 91 ώρες μετά την εκκίνηση του πειράματος. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το προφίλ στις θερμοκρασίες μετά από 91 h μεθανοποίηση δεν μετατοπίζεται σε μεγάλο βαθμό. Η υψηλότερη θερμοκρασία και στις δύο χρονικές στιγμές είναι η ίδια και σχεδόν στην ίδια θέση του μεθανοποίηση. Η μικρή διαφορά του 1 mm, το οποίο μπορεί κανείς να παρατηρήσει από το γράφημα, πιθανώς να είναι κάποιο σφάλμα μέτρησης καθώς, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα προφίλ θερμοκρασίας καταγράφονται χειροκίνητα. Από αυτό το διάγραμμα μπορεί κανείς να καταλήξει στο συμπέρασμα, ότι κατά την μεθανοποίηση καθαρού συνθετικού αερίου για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 100 h δεν παρατηρούνται μεταβολές στις θερμοκρασίες αλλά και στις θέσεις στις οποίες αυτές παρατηρούνται. Ο καταλύτης συνεπώς δεν απενεργοποιείται κατά τη Μεθανοποίηση με καθαρό αέριο σύνθεσης.



Εικόνα 4: Θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα για παροχή συνθετικού αερίου 7.5 NI / min, μετά από 4 h και 91 h μεθανοποίησης

Μετά το πέρας του πρώτου πειράματος αποφασίστηκε ότι, όλα τα επόμενα πειράματα θα εκτελεστούν με παροχή συνθετικού αερίου 7,5 NI / min. Οι θερμοκρασίες των θερμαινόμενων στοιχείων της εγκατάστασης και όλες τις λοιπές ρυθμίσεις θα είναι οι ίδιες όπως και στο πείραμα αναφοράς Meth01, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα.

1.2 Μεθανοποίηση αερίου σύνθεσης που περιέχει οργανικές θειούχες ενώσεις

Ένα πραγματικό αέριο σύνθεσης που προέρχεται από αεριοποίηση άνθρακα ή βιομάζας, περιέχει ακαθαρσίες. Τέτοιες ακαθαρσίες είναι υψηλότεροι υδρογονάνθρακες (C_xH_y), υδρόθειο (H_2S), καρβονύλοσουλφίδιο (COS), πίσσες και άλλες οργανικές θειούχες ενώσεις. Αρκετές μελέτες έχουν αποδείξει ότι οι υψηλότεροι υδρογονάνθρακες και οι διάφορες ενώσεις του θείου οδηγούν σε απενεργοποίηση του καταλύτη. Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε εγκαταστάσεις οι οποίες χρησιμοποιούσαν τα ίδια ή παρόμοια συστήματα καθαρισμού αερίων απέδειξαν ότι ο καταλύτης συνεχίζει να απενεργοποιείται, παρά την πλήρη αφαίρεση του H_2S και COS . Αυτή η απενεργοποίηση είναι πιθανό να οφείλεται στην παρουσία των οργανικών θειούχων ενώσεων, οι οποίες δεν ήταν δυνατό να απομακρυνθούν από σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου. Για την διερεύνηση αυτής της υπόθεσης πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα. Στα πλαίσια μιας διπλωματικής εργασίας δεν είναι δυνατόν να εξεταστούν όλες οι οργανικές θειούχες ενώσεις που εμπεριέχονται σε συνθετικό αέριο από αεριοποίηση. Στην εργασία αυτή, μελετάται η επίδραση του θειοφαινίου και της αιθανοθειόλης στη Μεθανοποίηση.

Η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων θείου στον πραγματικό αέριο σύνθεσης είναι πολύ χαμηλή. Για τα τρία πειράματα Meth02, Meth03 και Meth04 επιλέχθηκε μια συγκέντρωση θειούχων ενώσεων από 10 ppm έως 50 ppm, δεδομένου ότι είναι πολύ δύσκολο να μετρηθούν χαμηλότερες

συγκεντρώσεις. Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να αναφέρουμε, ότι κατά τα νεκρά διαστήματα μεταξύ των πειραμάτων ο καταλύτης ξεπλενόταν συνεχώς με άζωτο. Η ροή του αζώτου ήταν αναγκαία καθώς ο καταλύτης δεν πρέπει να έρχεται σε επαφή με οξυγόνο, διότι έτσι απενεργοποιείται. Οι δευτερεύουσες ρυθμίσεις όπως για παράδειγμα η ρύθμιση της θερμοκρασίας στους θερμοαντήρες είναι η ίδια όπως στο Meth01. Σε αυτή τη σειρά δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο αντιδραστήρες για τον καθαρισμό του αερίου. Οι αντιδραστήρες βρισκόνταν καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων σε θερμοκρασία 300°C. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρουσιάζονται στα επόμενα υποκεφάλαια. Τα υποκεφάλαια δεν διαχωρίζονται ανά πείραμα, αλλά ανά πειραματικές καμπάνιες. Μια πειραματική καμπάνια για θειοφαίνιο και μια για αιθανοθειόλη. Η κάθε πειραματική καμπάνια περιέχει τμήματα από τα πειράματα στα οποία εξετάστηκε η αντίστοιχη ένωση στην οποία αναφέρεται η καμπάνια. Οι πειραματικές καμπάνιες έχουν δημιουργηθεί από τμήματα των τριών πειραμάτων Meth02 με Meth04. Οι πειραματικές διαδικασίες των πειραμάτων Meth02, Meth03 και Meth04 παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 3: Πειραματική διαδικασία του πρώτου πειράματος Meth02

Meth02				
Σύσταση αερίου	Ώρες μετά την εκκίνηση του πειράματος [h]	Διάρκεια ρύθμισης [h]	HGR	Σχόλια
Καθαρό συνθετικό αέριο	24	24	ναι	
συνθετικό αέριο με 10 ppm θειοφαίνιο	47	23	ναι	
Καθαρό συνθετικό αέριο	112	65	ναι	
συνθετικό αέριο με 10 ppm θειοφαίνιο	121	9	ναι	
Καθαρό συνθετικό αέριο	140	19	ναι	
συνθετικό αέριο με 10 ppm αιθανοθειόλη	167	27	ναι	
Καθαρό συνθετικό αέριο	186	19	ναι	Σε αυτό το σημείο έγιναν μετρήσεις με τα Detector tubes
συνθετικό αέριο με 10 ppm αιθανοθειόλη	188	2	ναι	
100% N ₂	207	19	ναι	
100 % N ₂ με 10 ppm αιθανοθειόλη	212	5	ναι	

Πίνακας 4: Πειραματική διαδικασία του πρώτου πειράματος Meth03

Meth03				
Σύσταση αερίου	Ώρες μετά την εκκίνηση του πειράματος [h]	Διάρκεια ρύθμισης [h]	HGR	Σχόλια
Καθαρό συνθετικό αέριο	9,5	9,5	ναι	
Συνθετικό αέριο με 40 ppm θειοφαίνιο	13	3,5	ναι	
100% N ₂	25	12	ναι	
Καθαρό συνθετικό αέριο	28,5	3,5	ναι	
60% H ₂ και 40% H ₂ O	47,5	19	ναι	Αναγέννηση στους 300°C
Καθαρό συνθετικό αέριο	51	2	ναι	
60% H ₂ και 40% H ₂ O	93	42	ναι	Αναγέννηση στους 450-500°C
Καθαρό συνθετικό αέριο	97	4	ναι	

Πίνακας 5: Πειραματική διαδικασία του πρώτου πειράματος Meth04

Meth04				
Σύσταση αερίου	Ώρες μετά την εκκίνηση του πειράματος [h]	Διάρκεια ρύθμισης [h]	HGR	Σχόλια
Καθαρό συνθετικό αέριο	24	24	ναι	
συνθετικό αέριο με 20 ppm θειοφαίνιο	47	23	ναι	
συνθετικό αέριο με 50 ppm θειοφαίνιο	112	65	ναι	
Καθαρό συνθετικό αέριο	121	9	ναι	
Συνθετικό αέριο με 30 ppm αιθανοθειόλη	140	19	όχι	
συνθετικό αέριο με 10 ppm αιθανοθειόλη	167	27	όχι	
Καθαρό συνθετικό αέριο	186	19	όχι	
60% H ₂ και 40% H ₂ O	188	2	όχι	Δοκιμή αναγέννησης στους 450°C
Καθαρό συνθετικό αέριο	207	19	όχι	

1.2.1 Μεθανοποίηση αερίου σύνθεσης με θειοφαίνιο

Στην πρώτη πειραματική καμπάνια εξετάστηκε η επίδραση του θειοφαινίου στην Μεθανοποίηση συνθετικού αερίου. Αυτή η πειραματική καμπάνια εμπεριέχει αποτελέσματα και από τα τρία πειράματα Meth02, Meth03 και Meth04. Για να προστεθεί θειοφαίνιο στο συνθετικό αέριο ήταν αναγκαίο να αγοραστεί ένα ειδικό αέριο δοκιμής. Η φιάλη η οποία χρησιμοποιήθηκε είχε όγκο 841 l και μία συγκέντρωση 500 ppm σε θειοφαίνιο. Το υπόλοιπο αέριο στη φιάλη ήταν ήλιο. Η διαφορά μεταξύ των τριών πειραμάτων ήταν η συγκέντρωση που θειοφαινίου στο συνθετικό αέριο. Στο πείραμα Meth02 χρησιμοποιήθηκε αέριο με συγκέντρωση 10 ppm σε θειοφαίνιο, στο Meth03 χρησιμοποιήθηκαν 40 ppm και στο Meth04 20 ppm και 50 ppm. Μία άλλη διαφορά μεταξύ των πειραμάτων ήταν, ότι στο Meth03 και στο Meth04 μαζί με τον αναλυτή αερίων είχε συνδεθεί και ένας μ-GC για την μέτρηση συγκεντρώσεων θειούχων ενώσεων. Οι συνθέσεις του συνθετικού αερίου που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της πειραματικής καμπάνιας περιείχαν πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις θειοφαινίου. Οι συνθέσεις αυτές ήταν:

1. Η σύνθεση του πρότυπου συνθετικού αερίου (Πίνακας 1)
2. Οι συνθέσεις αερίου με 10 ppm και 40 ppm, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακας 6 και Πίνακας 7
3. Συνθετικό αέριο με 20 ppm και 50 ppm θειοφαίνιο

Πίνακας 6: Σύνθεση συνθετικού αερίου με 10 ppm θειοφαίνιο

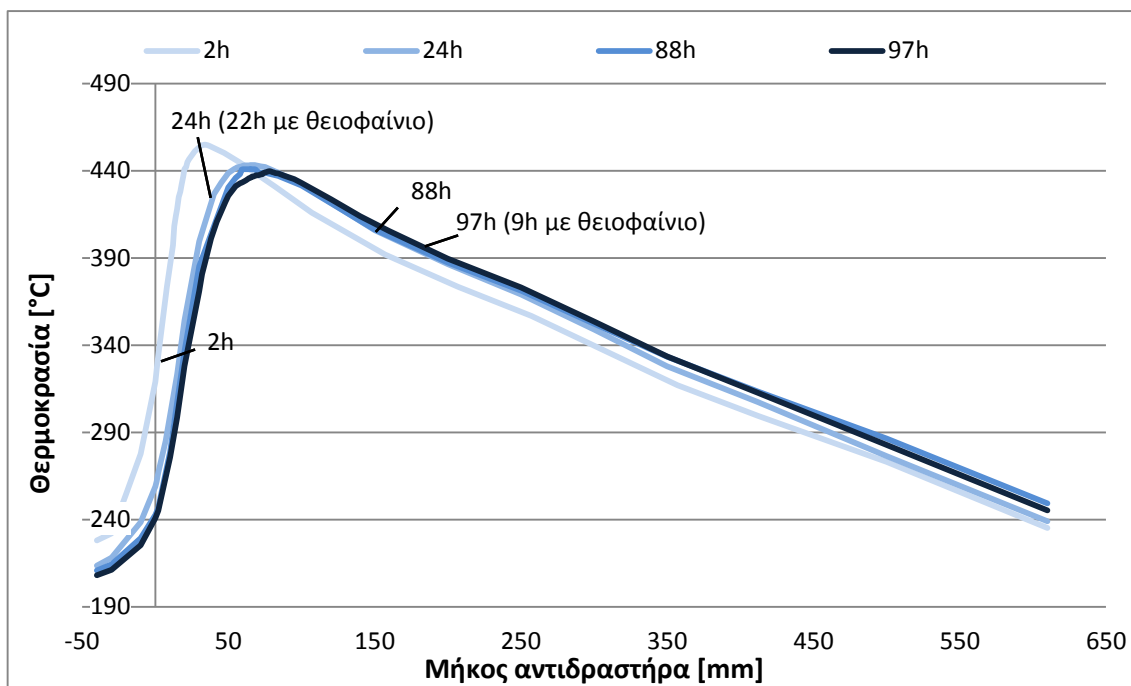
	Επί ξηρού [vol.-%]	Ως έχει [vol.-%]
H ₂	48.02	28.81
CO	16.954	10.03
CO ₂	21.658	12.81
CH ₄	6.468	3.83
N ₂	4.9	2.9
Αέριο δοκιμής	2	2
H ₂ O		40

Πίνακας 7: Σύνθεση συνθετικού αερίου με 40 ppm θειοφαίνιο

	Επί ξηρού [vol.-%]	Ως έχει [vol.-%]
H ₂	45.08	25.48
CO	15.916	8.996
CO ₂	20.332	11.492
CH ₄	6.072	3.432
N ₂	4.6	2.6
Αέριο δοκιμής	8	8
H ₂ O		40

Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα

Η πειραματική καμπάνια ξεκίνησε με το πείραμα Meth02. Έπειτα συνεχίστηκε με το Meth03 και τελείωσε με το Meth04. Στην αρχή, όπως το Meth01, το πείραμα ξεκίνησε με καθαρό συνθετικό αέριο και χωρίς σύστημα καθαρισμού. Μετά από 15 ώρες ενσωματώθηκε το σύστημα καθαρισμού και πλέον το αέριο έρεε μέσω των αντιδραστήρων καθαρισμού θερμού αερίου. Η στιγμή κατά την οποία το αέριο ξεκίνησε να ρέει μέσα από το σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου ορίστηκε ως το σημείο μηδέν του πειράματος Meth02. Το μέρος του πειράματος στο οποίο εξετάστηκε η επίδραση του θειοφαινίου στην Μεθανοποίηση διήρκησε για 100 ώρες. Κατά την περίοδο εκτέλεσης του δεύτερου πειράματος Meth02, η σύνθεση του συνθετικού αερίου με 10 ppm θειοφαίνιο που φαίνεται στον Πίνακας 6 χρησιμοποιήθηκε 2 φορές. Πρώτα 2 ώρες και στη συνέχεια 88 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος, για 22 ώρες και 9 ώρες αντίστοιχα. Στο υπόλοιπο διάστημα του πειράματος εκτελούνταν πείραμα μεθανοποίησης με καθαρό συνθετικό αέριο (Πίνακας 1). Δύο ώρες μετά την έναρξη του πειράματος, καταγράφηκε το πρώτο θερμοκρασιακό προφίλ του μεθανοποιητή. Πριν από κάθε αλλαγή της σύνθεσης του αερίου καθόλη τη διάρκεια του πειράματος, καταγραφόταν το θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα. Η διερεύνηση της επίδρασης του θειοφαινίου στο πείραμα Meth02 τερματίστηκε με το πέρας των 100 ωρών. Ένα παρόμοιο πείραμα ακολούθησε στο οποίο εξετάστηκε η επίδραση της αιθανοθειόλης, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται σε επόμενο κεφάλαιο. Συνολικά κατεγράφησαν τέσσερα προφίλ θερμοκρασίας τα οποία απεικονίζονται στην Εικόνα 5. Από το γράφημα παρατηρείται μια σαφή μετατόπιση του προφίλ θερμοκρασίας προς την έξοδο του αντιδραστήρα μετά την μεθανοποίηση με θειοφαίνιο. Είναι γνωστό ότι κατά της διαδικασία της Μεθανοποίησης παράγεται θερμότητα. Από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι μετά την μεθανοποίηση με θειοφαίνιο η μέγιστη θερμοκρασία του αντιδραστήρα έπεσε για κάτι περισσότερο από 20 °C. Επιπλέον, η θέση της υψηλότερης θερμοκρασίας μετατοπίστηκε για κάτι περισσότερο από 30 mm προς την έξοδο του αντιδραστήρα. Η πτώση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα, αλλά και η μετατόπιση του θερμοκρασιακού προφίλ προς την έξοδο του αντιδραστήρα οδηγεί σε συμπέρασμα πιθανής απενεργοποίησης του καταλύτη.

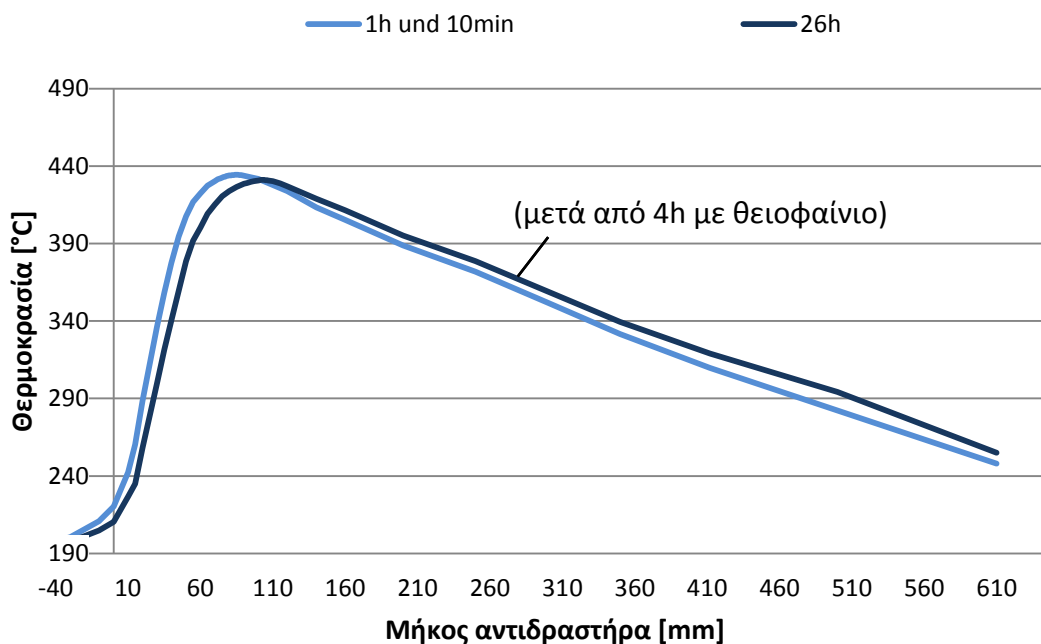


Εικόνα 5: Θερμοκρασιακά προφίλ του μεθανοποιητή σε διάφορες χρονικές στιγμές του πειράματος Meth02

Για να προσδιοριστεί τι συμβαίνει με το εισερχόμενο θειοφαίνιο και αν σχηματίζεται H_2S , πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες χρονικές στιγμές του πειράματος σε διαφορετικά σημεία της εγκατάστασης, μετρήσεις συγκεντρώσεων θειοφαινίου και υδρόθειου με βραχυπρόθεσμους σωλήνες μετρήσεις (detector tubes). Το δείγμα λήφθηκε πριν και μετά το σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου. Δυστυχώς, αυτές οι μετρήσεις δεν επέφεραν κάποιο αποτέλεσμα. Ο λόγος ήταν ότι μετά το πέρας των μετρήσεων η εταιρεία από την οποία αγοράστηκαν τα detector tubes ενημέρωσε ότι τα προϊόντα της δεν είναι σε θέση να εκτελέσουν τέτοιου είδους μετρήσεις, καθώς δηλητηριάζονται από αέρια όπως το μονοξείδιο του άνθρακα CO .

Μετά από το πείραμα Meth02 συνεχίστηκε η διερεύνηση της επίδρασης του θειοφαινίου με το πείραμα Meth03. Στο δεύτερο πείραμα Meth03 της πρώτης πειραματικής καμπάνιας, το συνθετικό αέριο έρεε από της αρχή του πειράματος μέσω του συστήματος καθαρισμού θερμού αερίου. Το πείραμα ξεκίνησε με το επιλεγμένο πρότυπο συνθετικό αέριο. Στο πείραμα Meth03 δεν μετρήθηκαν μόνο οι θερμοκρασίες, αλλά και η σύνθεση του παραγόμενου αερίου σε διάφορα σημεία του μεθανοποιητή. Η σύνθεση του παραγόμενου αερίου μετρήθηκε τόσο με έναν αναλυτή αερίων όσο και με έναν μικρό χρωματογράφο αερίων (μ -GC). Με το μ -GC έγινε προσπάθεια να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις θειοφαινίου, H_2S , COS και άλλων υψηλότερων υδρογονανθράκων, καθώς αυτό δεν υπέστη δυνατό με τη χρήση των detector tubes στο πείραμα Meth02. Το πρώτο προφίλ θερμοκρασίας καταγράφηκε 2 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος και στη συνέχεια ακολούθησαν οι μετρήσεις σύνθεσης του παράγοντος αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα μέσω των ακροφυσίων απομάστευσης. Τα ακροφύσια απομάστευσης είναι μεταλλικοί σωλήνες οι οποίοι έχουν συγκολληθεί στον αντιδραστήρα, έτσι ώστε να μπορούν να λαμβάνονται δείγματα από διάφορες θέσεις του αντιδραστήρα σε οποιαδήποτε στιγμή του πειράματος. 7,5 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος προστέθηκαν 40 ppm θειοφαίνιο στο συνθετικό αέριο (Πίνακας 7). Αυτή η σύνθεση του αερίου διατηρήθηκε σταθερή για 4 ώρες. Μετά από αυτές τις 4 ώρες σταμάτησε η μεθανοποίηση και το αέριο που διοχετευόταν στον μεθανοποιητή αποτελούνταν αποκλειστικά από άζωτο. Ο καταλύτης ξεπλενόταν με άζωτο για 12 ώρες. Η εγκατάσταση παρέμεινε καθόλη αυτήν την

διάρκεια σε θερμοκρασία 300°C. Με το πέρας των 12 h, ξεκίνησε πάλι η διαδικασία της μεθανοποίησης με την πρότυπη σύνθεση συνθετικού αερίου. Αφού οι θερμοκρασίες στον αντιδραστήρα σταθεροποιήθηκαν, καταγράφηκε ένα θερμοκρασιακό προφίλ, αλλά και η σύνθεση του παράγοντος αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα. Στην Εικόνα 6 απεικονίζονται τα δύο προφίλ του μεθανοποιητή. Η μετατόπιση του θερμοκρασιακού προφίλ μετά από 26 ώρες λειτουργίας (4 ώρες με 40 ppm θειοφαίνιο) φαίνεται καθαρά στο παρακάτω διάγραμμα. Η μετατόπιση αυτή δεικνύει ότι κατά τη μεθανοποίηση συνθετικού αερίου με θειοφαίνιο ο καταλύτης απενεργοποιείται. Μέσω αυτού του αποτελέσματος επιβεβαιώνεται και η υπόθεση του Meth02.



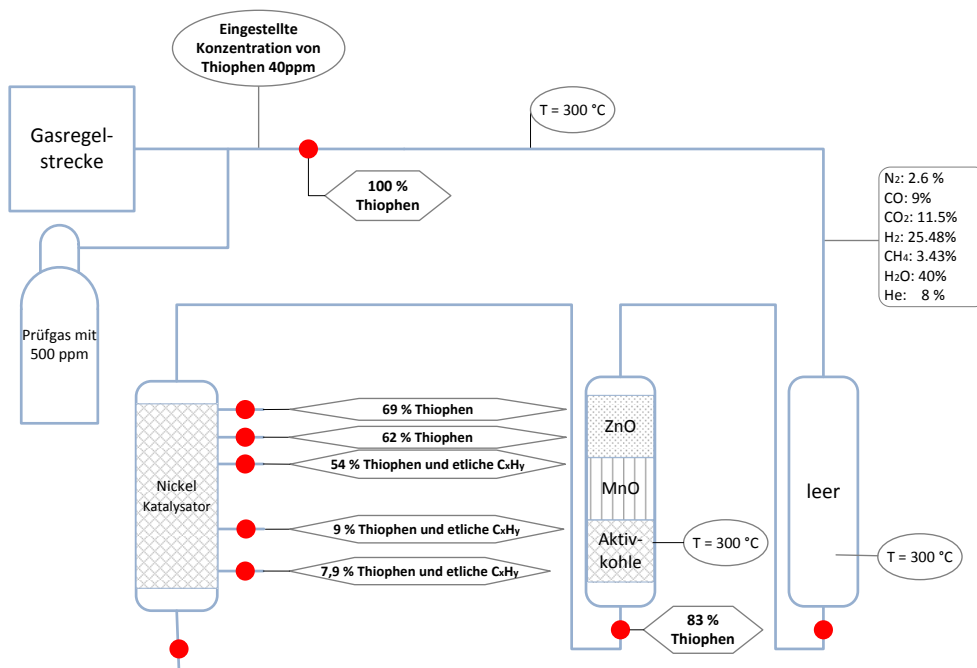
Εικόνα 6: Θερμοκρασιακό προφίλ πριν και μετά την παρουσία θειοφαίνιου στη σύνθεση του συνθετικού αερίου

Μετά το πείραμα Meth02 δεν μπορούσε να ειπωθεί με βεβαιότητα αν το θειοφαίνιο απενεργοποίησε τον καταλύτη, διότι δεν κατακρατείται από την κλίνη προσρόφησης, ή διότι το θειοφαίνιο μετατρέπεται στο σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου σε άλλες ενώσεις, οι οποίες με τη σειρά τους απενεργοποιούν τον καταλύτη. Για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα χρησιμοποιήθηκε ένας μ-GC. Ο μ-GC ενσωματώθηκε απευθείας στο ρεύμα του αναλυτή αερίων από το οποίο λάμβανε την απαιτούμενη ποσότητα δείγματος για τη μέτρηση. Στην αρχή του Meth03 και πριν εισαχθεί το θειοφαίνιο στο συνθετικό αέριο εκτελεστήκαν μετρήσεις κατά τις οποίες μετρήθηκε η σύνθεση του συνθετικού αερίου αμέσως μετά την έξοδό του από τη μονάδα ανάμιξης αερίων. Από την μέτρηση αυτή έγινε η διαπίστωση, ότι η σύνθεση του αερίου ήταν διαφορετική από την επιθυμητή που είχε ρυθμιστεί στο σύστημα. Η σύνθεση του αερίου που μετρήθηκε και με την οποία εκτελέστηκαν όλοι οι περαιτέρω υπολογισμοί παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Σύνθεση συνθετικού αερίου στο πείραμα Meth03 στην έξοδο της μονάδας ανάμιξης αερίων σε σύγκριση με την επιθυμητή

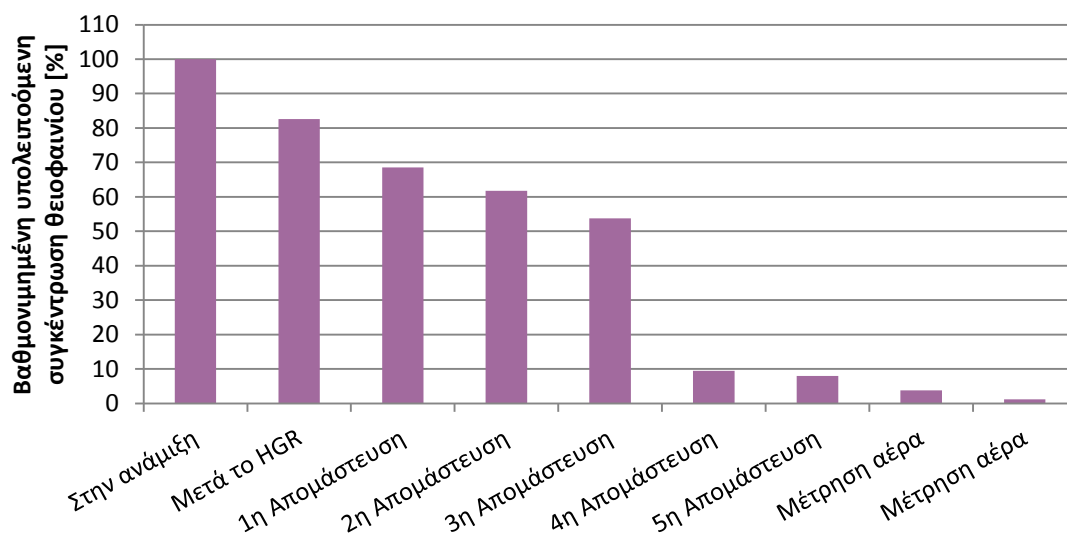
	Επί ξηρού [vol.-%]	Ως έχει [vol.-%]
H ₂	45.7	49
CO	17.5	17.3
CO ₂	23.9	22.1
CH ₄	7	6.6
N ₂	6	5
H ₂ O		

Μετά το πέρας της παραπάνω μέτρησης, χρησιμοποιήθηκε σύνθεση του αερίου με 40 ppm θειοφαίνιο (Πίνακας 7), έτσι ώστε να εκκινήσει η διερεύνηση της επίδρασης του θειοφαινίου. Μία ώρα μετά τη αλλαγή της σύνθεσης του αερίου σε εκείνη με 40 ppm θειοφαίνιο εκκίνησαν οι μετρήσεις με τον μ-GC. Με τον μ-GC έγιναν μετρήσεις σε διαφορετικά σημεία της εγκατάστασης, όπως πριν και μετά το σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου, μετά την έξοδο του αντιδραστήρα και στα ακροφύσια απομάστευσης. Η πρώτη μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο σημείο ανάμιξης των αερίων για να εξασφαλιστεί, ότι μια χαμηλή συγκέντρωση θειοφαινίου της τάξης των 40 ppm είναι εντός των ορίων μέτρησης του μ-GC. Σε αυτό το σημείο διαπιστώθηκε ότι οι συγκέντρωση του θειοφαινίου η οποία μετρήθηκε από τον μ-GC απέκλινε από το ρυθμιζόμενη. Η μέθοδος με την οποία μετατρέπεται το σήμα του μ-GC σε ppm βαθμονομήθηκε μόνο με μια τιμή συγκέντρωσης. Αυτή η τιμή ήταν η συγκέντρωση του θειοφαινίου στη φιάλη του αέριο δοκιμής, η οποία ήταν 500 ppm. Η υψηλή συγκέντρωση βαθμονόμησης, αλλά και οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν στα πειράματα αυτής της εργασίας, είναι ο λόγος που σημειώθηκαν αυτές οι διαφορές. Οι συγκεντρώσεις που αποδίδει ο μ-GC ως απόλυτες τιμές δεν είναι σωστές, όμως ως σχετικά μεγέθη αποτελούν αξιόπιστες μετρήσεις για την διαπίστωση της μετατροπής του θειοφαινίου κατά μήκος του αντιδραστήρα. Αυτό σημαίνει ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων που αποδίδει το μοντέλο μετατροπής σήματος του μ-GC δεν αντιστοιχούν στην πραγματικότητα, αλλά η μετατροπή του θειοφαινίου από το ένα σημείο μέτρησης στο επόμενο σημείο μπορεί ως σχετικό μέγεθος να θεωρηθεί αξιόπιστο. Λόγω όλων των παραπάνω, αλλά και για την ευκολότερη κατανόηση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων επιλέχθηκε η βαθμονόμηση των μετρήσεων αυτών. Ως 100% του εισερχόμενου θειοφαινίου τέθηκε η συγκέντρωση που μετρήθηκε στο σημείο ανάμιξης και όλα τα υπόλοιπα μεγέθη βαθμονομήθηκαν με βάση αυτή τη μέτρηση. Μετά από τη μέτρηση στο σημείο ανάμιξης μετρήθηκε η συγκέντρωση του θειοφαινίου μετά το σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου και κατά μήκος του μεθανοποιητή μέσω των σωλήνων απομάστευσης. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων και οι θέσεις τις εγκατάστασης στις οποίες εκτελέστηκαν οι μετρήσεις απεικονίζονται στην Εικόνα 7.



Εικόνα 7: Σχεδιάγραμμα βαθμονομημένης συγκέντρωσης του θειοφαινίου σε διάφορες θέσεις της εγκατάστασης μεθανοποίησης οι οποίες μετρήθηκαν με έναν μ-GC

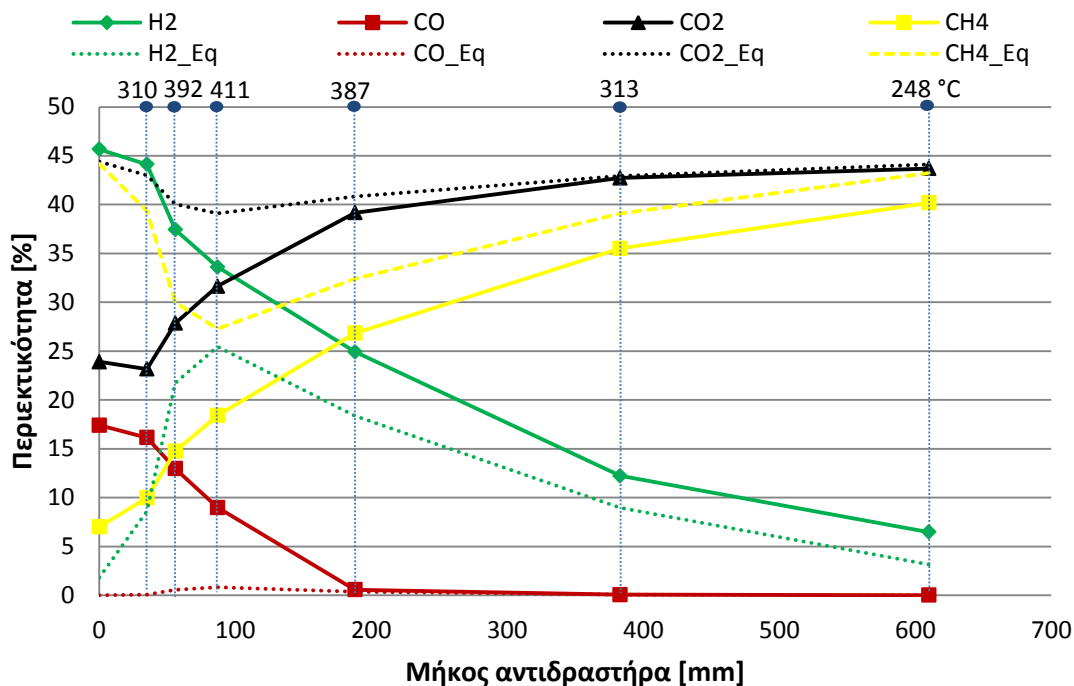
Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μερικές μετρήσεις κατά τις οποίες ο μ-GC εκτελούσε μετρούσε συγκεντρώσεις οργανικών θειούχων ενώσεων στον αέρα. Από τις μετρήσεις με τον μ-GC διαπιστώθηκε ότι το θειοφαίνιο δεν μπορεί να απομακρυνθεί σε ποσοστό 100% από την κλίση προσρόφηση της εγκατάστασης. Όπως φαίνεται και από τα σχεδιαγράμματα το 83% του εισερχόμενου θειοφαινίου διαπερνά το σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου της εγκατάστασης και φτάνει στον μεθανοποιητή. Από τις παραπάνω μετρήσεις παρατηρείται ότι, η συγκέντρωση του θειοφαινίου κατά μήκος του αντιδραστήρα μεθανοποίησης ολοένα και μικραίνει φτάνοντας μάλιστα στην έξοδο του αντιδραστήρα σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις οι οποίες βρίσκονταν εκτός του αξιόπιστου πεδίου μέτρησης. Ο μ-GC μετρούσε στο ύψος της πέμπτης απομάστευσης 5-7 ppm θειοφαίνιο όμως, αξίζει να σημειωθεί ότι τιμές συγκεντρώσεων κάτω από 10 ppm πιθανότατα να μην πρέπει να λαμβάνονται υπόψη καθώς το μετρούμενο θειοφαίνιο μπορεί να είναι και θειοφαίνιο το οποίο είχε προσροφηθεί σε σταγονίδια νερού που βρίσκονταν στα σωληνάκια μέτρησης. Ο ισχυρισμός αυτός βασίζεται στο γεγονός ότι, μετά από μετρήσεις με τον μ-GC σε μείγμα αέρα για περισσότερο από 24 ώρες αναγνωριζόταν ακόμα το 1% της προστιθέμενης ποσότητας του θειοφαινίου, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8. Στην Εικόνα 8 απεικονίζονται τα υπολειπόμενα ποσοστά του εισερχόμενου θειοφαινίου τα οποία εντοπίζονται σε κάθε σημείο της εγκατάστασης, αλλά και μετά τις μετρήσεις με αέρα.



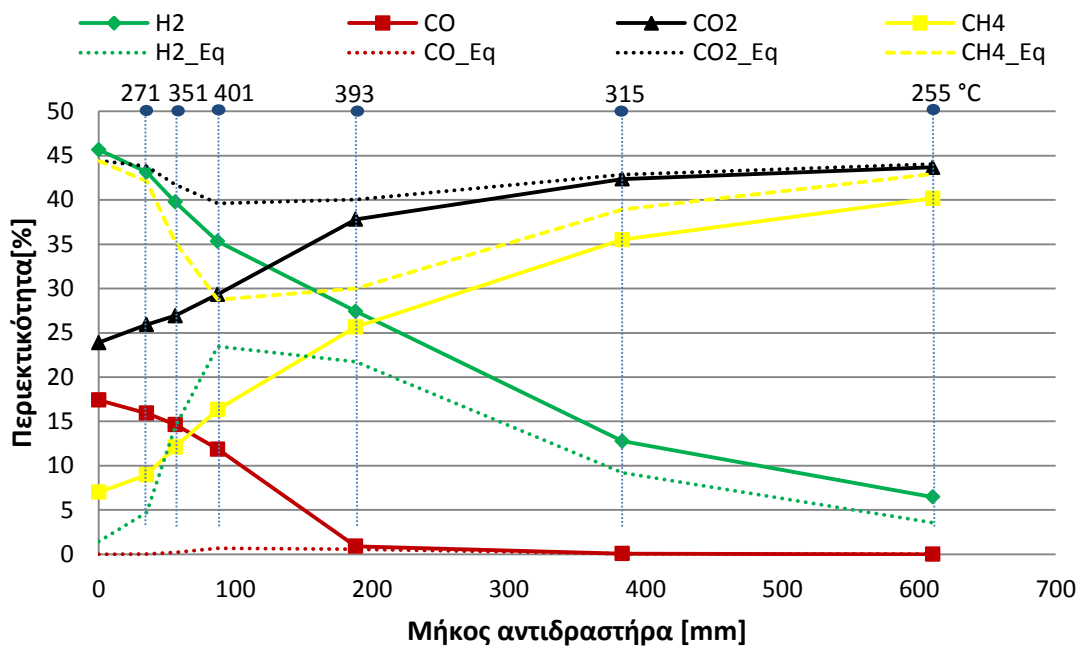
Εικόνα 8: Υπολειπόμενο ποσοστό του εισερχόμενου θειοφαινίου σε διάφορες θέσεις της εγκατάστασης

Από τις μετρήσεις με το μ -GC μπορεί κανείς να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι το θειοφάνιο ή τα προϊόντα που σχηματίζονται κατά την μετατροπή του, προσροφόνται από τον καταλύτη. Ως εκ τούτου καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, το θειοφάνιο είναι υπεύθυνο για την μετατόπιση του θερμοκρασιακού προφίλ του μεθανοποιητή, αλλά και για την πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη.

Μαζί με το μ -GC μετρούσε και ο αναλυτής αερίων στα ακροφύσια απομάστευσης του αντιδραστήρα. Με τον αναλυτή αερίων ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της σύνθεσης του παραγόμενου αερίου κατά μήκος του μεθανοποιητή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων πριν και μετά την εισαγωγή του θειοφαινίου, μαζί με τη σύνθεση παραγόμενου αερίου κατά τη μεθανοποίηση σε ισορροπία η οποία υπολογίστηκε με προσομοίωση της διεργασίας με το πρόγραμμα "FactSage" παρουσιάζονται στην Εικόνα 9 και Εικόνα 10. Από τα δύο γραφήματα που παρουσιάζονται παρακάτω είναι φανερό ότι τόσο πριν όσο και μετά την εισαγωγή του θειοφαινίου στο συνθετικό αέριο, η σύνθεση του παραγόμενου αερίου στην έξοδο του αντιδραστήρα βρίσκεται κοντά στη σύνθεση ισορροπίας. Αν συγκριθεί η Εικόνα 9 με την Εικόνα 10 αποδεικνύεται ότι, οι συγκεντρώσεις και τις θερμοκρασίες στα ίδια σημεία μέτρησης του αντιδραστήρα αποκλίνουν μεταξύ τους. Στο πρώτο διάγραμμα για παράδειγμα στην τρίτη απομάστευση επικρατούν 411°C και μια συγκέντρωση H_2 της τάξης του 33 %. Στο δεύτερο διάγραμμα τα μεγέθη του οποίου μετρήθηκαν μετά την επίδραση του θειοφαινίου στη μεθανοποίηση παρατηρήθηκε στο ίδιο σημείο επικρατούσε μικρότερη θερμοκρασία της τάξης των 401°C και μεγαλύτερη συγκέντρωση H_2 η οποία ανερχόταν σε 35 %. Λόγο αυτόν των διαφορών στην σύνθεση του αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα, καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι, πιθανότατα η παρουσία του θειοφαινίου στο συνθετικό αέριο να προκαλεί δηλητηρίαση του καταλύτη.



Εικόνα 9: Σύνθεση παράγοντος αερίου κατά μήκος του μεθανοποιητή σε σύγκριση με εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία σύνθεση του παράγοντος αερίου στην ισορροπία πριν την εισαγωγή του θειοφαινίου στο συνθετικό αέριο



Εικόνα 10: Σύνθεση παράγοντος αερίου κατά μήκος του μεθανοποιητή σε σύγκριση με εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία σύνθεση του παράγοντος αερίου στην ισορροπία μετά την εισαγωγή του θειοφαινίου στο συνθετικό αέριο

Για να επιβεβαιωθεί η παραπάνω παραδοχή ότι, ο καταλύτης δηλητηριάζεται λόγω της παρουσίας του θειοφαινίου, θα πρέπει να εξεταστεί η δραστηριότητα του καταλύτη κατά μήκος του αντιδραστήρα. Η δραστηριότητα του καταλύτη προσδιορίζεται μέσω του υπολογισμού της μετατροπής των αντιδρώντων κατά μήκος του αντιδραστήρα. Η μετατροπή των αντιδρώντων υπολογίζεται με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$X_i = \frac{n_{i,\varepsilon\xi} - n_{i,\varepsilon\sigma}}{n_{i,\varepsilon\sigma}} \quad \text{Μετατροπή [\%] του συστατικού } i \quad (1.1)$$

$$n_{i,\varepsilon\sigma} = X_{i,\varepsilon\sigma} \cdot n_{\varepsilon\sigma,\text{ολικά}} \quad \text{Μολ του } i \text{ συστατικού στο συνθετικό αέριο} \quad (1.2)$$

$$\dot{V}_{\varepsilon\sigma,\text{ολική}} = 7,5 \text{ Nl/min} \quad \text{Παροχή συνθετικού αερίου} \quad (1.3)$$

$$V_{mn} = 22,4 \text{ Nl/mol} \quad \text{γραμμομοριακός όγκος} \quad (1.4)$$

$$n_{\varepsilon\sigma,\text{ολικά}} = \frac{\dot{V}_{\varepsilon\sigma,\text{ολική}}}{V_{mn}} \quad \text{Μολ του συνθετικού αερίου} \quad (1.5)$$

$$n_{i,\varepsilon\xi} = X_{i,\varepsilon\xi} \cdot n_{\varepsilon\xi,\text{ολικά}} \quad \text{Μολ του } i \text{ συστατικού στο παράγον αέριο} \quad (1.6)$$

$$\dot{V}_{\varepsilon\xi,\text{ολική}} = \dot{V}_{\varepsilon\sigma,\text{ολική}} \frac{X_{N_2}}{X_{N_2}} \quad \text{Παροχή του παράγοντος αερίου} \quad (1.7)$$

$$n_{\varepsilon\xi,\text{ολικά}} = \frac{\dot{V}_{\varepsilon\xi,\text{ολική}}}{V_{mn}} \quad \text{Μολ του παράγοντος αερίου} \quad (1.8)$$

$$X_{N_2} \quad \text{Κατ' όγκο περιεκτικότητα του παράγοντος αερίου σε άζωτο}$$

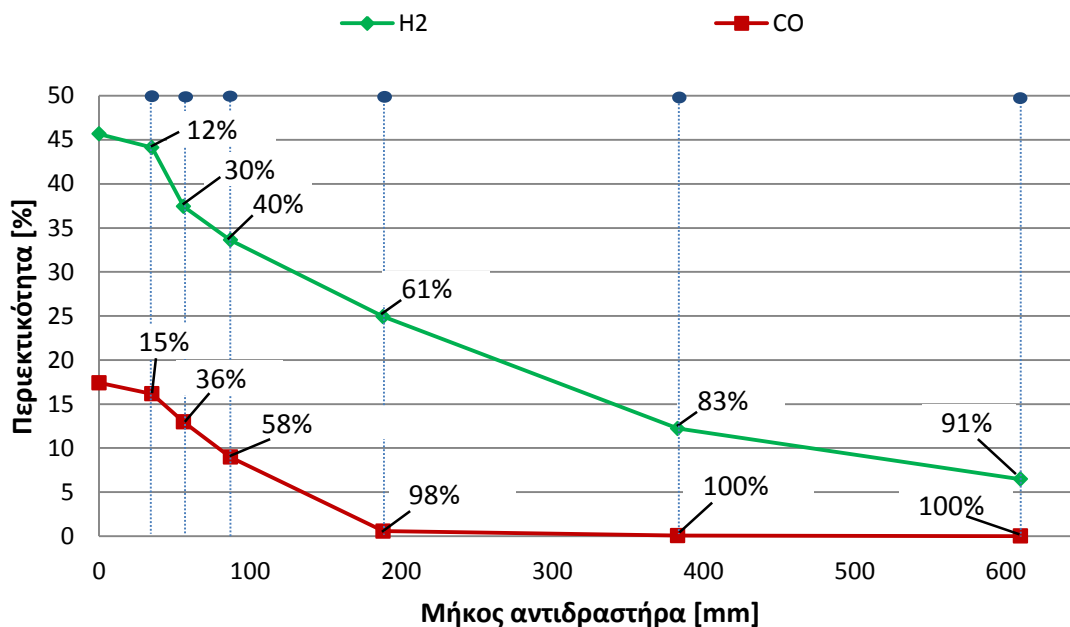
$$X_{N_2} \quad \text{Κατ' όγκο περιεκτικότητα του συνθετικού αερίου σε άζωτο}$$

Οι εξισώσεις αυτές χρησιμοποιούνται από την είσοδο μέχρι την έξοδο για να υπολογισθεί η μετατροπή των αντιδρώντων από την είσοδο μέχρι το εκάστοτε σημείο μέτρησης του αντιδραστήρα. Για τον υπολογισμό της μετατροπής ενός εκ των αντιδρώντων εντός του αντιδραστήρα γίνεται χρήση των παραπάνω σχέσεων μεταξύ της εισόδου και της εξόδου του αντιδραστήρα. Πρώτα, υπολογίζεται η μετατροπή των αντιδρώντων μέχρι την πρώτη απομάστευση. Για τον υπολογισμό στις εξισώσεις ως τιμές εισόδου χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές οι οποίες μετρήθηκαν στο σημείο ανάμιξης των αερίων. Ως τιμές εξόδου στις χρησιμοποιηθείσες σχέσεις χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που μετρήθηκαν στην πρώτη απομάστευση. Όσον αφορά την μετατροπή των αντιδρώντων μέχρι το σημείο της δεύτερης απομάστευσης, ως τιμές εισόδου χρησιμοποιήθηκαν πάλι οι τιμές των συγκεντρώσεων στο σημείο ανάμιξης και ως τιμές εξόδου οι συγκεντρώσεις του αερίου που μετρήθηκαν στην δεύτερη απομάστευση. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι και την έξοδο του αντιδραστήρα. Ο παραπάνω υπολογισμός εκτελέστηκε και για τα δύο αντιδρώντα το H_2 και το CO . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.

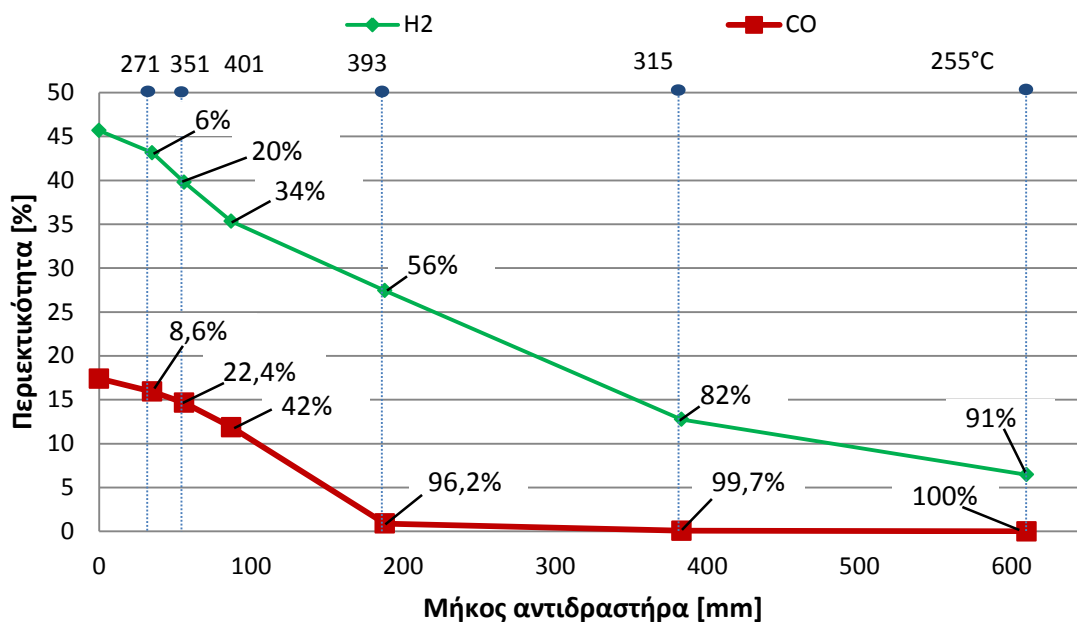
Πίνακας 9: Αποτελέσματα του υπολογισμού μετατροπής των αντιδρώντων κατά μήκος του αντιδραστήρα πριν και μετά την δηλητηρίαση του καταλύτη

		Μετατροπή [%]					
Μήκος του αντιδραστήρα [mm]		35	56	87	188	383	610
		H ₂					
Στην Αρχή του πειράματος		12	30	40	61	83	91
Μετά την επίδραση του θειοφαινίου		6	20	34	56	82	91
		CO					
Στην Αρχή του πειράματος		15	36	58	98	100	100
Μετά την επίδραση του θειοφαινίου		9	22	42	96	100	100

Στην Εικόνα 11 και στην Εικόνα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού μετατροπής μαζί με τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν κατά μήκος του αντιδραστήρα, πριν και μετά την επίδραση του θειοφαινίου, αντίστοιχα.



Εικόνα 11: Σύνθεση του παράγοντος αερίου και η μετατροπή του H₂ και CO κατά μήκος του αντιδραστήρα μεθανοποίησης στην αρχή του δεύτερου πειράματος της πρώτης πειραματικής καμπάνιας

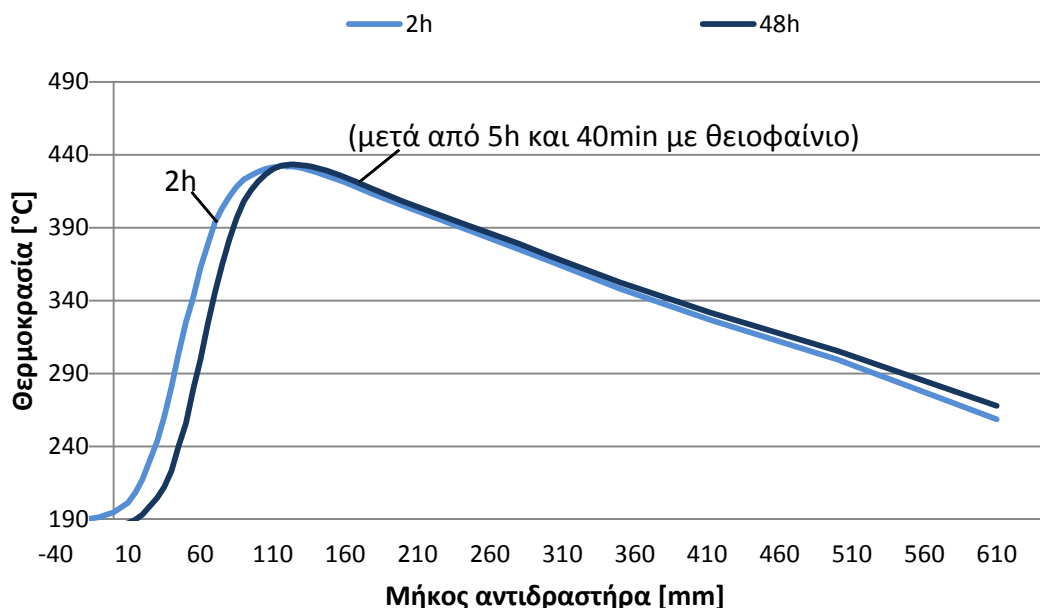


Εικόνα 12: Σύνθεση του παράγοντος αερίου και η μετατροπή του H₂ και CO κατά μήκος του αντιδραστήρα μεθανοποίησης στην αρχή του δεύτερου πειράματος της πρώτης πειραματικής καμπάνιας

Ο καταλύτης στην είσοδο του αντιδραστήρα ήταν σε θέση να μετατρέψει λιγότερο H₂ και CO μετά την προσρόφηση του θειοφαινίου. Η πτώση της μετατροπής τόσο του μονοξειδίου του άνθρακα όσο και του υδρογόνου δείχνει ότι ο καταλύτης σε εκείνο το σημείο του αντιδραστήρα είναι λιγότερο ενεργός μετά της επίδραση του θειοφαινίου. Όλα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι, ο καταλύτης δηλητηριάζεται με βεβαιότητα λόγω της παρουσίας του θειοφαινίου στο συνθετικό αέριο.

Η πειραματική καμπάνια στην οποία μελετήθηκε η επίδραση του θειοφαινίου στην μεθανοποίηση, έληξε με το τρίτο πείραμα Meth04. Σε αυτό το πείραμα έγινε μεθανοποίηση τόσο με καθαρό συνθετικό αέριο όσο και με συνθετικό αέριο που περιείχε θειοφάνιο. Στο πείραμα αυτό, χρησιμοποιήθηκε αέριο σύνθεσης με 20 ppm και 50 ppm θειοφάνιο. Το πείραμα ξεκίνησε όπως όλα τα άλλα με μεθανοποίηση καθαρού αερίου σύνθεσης. Το πρώτο προφίλ θερμοκρασίας μετρήθηκε δύο ώρες μετά την έναρξη του πειράματος. Αμέσως μετά μετρήθηκε η σύνθεση του παραγόμενου αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα με τον αναλυτή αερίων. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε αλλαγή της σύνθεσης του αερίου. Η συγκέντρωση αυτού συνθετικού αερίου σε θειοφάνιο ήταν 20 ppm. Καθόλη τη διάρκεια στην οποία έρεε το συνθετικό αέριο με το θειοφάνιο κατά μήκος του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν μετρήσεις της σύνθεσης του παράγοντος αερίου στα ακροφύσια απομάστευσης με τον μ-GC. Σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων, η σύνθεση του συνθετικού αερίου κρατήθηκε σταθερή. Η μεθανοποίηση με συνθετικό αέριο με 20 ppm διήρκεσε για περίπου δύο ώρες. Όταν ολοκληρώθηκαν οι μετρήσεις της σύνθεσης του παραγόμενου αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα αυξήθηκε η συγκέντρωση του θειοφαινίου στα 50 ppm. Αυτή η σύνθεση διατηρήθηκε σταθερή για περίπου 3 ώρες και 40 λεπτά και μετά άλλαξε στην σύνθεση η οποία χρησιμοποιήθηκε στην αρχή του πειράματος. Πριν τερματιστεί το πείραμα μετρήθηκε για μια ακόμη φορά το θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα και η σύνθεση του παραγόμενου αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα, προκειμένου να συγκριθούν τα δύο σημεία λειτουργίας μεταξύ τους. Στην Εικόνα 13 παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ που αναφέρθηκαν παραπάνω. Όπως και στο Meth03 έτσι και σε αυτό το πείραμα υπάρχει μετατόπιση του θερμοκρασιακού προφίλ. Η επίδραση του θειοφαινίου στη μεθανοποίηση είναι η

απενεργοποίηση του καταλύτη στην είσοδο του αντιδραστήρα και η μετατόπιση της ζώνης αντίδρασης προς την έξοδο του αντιδραστήρα.



Εικόνα 13: Θερμοκρασιακά προφίλ του αντιδραστήρα 2 h μετά την εκκίνηση του πειράματος και μετά από 2 h μεθανοποίηση με 20 rpm και 3 h με 50 rpm θειοφαίνιο

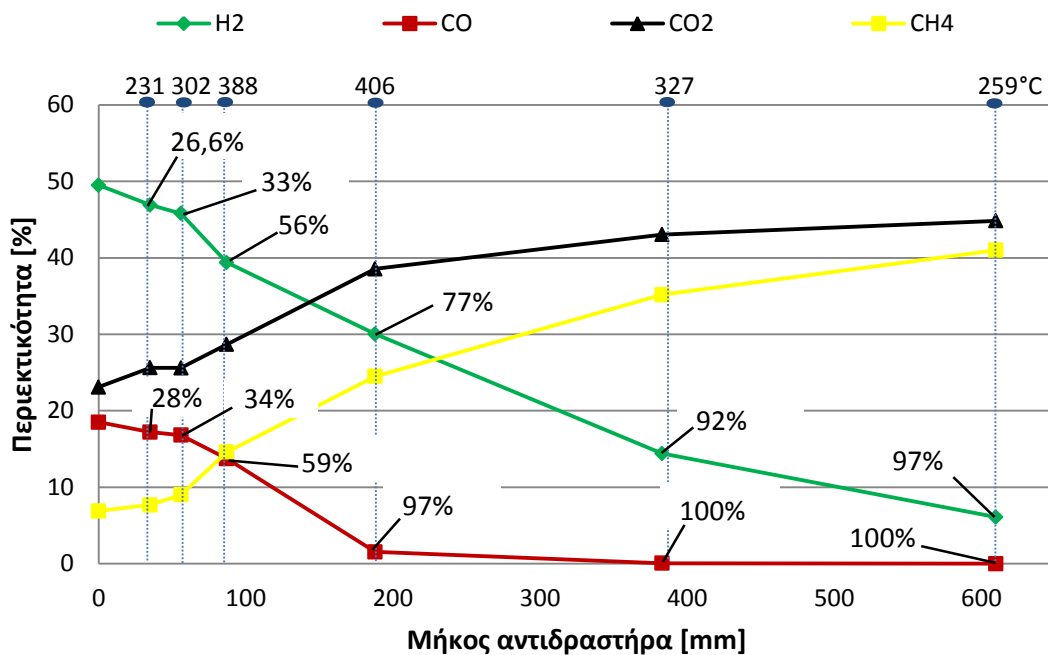
Όπως περιγράφεται και παραπάνω, η μετατόπιση του θερμοκρασιακού προφίλ του αντιδραστήρα αποτελεί ένδειξη δηλητηρίασης του καταλύτη. Όπως και στο προηγούμενο πείραμα έτσι και εδώ ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία. Ο στόχος ήταν να καθοριστεί εάν τα αποτελέσματα από τις τελευταίες μετρήσεις επαναλαμβάνονται, ή αν αυτό το οποίο διαπιστώθηκε στο πείραμα Meth03 οφείλεται σε άλλες παραμέτρους και δεν συνέβη λόγω του θειοφαίνιου. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν καθόλη την διάρκεια του πειράματος μετρήσεις με τον αναλυτή αερίων και τον μ-GC κατά μήκος του αντιδραστήρα. Εφόσον στο πείραμα Meth03 είχε διαπιστώσει ότι το θειοφαίνιο διαφεύγει σε μεγάλο ποσοστό από το σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου, στο Meth04 εκτελέστηκαν μετρήσεις μόνο στα σημεία απομάστευσης του αντιδραστήρα. Επειδή στο πείραμα Meth03 παρατηρήθηκε μια διαφορά στην σύνθεση του αερίου σύνθεσης που μετρήθηκε στο σημείο ανάμιξης σε σχέση με την επιθυμητή, μετρήθηκε και στο Meth04 η σύνθεση του αερίου στο σημείο ανάμιξης. Η σύνθεση του αερίου σύνθεσης όπως αυτή μετρήθηκε στο σημείο ανάμιξης αποτυπώνεται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10: Σύνθεση του αερίου σύνθεσης στο σημείο ανάμιξης στο πείραμα Meth04

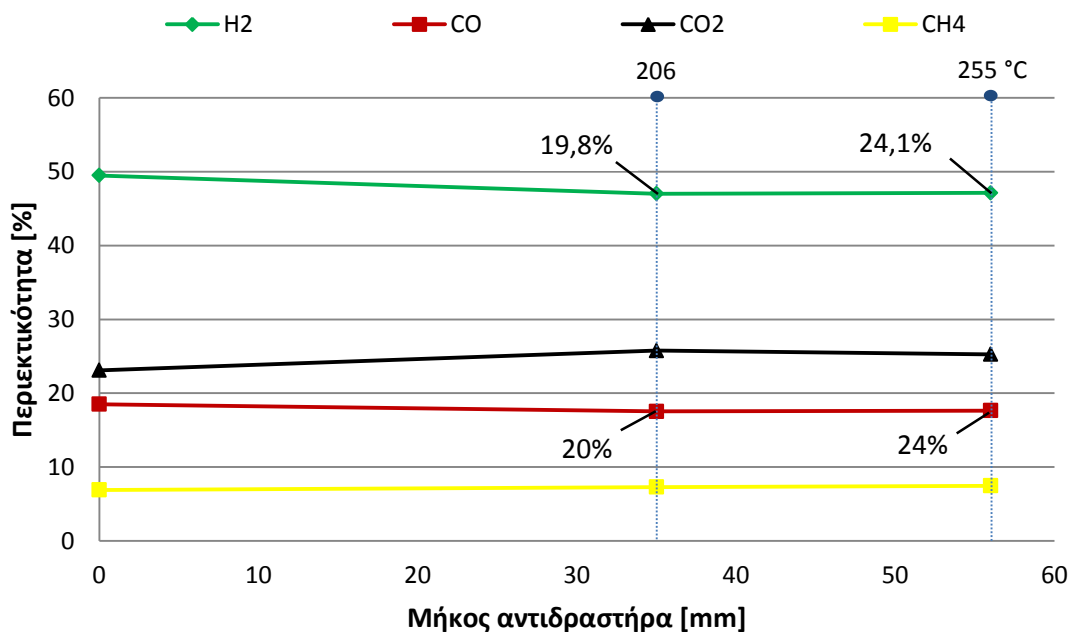
	Επί ξηρού [vol.-%]
H ₂	49,5
CO	18,5
CO ₂	23,1
CH ₄	6,9
N ₂	2

Όπως φαίνεται, η σύνθεση του αερίου δεν είναι η ίδια με αυτή του προηγούμενου πειράματος (Πίνακας 8), παρά το γεγονός ότι η ρύθμιση της σύνθεσης του αερίου ήταν και στα δύο πειράματα η ίδια. Η διαφορά είναι έντονη στην σύσταση του υδρογόνου και αζώτου. Αυτή η απόκλιση μπορεί να οφείλεται σφάλμα του σήματος που οδηγεί σε διαφορετική σύνθεση αερίου από τη μονάδα ανάμιξης αερίων, ή σε μια εσφαλμένη μέτρηση του αναλυτή αερίων. Η σύνθεση του αερίου σύνθεσης χρησιμοποιείται όπως και παραπάνω μόνο για τον υπολογισμό της μετατροπής των αντιδρώντων. Από τη στιγμή λοιπόν που σε τέτοιου είδους υπολογισμούς ενδιαφέρει μόνο η μεταβολή του μεγέθους και όχι το ίδιο το μέγεθος, η απόκλιση δεν παίζει και τόσο μεγάλο ρόλο στο αποτέλεσμα. Όλοι οι υπολογισμοί λοιπόν αυτού του πειράματος εκτελεστήκαν με αυτήν την σύνθεση αερίου ως αέριο εισόδου (Πίνακας 10). Όταν ολοκληρώθηκαν οι μετρήσεις το μ-GC παρατηρήθηκε ότι, δεν μετρήθηκε θειοφάνιο σε κανένα χρονικό σημείο εκτέλεσης του πειράματος. Αυτό σημαίνει είτε ότι ο μ-GC δεν μπορεί να μετρήσει μια τόσο χαμηλή συγκέντρωση ή ότι πραγματικά δεν υπάρχει θειοφάνιο διότι, κατακρατείται από το σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου. Ο δεύτερος ισχυρισμός είναι πιο πιθανότερο να μην ευσταθεί καθώς παρατηρήθηκε μετατόπιση του θερμοκρασιακού προφίλ κατά την προσθήκη του θειοφαινίου.

Με τις τιμές του μ-GC δεν θα μπορούσε να αιτιολογηθεί μια απενεργοποίηση του καταλύτη. Ως εκ τούτου, διεξήχθη και εδώ ένας υπολογισμός της μετατροπής των αντιδρώντων με τα μεγέθη που μετρήθηκαν από τον αναλυτή αερίων. Κατά την εκτέλεση του πειράματος υπήρξε ένα πρόβλημα στην καταγραφή και αποθήκευση των μεγεθών. Δεδομένα δεν αποθηκεύονταν στο αρχείο δεδομένων για περίπου δύο ώρες. Έτσι, οι μετρούμενες τιμές της σύνθεσης του αερίου δεν κατεγράφησαν όλες. Το πρόβλημα αυτό εμφανίστηκε κατά τη στιγμή στην οποία μετρούνταν οι σύνθεση του αερίου μετά την επίδραση του θειοφαινίου. Συνεπώς για αυτό το σημείο του πειράματος υπάρχουν δεδομένα μόνο μέχρι το δεύτερο σημείο απομάστευσης. Με τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων, τις εξισώσεις 1.1 έως 1.8 και την διαδικασία που εκτελέστηκε στο Meth03 υπολογίστηκε και εδώ οι μετατροπή των αντιδρώντων κατά μήκος του αντιδραστήρα. Και για τα δύο σημεία λειτουργίας του πειράματος (πριν και μετά την προσθήκη θειοφαινίου) παρουσιάζονται οι συνθέσεις του παράγοντος αερίου που μετρήθηκαν από τον αναλυτή αερίων, η μετατροπή των αντιδρώντων και η θερμοκρασία του κάθε σημείου του αντιδραστήρα, αντίστοιχα στην Εικόνα 14 και στην Εικόνα 15. Αν συγκρίνει κανείς αυτά τα γραφήματα με τα αντίστοιχα του πειράματος Meth03 παρατηρεί έντονες διαφορές στη σύνθεση του αερίου και πιο συγκεκριμένα κυρίως στην μετατροπή του μεθανίου. Στο προηγούμενο πείραμα η μετατροπή του μεθανίου κατά μήκος του αντιδραστήρα ήταν πάντα θετική. Εδώ παρατηρείτε ότι η μετατροπή του μεθανίου μέχρι το δεύτερο σημείο απομάστευσης είναι αρνητική και μετά αρχίζει να γίνεται θετική. Βέβαια η μετατροπή του μεθανίου αρχίζει να ανεβαίνει ήδη πριν την δεύτερη απομάστευση. Από αυτά τα δύο διαγράμματα, μπορεί κανείς να δει ότι μετά η ροή του αερίου σύνθεσης με θειοφάνιο, η μετατροπή του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα είναι σημαντικά μικρότερη στα πρώτα εκατοστά του αντιδραστήρα σε σχέση με πριν. Μέχρι το σημείο του αντιδραστήρα που βρίσκεται η τέταρτη απομάστευση έχουν βέβαια εξισορροπηθεί η διαφορές στην μετατροπή των αντιδρώντων, κάτι αναμενόμενο από τη στιγμή που και στα δύο σημεία λειτουργίας επικρατεί η ίδια θερμοκρασία εξόδου παραγόμενου αερίου.



Εικόνα 14: Σύνθεση του παράγοντος αερίου και η μετατροπή του H₂ CO κατά μήκος του αντιδραστήρα στην αρχή του τρίτου πειράματος Meth04 της πρώτης πειραματικής καμπάνιας



Εικόνα 15: Σύνθεση του παράγοντος αερίου και η μετατροπή του H₂ CO κατά μήκος του αντιδραστήρα μετά την μεθανοποίηση αερίου σύνθεσης με 20 ppm και 50 ppm θειοφαίνιο για περίπου 5 h

Αυτή η μετατόπιση της μετατροπής δείχνει ότι ο καταλύτης ο οποίος βρίσκεται στην κορυφή του αντιδραστήρα δεν είναι πλέον ενεργός για την μετατροπή του υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα. Για αυτό το λόγο μετατοπίζεται η ζώνη αντιδράσεων προς την έξοδο του αντιδραστήρα. Όλα τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ένας καταλύτης νικελίου δηλητηριάζεται από την παρουσία θειοφαίνιο στο αέριο σύνθεσης.

1.2.2 Μεθανοποίηση αερίου σύνθεσης με αιθανοθειόλη

Η δεύτερη πειραματική καμπάνια αυτής της εργασίας οργανώθηκε για να μελετηθεί η επίδραση της αιθανοθειόλης σε αέριο σύνθεσης πάνω στη Μεθανοποίηση. Αυτή η καμπάνια αποτελείται από δύο εκ των πειραμάτων τα οποία πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Τα πειράματα στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της αιθανοθειόλης στη Μεθανοποίηση ήταν τα πειράματα Meth02 και Meth04. Στο Meth02, όπως έχει γραφτεί στο τελευταίο κεφάλαιο, με το πέρας των δοκιμών για την μελέτη της επίδρασης του θειοφαινίου, διεξήχθησαν πειράματα με αιθανοθειόλη. Η σύνθεση του αερίου που χρησιμοποιήθηκε για αυτά τα πειράματα φαίνονται στον Πίνακα 11. Η σύνθεση αυτή είναι η ίδια σύνθεση αερίου, η οποία παρουσιάζεται στον Πίνακα 6. Η διαφορά μεταξύ των δύο συνθέσεων είναι το αέριο δοκιμής που χρησιμοποιήθηκε. Το αέριο δοκιμής που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα με θειοφαινίο έχει περιγραφεί παραπάνω. Σε αυτά τα πειράματα, αγοράστηκε ένα έτοιμο αέριο δοκιμής με 500 ppm αιθανοθειόλη. Ακριβώς όπως στα πειράματα του τελευταίου κεφαλαίου έτσι και εδώ έπρεπε να οριστεί για την έναρξη του πειράματος, ένα εικονικό χρονικό σημείο μηδέν. Ως εκ τούτου επιλέχτηκε ως σημείο μηδέν το χρονικό σημείο στο οποίο τερματίστηκε η διερεύνηση της επίδρασης του θειοφαινίου στο Meth02.

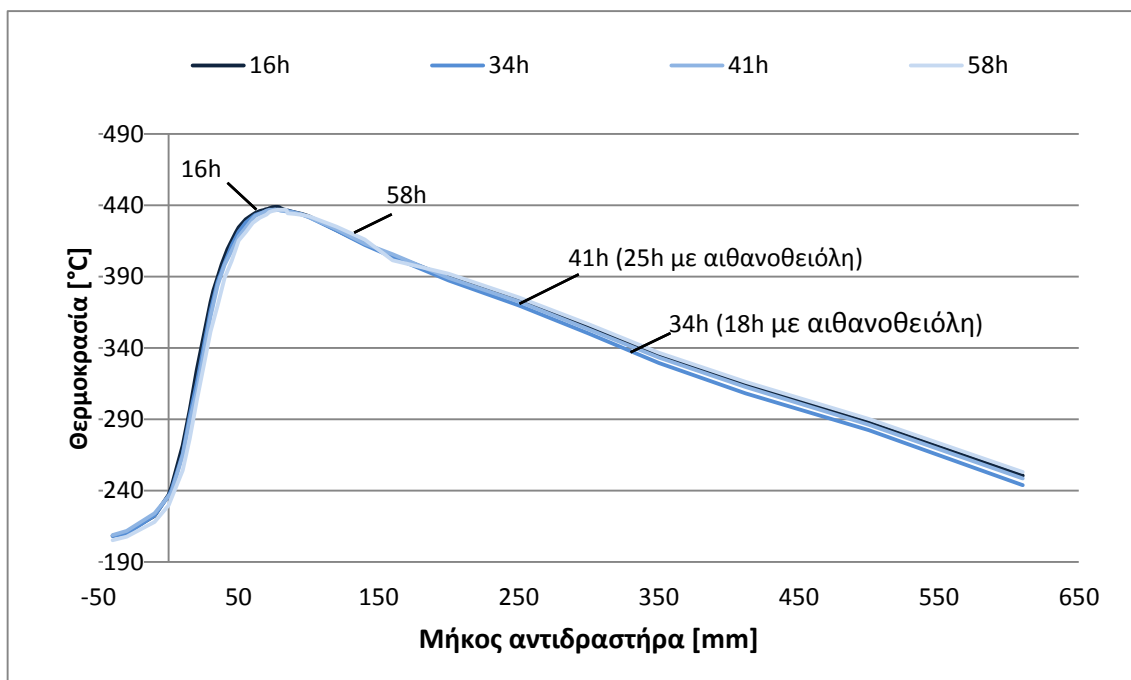
Πίνακας 11: Σύνθεση του αερίου σύνθεσης με 10 ppm αιθανοθειόλη

	Επί ξηρού [vol.-%]	Ως έχει [vol.-%]
H ₂	48.02	28.81
CO	16.95	10.03
CO ₂	21.66	12.81
CH ₄	6.47	3.83
N ₂	4.9	2.9
Αέριο δοκιμής	2	2
H ₂ O		40

Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα

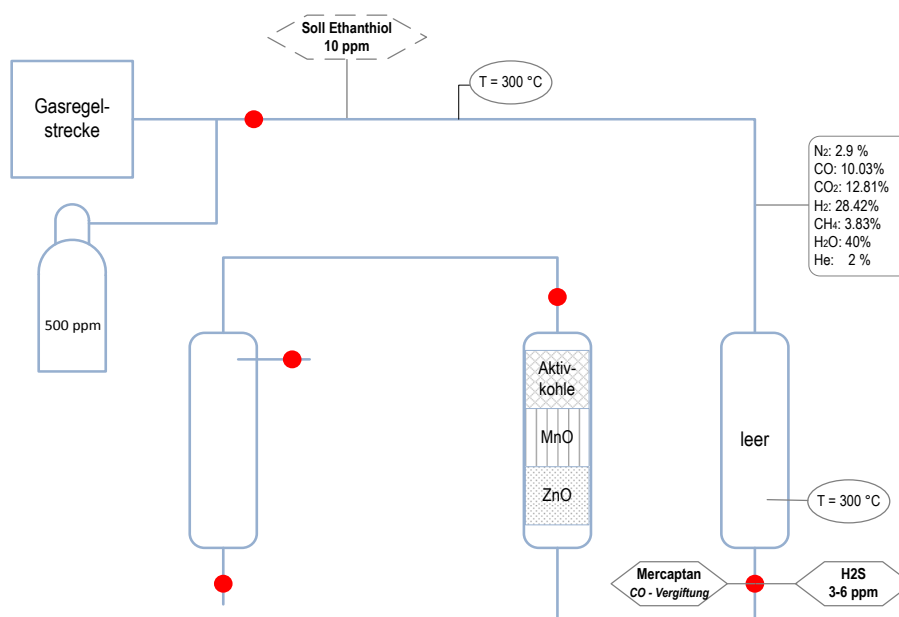
Όπως στη μελέτη του θειοφαινίου έτσι και στην δεύτερη πειραματική καμπάνια που μελετά την επίδραση της αιθανοθειόλης, τα πειράματα ξεκίνησαν με την πρότυπη σύνθεση αερίου (Πίνακας 1). 16 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος καταγράφηκε το πρώτο θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα. Αμέσως μετά την καταγραφή των θερμοκρασιών προστέθηκε αιθανοθειόλη στο μείγμα του συνθετικού αερίου και αυτή η σύνθεση διατηρήθηκε σταθερή για 25 h. 41 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος, καταγράφηκε ένα προφίλ θερμοκρασίας και στη συνέχεια άλλαξε η σύνθεση του αερίου προς μεθανοποίηση σε αυτό της πρότυπης σύνθεσης αερίου. Με την πρότυπη σύνθεση εκτελέστηκαν πειράματα μεθανοποίησης για ακόμα 17 ώρες πριν από την καταγραφή του τελευταίου θερμοκρασιακού προφίλ αυτού του πειράματος. Μετά από την καταγραφή αυτή η εγκατάσταση τέθηκε σε σύστημα αδρανείας και στον αντιδραστήρα έρεε αέριο αποτελούμενο 100% από άζωτο. Μέχρι την έναρξη της επόμενου πειράματος έρεε πάντοτε άζωτο στην εγκατάσταση, για να μην παρουσιαστούν φαινόμενα οξείδωσης του καταλύτη. Στην Εικόνα 16 φαίνεται ότι το θερμοκρασιακό προφίλ κατά τη διάρκεια ροής αερίου σύνθεσης με αιθανοθειόλη δεν μετατοπίζεται. Οι θερμοκρασίες και οι θέσεις στις οποίες αυτές ανιχνευτήκαν παρέμειναν σταθερές σε όλη τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος. Από αυτό το διάγραμμα φαίνεται ότι, ο καταλύτης

μετά από 58 ώρες μεθανοποίηση με καθαρό αέριο σύνθεσης, αλλά και με αέριο σύνθεσης το οποίο περιέχει αιθανοθειόλη δεν παρουσιάζει φαινόμενα απενεργοποίησης.



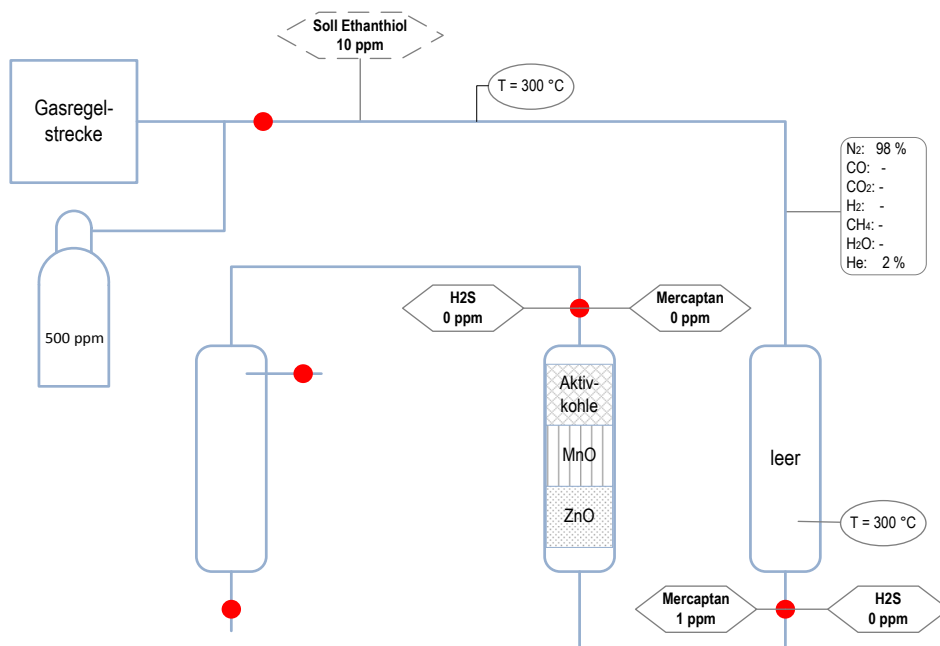
Εικόνα 16: Θερμοκρασιακά προφίλ του μεθανοποιητή σε διάφορες χρονικές στιγμές του πειράματος Meth02

Κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις συγκεντρώσεων αιθανοθειόλης και H_2S με τη χρήση των detector tubes σε διάφορα σημεία της εγκατάστασης. Στόχος αυτών των μετρήσεων ήταν η απόδειξη ότι, η αιθανοθειόλη προσροφάται από το σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου της εγκατάστασης και ως εκ τούτου δεν απενεργοποιεί τον καταλύτη. Ακριβώς όμως, όπως στις μετρήσεις του θειοφαινίου, έτσι και εδώ τα detector tubes μερκαπτάνης δηλητηριάζονται από CO και λόγω αυτού δεν μπορούν να εκτελέσουν μια τέτοιου είδους μέτρηση. Μόνο με τους σωλήνες μέτρησης για H_2S εκτελέστηκαν μετρήσεις οι οποίες έδιναν αποτελέσματα. Το πρόβλημα βέβαια είναι ότι, οι σωλήνες H_2S είναι ευαίσθητοι σε μερκαπτάνη και δείχνουν και μερκαπτάνες. Δεν είναι γνωστό όμως με ποια ευαισθησία μετρούν τις μερκαπτάνες και ως εκ τούτου δεν μπορούν να επικαλεστούν ως ακριβή τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων. Στην Εικόνα 17 παρουσιάζονται τα σημεία μέτρησης και οι πειραματικές συνθήκες κατά τις οποίες εκτελέστηκαν οι παραπάνω μετρήσεις.

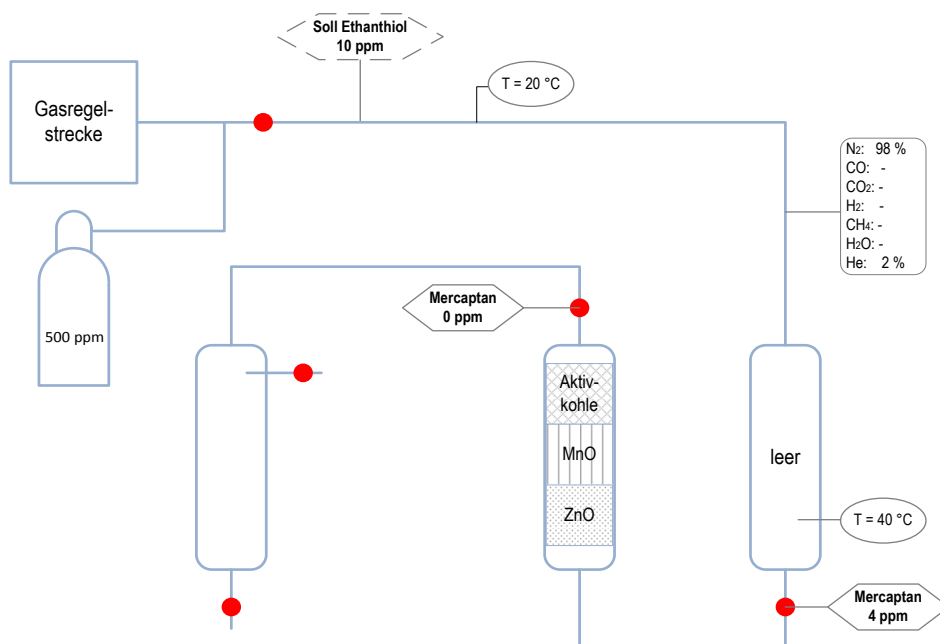


Εικόνα 17: Μετρήσεις αιθανοθειόλης και H_2S με detector tubes σε συνθετικό αέριο που περιέχει 10 ppm αιθανοθειόλη όσο η εγκατάσταση ήταν ακόμα σε υψηλή θερμοκρασία

Από τη στιγμή που σε αυτό το σημείο δεν υπήρχε άλλος τρόπος για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της αιθανοθειόλης κατά μήκος της εγκατάστασης εκτελέστηκαν μετρήσεις με detector tubes όσο έρεε αέριο αποτελούμενο από άζωτο και αέριο δοκιμής τόσο σε θερμή όσο και σε κρύα κατάσταση, έτσι ώστε να μην δηλητηριάζονται τα detector tubes από CO και άλλα αέρια. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών φαίνονται στην Εικόνα 18 και Εικόνα 19. Στις δύο αυτές περιπτώσεις υπέστη μεν δυνατό να μετρηθούν συγκεντρώσεις μερκαπτάνης, αλλά πρέπει να τονιστεί ότι οι μετρήσεις δεν είναι ιδιαίτερα αξιόπιστες, δεδομένου ότι τόσο στη θερμή όσο και στην κρύα κατάσταση δεν μετρήθηκε η συγκέντρωση που είχε ορισθεί ως επιθυμητή. Το μόνο συμπέρασμα που πρέπει να θεωρηθεί ως αξιόπιστο αποτέλεσμα από αυτές τις μετρήσεις είναι ότι η αιθανοθειόλη προσροφάτε πλήρως από το σύστημα καθαρισμού. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι, μετά το σύστημα καθαρισμού τόσο σε θερμή όσο και σε κρύα κατάσταση η συγκεντρώσεις του H_2S και της αιθανοθειόλης βρίσκονταν κάτω από τα όρια μέτρησης των detector tubes (0,1 ppm), ανεξάρτητα από τις μετρούμενες συγκεντρώσεις πριν από το σύστημα καθαρισμού του αερίου.



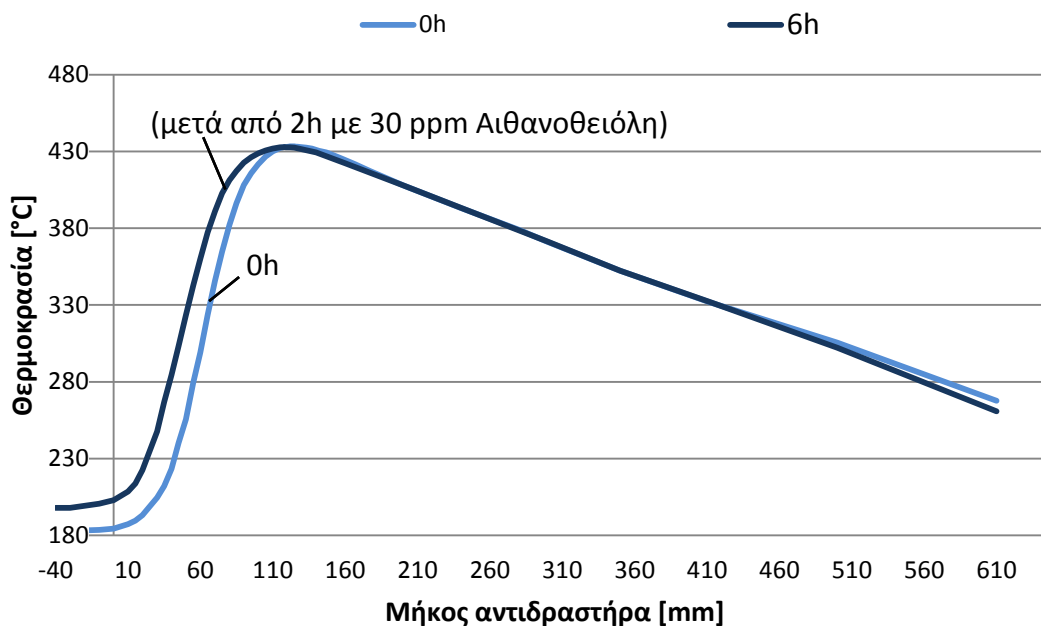
Εικόνα 18: Μετρήσεις αιθανοθειόλης και H_2S με detector tubes σε αέριο αποτελούμενο από 98 % άζωτο και 2 % αέριο δοκιμής [10 ppm αιθανοθειόλη] όσο η εγκατάσταση ήταν ακόμα σε υψηλή θερμοκρασία



Εικόνα 19: Μετρήσεις αιθανοθειόλης και H_2S με detector tubes σε αέριο αποτελούμενο από 98 % άζωτο και 2 % αέριο δοκιμής [10 ppm αιθανοθειόλη] όταν η εγκατάσταση πλέον βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου

Στο πρώτο πείραμα της δεύτερης πειραματικής καμπάνιας διαπιστώθηκε ότι με ένα τέτοιου είδους συστήματος καθαρισμού θερμού αερίου η αιθανοθειόλη προσροφάται και απομακρύνονται από το ρεύμα του συνθετικού αερίου. Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες με σκοπό την επίτευξη της μείωσης των λειτουργικών εξόδων και του κόστους επένδυσης σε αποκεντρωμένες μονάδες παραγωγής SNG. Η διαδικασία παραγωγής SNG έχει υψηλά κόστη λειτουργίας και στόχος πολλών ερευνών είναι η μείωση αυτών. Λόγω αυτού, διερευνάται κατά πόσον θα ήταν δυνατόν να μειωθούν τα έξοδα αυτά με χρήση άλλων συστημάτων καθαρισμού. Έτσι εκτελέστηκε ένα πείραμα χωρίς HGR για να εξακριβωθεί αν η απομάκρυνση της αιθανοθειόλης αποτελεί επιτακτική ανάγκη για την ομαλή διαδικασία της μεθανοποίησης συνθετικού αερίου. Τα παρακάτω πειράματα είναι

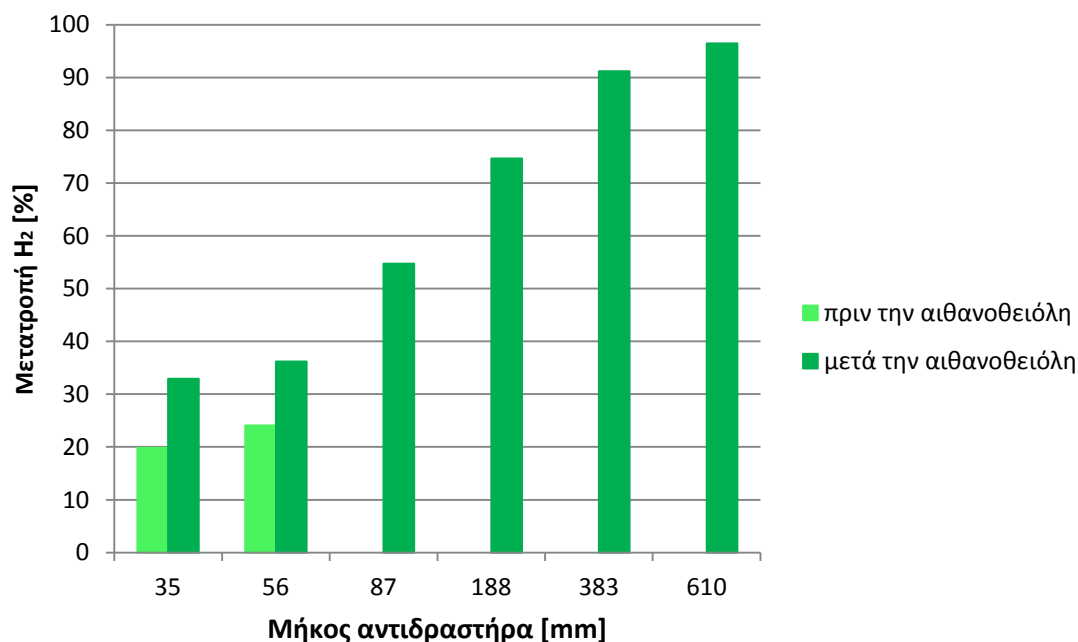
μέρος του πειράματος Meth04. Ως θεωρητικό χρονικό σημείο εκκίνησης του πειράματος τέθηκε η χρονική στιγμή στην οποία καταγράφηκε το τελευταίο θερμοκρασιακό προφίλ της πειραματικής καμπάνιας του θειοφαινίου του πειράματος Meth04. Συνεπώς το θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα κατά την έναρξη του πειράματος ήταν γνωστό. Κατά την εκκίνηση του πειράματος άλλαξε η σύνθεση του αερίου και πλέον στην εγκατάσταση έρεε συνθετικό αέριο με 30 ppm αιθανοθειόλη. Το αέριο σύνθεσης έρεε κατευθείαν από τη μονάδα ανάμιξης αερίων στον αντιδραστήρα μεθανοποίησης, καθώς στόχος ήταν η διεξαγωγή πειραμάτων χωρίς καθαρισμό αερίου. Η σύνθεση του αερίου με αιθανοθειόλη χρησιμοποιήθηκε για δύο ώρες και στη συνέχεια άλλαξε σε καθαρό αέριο σύνθεσης. Έξι ώρες μετά την έναρξη του πειράματος καταγράφηκε ένα θερμοκρασιακό προφίλ με σκοπό να καθορίσει η μεταβολή των θερμοκρασιών αντιδραστήρα μεθανοποίησης μετά την προσθήκη αιθανοθειόλης. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 20 δεν υπήρξε μετατόπιση του θερμοκρασιακού προφίλ προς την έξοδο του αντιδραστήρα. Αντιθέτως, θα μπορούσε κανείς να πει ότι το θερμοκρασιακό προφίλ μετατοπίζεται προς τα πίσω. Ο ισχυρισμός όμως ότι αυτή η μετατόπιση οφείλεται στην παρουσία της αιθανοθειόλης, δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί με βεβαιότητα από τα αποτελέσματα αυτά. Αιτία αυτού είναι ότι, λόγω της απομάκρυνσης του συστήματος καθαρισμού, το αέριο εισέρχεται στον αντιδραστήρα με υψηλότερη θερμοκρασία. Συνεπώς η μετατόπιση αυτή μπορεί να οφείλεται αποκλειστικά σε αυτή τη διαφορά θερμοκρασίας εισόδου του αερίου. Βέβαια από το παρακάτω γράφημα προκύπτει το συμπέρασμα ότι, ένας ήδη δηλητηριασμένος από θειοφαινίο καταλύτης νικελίου δεν δηλητηριάζεται περαιτέρω από αιθανοθειόλη. Ενδιαφέρον θα ήταν βέβαια να εξετάσουμε το γεγονός, αν είναι δυνατή μια αναγέννηση του δηλητηριασμένου καταλύτη με αιθανοθειόλη. Για να προσδιοριστεί εάν είναι δυνατή μια αναγέννηση με αιθανοθειόλη έπρεπε να υπολογιστεί η δραστηριότητα του καταλύτη πριν και μετά την εισαγωγή της αιθανοθειόλης. Για να είναι δυνατός αυτός υπολογισμός εκτελούνταν και σε αυτό το πείραμα μετρήσεις με τον μ -GC και τον αναλυτή αερίων καθόλη τη διάρκεια του πειράματος στα σημεία απομάστευσης του αντιδραστήρα μεθανοποίησης. Εφόσον η διερεύνηση της επίδραση της αιθανοθειόλης ξεκίνησε αμέσως μετά το τέλος της διερεύνησης της επίδρασης του θειοφαινίου, οι τιμές της σύνθεσης του παραγόμενου αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα στην αρχή του πειράματος ήταν γνωστή. Ως εκ τούτου η σύνθεση του παραγόμενου αερίου στους σωλήνες απομάστευσης μετρήθηκε κατά την μελέτη αυτή, μόνο δύο φορές. Μια με τον μ -GC και μια με τον αναλυτή αερίων.



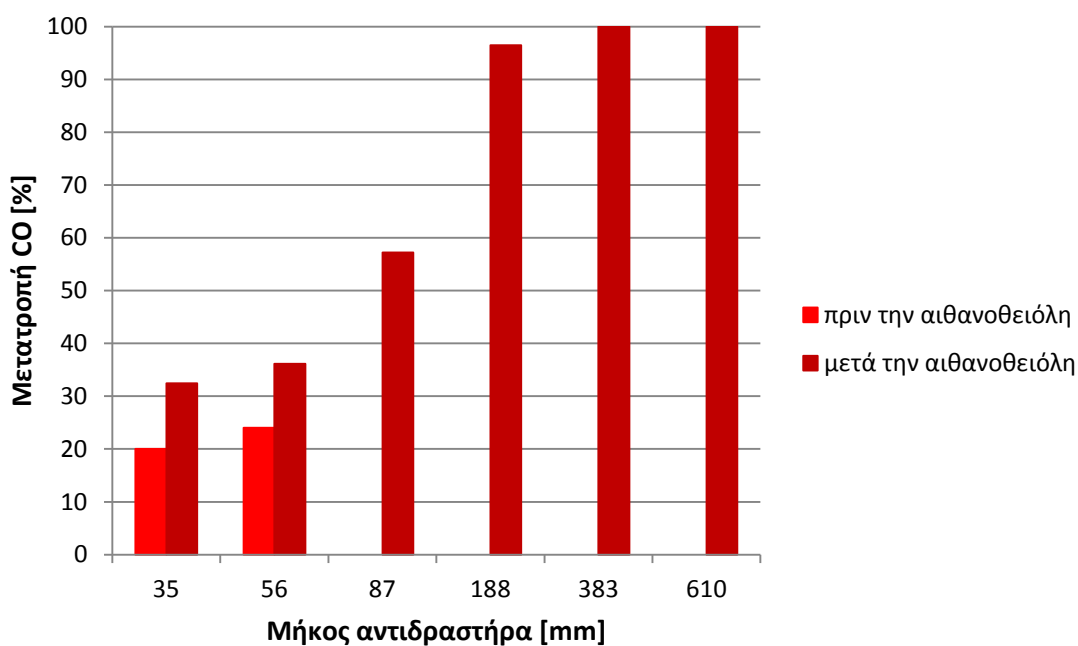
Εικόνα 20: Θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα στην αρχή του πειράματος με HGR και μετά από την ροή αερίου σύνθεσης με 30 ppm αιθανοθειόλης για 2 h χωρίς HGR

Πρώτα έγιναν μετρήσεις συγκεντρώσεων θειούχων ενώσεων με τον μ-GC κατά τη διάρκεια της ροής του αερίου σύνθεσης με αιθανοθειόλη, αλλά δεν υπέστη δυνατό, όπως με το θειοφαινίνο να προσδιορισθεί η συγκέντρωση της αιθανοθειόλης κατά μήκος της εγκατάστασης. Το μόνο πού διαπίστωσε κατά τη μέτρηση αυτή ήταν ότι, κατά την διάσπαση της αιθανοθειόλης σχηματίζονται διάφοροι υδρογονάνθρακες. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί δεν ήταν δυνατό να προσδιορισθούν με αυτή τη μέθοδο του μ-GC. Έπειτα, μετρήθηκε η σύνθεση του παράγον αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα με τον αναλυτή αερίων, κατά τη μεθανοποίηση καθαρού αέριο σύνθεσης.

Η μετατροπή του υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τις ίδιες σχέσεις και τις αναλογίες των αερίων του παραγόμενου αερίου, όπως και παραπάνω. Χάρη στην πληρότητα, παρουσιάζονται οι μετατροπές που υπολογίστηκαν μετά την εισαγωγή της αιθανοθειόλης μαζί με τις μετατροπές των αντιδρώντων στην αρχή του πειράματος οι οποίες υπολογίστηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, στο ίδιο διάγραμμα. Οι μετατροπές του υδρογόνου και του μονοξειδίου φαίνονται στην Εικόνα 21 και στην Εικόνα 22 αντίστοιχα. Εδώ είναι απαραίτητο να αναφέρουμε ότι η αποθήκευση των δεδομένων διεκόπη κατά τη διάρκεια των μετρήσεων μετά την επίδραση του θειοφαινίου και ως εκ τούτου, παρουσιάζονται μόνο δύο ράβδοι στα παρακάτω διαγράμματα μετά την προσθήκη του θειοφαινίου.



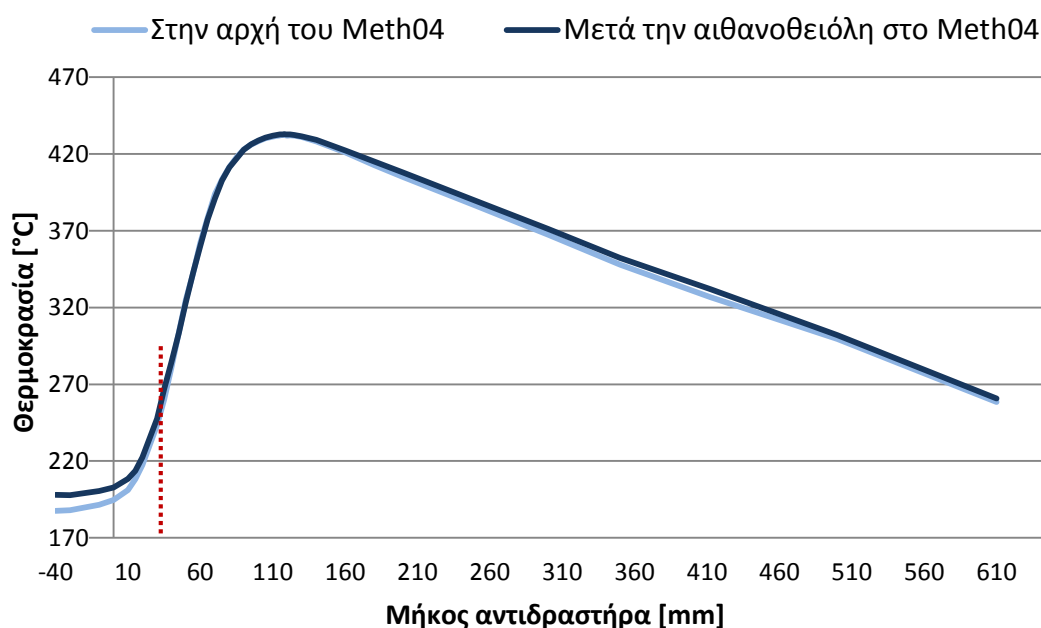
Εικόνα 21: Η μετατροπή του H₂ κατά μήκος του αντιδραστήρα, πριν και μετά τη ροή αερίου σύνθεσης με 30 ppm αιθανοθειόλης για 2 h



Εικόνα 22: Η μετατροπή του CO κατά μήκος του αντιδραστήρα, πριν και μετά τη ροή αερίου σύνθεσης με 30 ppm αιθανοθειόλης για 2 h

Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα, η μετατροπή τόσο του υδρογόνου όσο και του μονοξειδίου αυξήθηκαν σημαντικά στα πρώτα εκατοστά του αντιδραστήρα μετά τη Μεθανοποίηση αερίου σύνθεσης με αιθανοθειόλη. Και στα δύο αέρια (CO και H₂), σημειώθηκε μια αύξηση άνω του 10 %. Για να προσδιοριστεί όμως εάν η αυξημένη δραστηριότητα του καταλύτη οφείλεται στην επιρροή της αιθανοθειόλης και όχι στην υψηλότερη θερμοκρασία εισόδου κατασκευάστηκε ένα νέο διάγραμμα. Στο διάγραμμα αυτό απεικονίζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ του αντιδραστήρα μετά την προσθήκη αιθανοθειόλης στο πείραμα Meth04 [Καμπύλη "6 h" στην Εικόνα 20], και το

Θερμοκρασιακό προφίλ πριν από την απενεργοποίηση του καταλύτη με θειοφαινίου στο πείραμα Meth04 [Καμπύλη "2 h" στην Εικόνα 13]. Στην Εικόνα 23 φαίνεται ξεκάθαρα ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου του αερίου επιδρά στην διαμόρφωση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα μόνο στα πρώτα χιλιοστά του. Μάλιστα ήδη πριν από την πρώτη απόμάστευση, οι θερμοκρασίες και στις 2 περιπτώσεις είναι ίδιες και παραμένουν ίδιες μέχρι και την έξοδο. Συνεπώς, ανεξάρτητα από την θερμοκρασία εισόδου του αερίου μετά τα πρώτα 30 mm του αντιδραστήρα επικρατούν ίδιες θερμοκρασίες μετά την εισαγωγή της αιθανοθειόλης και πριν την δηλητηρίαση του καταλύτη με θειοφαινίου σε όλο το υπόλοιπο μήκος του αντιδραστήρα. Αυτό σε συνδυασμό με την αυξημένη δραστηριότητα του καταλύτη, αποδεικνύει ότι ένας καταλύτης νικελίου ο οποίος έχει δηλητηριαστεί από θειοφαινίου είναι πιθανό να αναγεννάτε με αιθανοθειόλη.



Εικόνα 23: Θερμοκρασιακά προφίλ από το πείραμα Meth04 πριν από τη δηλητηρίαση του καταλύτη με θειοφαινίου και μετά τη μεθανοποίηση συνθετικού αερίου με 30 rpm αιθανοθειόλη

1.3 Αναγέννηση

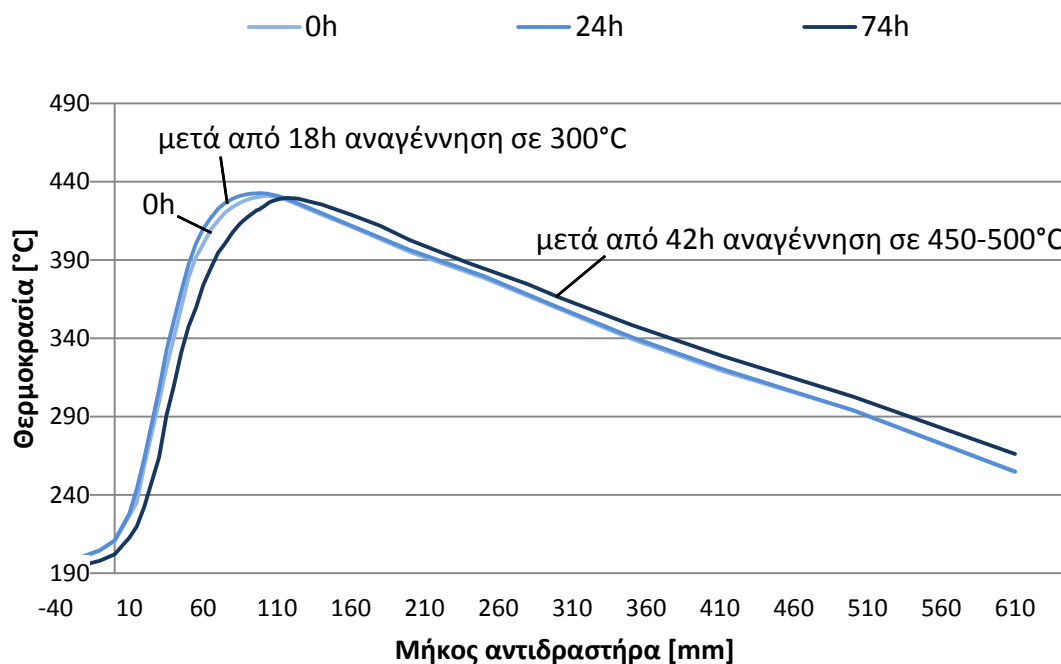
Ένα σημαντικό μειονέκτημα της παραγωγής SNG είναι το υψηλό κόστος της διαδικασίας παραγωγής του. Ένας σημαντικός παράγοντας του κόστους παραγωγής είναι το κόστος του καταλύτη. Ο καταλύτης απενεργοποιείται από διάφορους παράγοντες κατά την μεθανοποίηση και για τον λόγο αυτό γίνονται πολλές έρευνες τις τελευταίες δεκαετίες με σκοπό την επίτευξη μερικής ή και ακόμα ολικής αναγέννησης απενεργοποιημένου καταλύτη. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να αυξηθεί η διάρκεια ζωής του καταλύτη και ταυτόχρονα να μειωθεί το κόστος της διαδικασίας. Στην εργασία αυτή, διεξήχθησαν πειράματα για να εξετασθεί αν η απενεργοποίηση καταλύτη νικελίου από θειοφαινίου είναι δυνατό να αναγεννηθεί. Η προσπάθεια αναγέννησης διεξήχθη με 60% H₂ και 40% H₂O. Τα πειράματα αναγέννησης εκτελέστηκαν στο τέλος των πειραμάτων Meth03 και Meth04 αφού είχε διαπιστωθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω του θειοφαινίου.

Πίνακας 12: Σύνθεση αερίου για την αναγέννηση του καταλύτη

Ως έχει [vol.-%]	
H ₂	60
CO	0
CO ₂	0
CH ₄	0
N ₂	0
H ₂ O	40

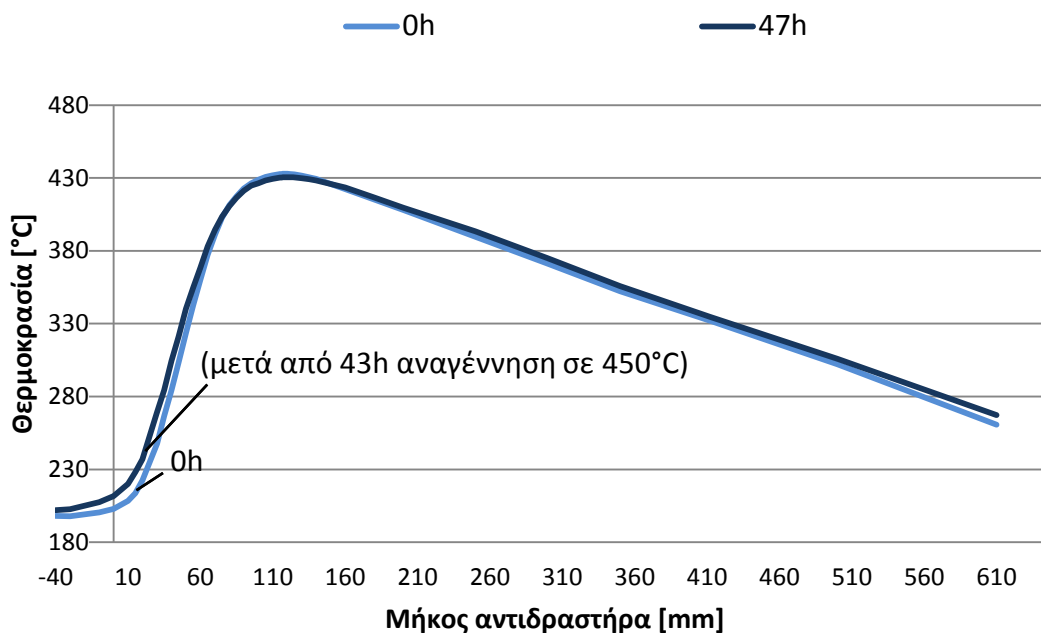
Όπως και σε όλα τα παραπάνω πειράματα έτσι και σε αυτό, προσδιορίστηκε ένα υποτιθέμενο σημείο μηδέν ως έναρξη του πειράματος. Ως έναρξη της προσπάθειας αναγέννησης, η οποία ήταν μέρος του πειράματος Meth03, ορίστηκε η χρονική στιγμή κατά την οποία τερματίστηκαν τα πειράματα με το θειοφαίνιο. Σε εκείνο το σημείο άλλαξε η σύνθεση αερίου σύνθεσης σε αυτήν του Πίνακα 19.

Η διαδικασία αναγέννησης σε αντίθεση με τη μεθανοποίηση δεν είναι εξώθερμη, αλλά απαιτεί θερμότητα έτσι ώστε να μπορεί να λάβει χώρα. Σε πρώτο στάδιο έπρεπε να θερμανθεί ο αντιδραστήρας μεθανοποίησης στους 300°C, που ήταν η θερμοκρασία στην οποία επιλέχτηκε να εκτελεστεί η αναγέννηση. Μετά από 18 ώρες άλλαξε εκ νέου η σύνθεση του αερίου που έρεε στον αντιδραστήρα στην τυπική σύνθεση καθαρού αερίου σύνθεσης (Πίνακας 1) και 24 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος καταγράφηκε ένα θερμοκρασιακό προφίλ του μεθανοποιητή. Στη συνέχεια άλλαξε πάλι η σύνθεση του αερίου σε 60 % H₂ και 40 % H₂O, αλλά αντί των 300°C, ο αντιδραστήρας τέθηκε στους 500°C. Δώδεκα ώρες μετά τη ρύθμιση αυτή, παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ήταν πάνω από 550°C. Οι 550°C είναι το ανώτατο όριο λειτουργίας του καταλύτη νικελίου ο οποίος χρησιμοποιείται στα πειράματα αυτά. Ως εκ τούτου, ρυθμίστηκε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα στους 450°C έτσι ώστε όλα τα τμήματα του αντιδραστήρα να βρίσκονται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 550°C. Μετά από 42 ώρες αναγέννηση άλλαξε πάλι η σύνθεση του αερίου στην πρότυπη σύνθεση αερίου σύνθεσης με σκοπό την καταγραφή ενός θερμοκρασιακού προφίλ. Το θερμοκρασιακό προφίλ καταγράφηκε στη συνέχεια 74 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος. Στην Εικόνα 24 φαίνεται ότι μετά από 18 ώρες αναγέννησης στους 300°C, οι θερμοκρασίες κοντά στην μέγιστη μεγαλώνουν ελάχιστα. Η διαφορά αυτή όμως, δεν είναι τόσο μεγάλη έτσι ώστε να αιτιολογεί μια αναγέννηση του καταλύτη. Από το θερμοκρασιακό προφίλ το οποίο καταγράφηκε 74 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος παρατηρείται μια σημαντική μετατόπιση των θερμοκρασιών προς την έξοδο του αντιδραστήρα. Αυτή η μετατόπιση είναι ασφαλώς συνδεδεμένη με την αυξημένη θερμοκρασία στον μεθανοποιητή, καθώς είναι γνωστό ότι η δραστηριότητα ενός καταλύτη πέφτει σημαντικά όταν εκτεθεί σε θερμοκρασίες πάνω από το θερμοκρασιακό του όριο.

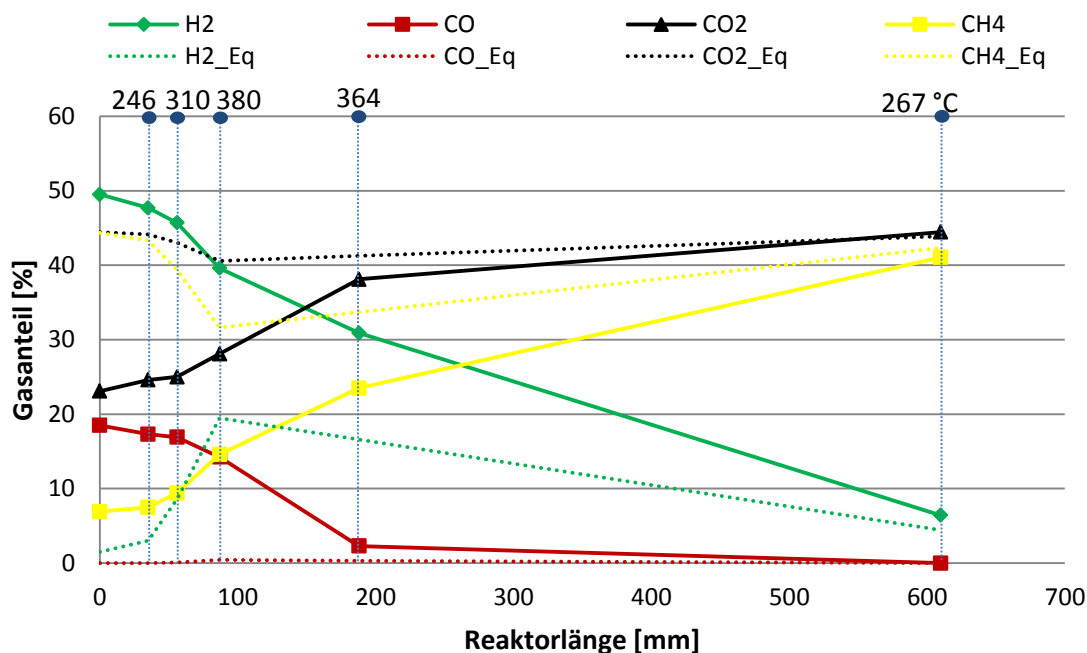


Εικόνα 24: Δοκιμή αναγέννησης του καταλύτη με 60 % H₂ και 40 % H₂O στους 300°C, 450°C και 500°C

Το δεύτερο πείραμα αναγέννηση πραγματοποιήθηκε στο πείραμα Meth04. Αναγέννηση ξεκίνησε όταν η διερεύνηση της επίδρασης της αιθανοθειόλης στην μεθανοποίηση, στο πείραμα Meth04, έφτασε στο τέλος της. Στο πείραμα αυτό, αποφασίσθηκε η αναγέννηση να πραγματοποιηθεί με την ίδια σύνθεση αερίου (Πίνακας 12), αλλά αυτή τη φορά σε μία θερμοκρασία 450°C. Το πείραμα της αναγέννησης διήρκησε για 43 ώρες. Όταν οι 43 ώρες πέρασαν άλλαξε η σύνθεση του αερίου στην σύνθεση του πρότυπου αερίου σύνθεσης με σκοπό να καταγραφεί ένα θερμοκρασιακό προφίλ. 47 ώρες μετά την έναρξη της δοκιμής αναγέννησης, καταγράφηκε ένα θερμοκρασιακό προφίλ και μετρήθηκε η σύνθεση του παράγον αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα. Από την Εικόνα 25 φαίνεται ότι, δεν υπάρχει καμία διαφορά στις θερμοκρασίες πριν μετά από 43 ώρες αναγέννηση. Μόνο στην είσοδο του αντιδραστήρα παρατηρείται μια μικρή διαφορά στις θερμοκρασίες της τάξης των 3-5°C. Η διαφορά θερμοκρασίας δεν είναι αρκετά μεγάλη για να δείξει μια ουσιαστική αναγέννηση. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω μετά την καταγραφή του θερμοκρασιακού προφίλ μετρήθηκε η σύνθεση του παράγον αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα. Η Εικόνα 26 δείχνει ότι, παρά τη μακροχρόνια χρήση, και η δηλητηρίαση του καταλύτη, η διαδικασία της μεθανοποίησης εκτελείται κοντά στην ισορροπία. Επιπλέον, το παράγον αέριο έχει πανομοιότυπη σύνθεση με εκείνο το οποίο παραγόταν στην έναρξη των πειραματικών καμπανιών.



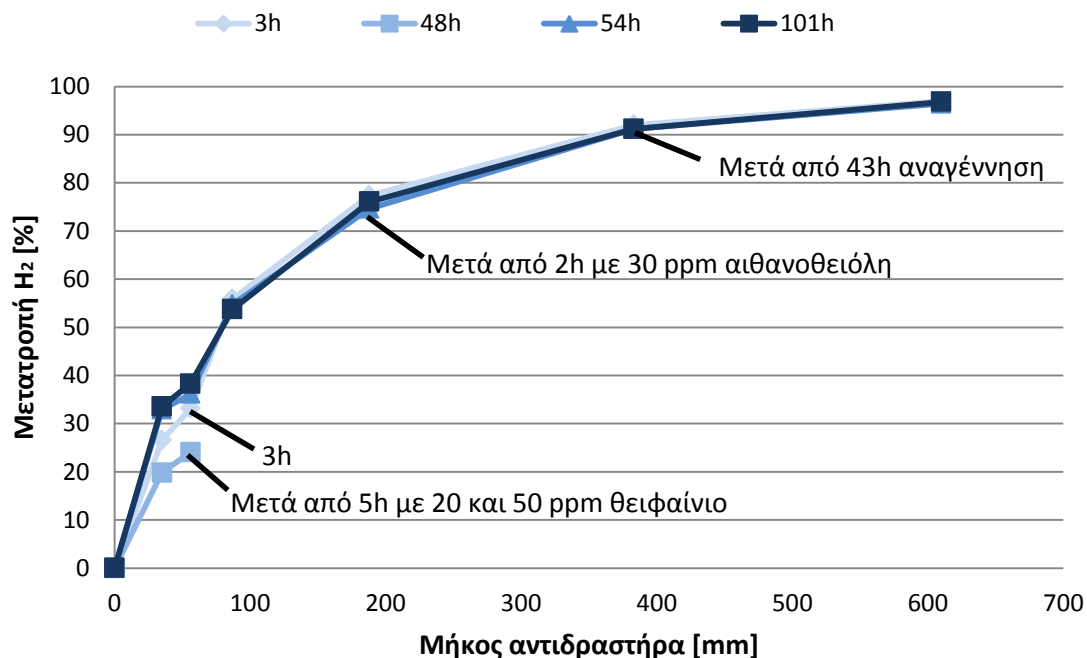
Εικόνα 25: Δοκιμή αναγέννησης του καταλύτη στο πείραμα Meth04 με 60 % H₂ και 40 % H₂O στους 450°C



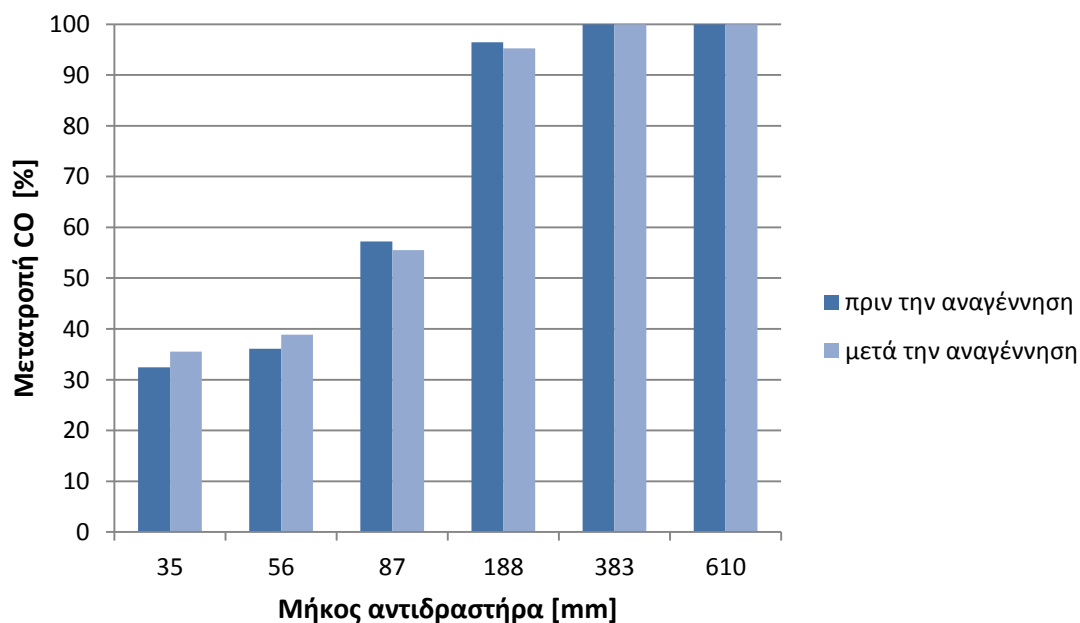
Εικόνα 26: Η σύνθεση του παράγον αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα μετά από 43 h αναγέννηση, η οποία αντιστοιχεί σε χρήση του καταλύτη για περίπου 1073 h μετά το πέρας του πειράματος αναφοράς Meth01

Βάση των θερμοκρασιών του αντιδραστήρα μετά την δοκιμή αναγέννησης δεν παρατηρήθηκε αναγέννηση του καταλύτη. Αλλά από τη στιγμή που είχε μετρηθεί η σύνθεση του αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα, μπορούσε να εκτελέσει ένας υπολογισμός μετατροπής αντιδρώντων όπως εκτελέστηκε και σε όλα τα παραπάνω πειράματα. Και πάλι υπολογίστηκε η μετατροπή του υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα με τις ίδιες σχέσεις όπως και παραπάνω. Για να είναι όλα λίγο πιο σαφή, αλλά και για να γίνει η σύγκριση μεταξύ των μετατροπών στα διάφορα σημεία λειτουργίας του πειράματος πιο εύκολη, κατασκευάστηκαν δύο διάγραμμα στα οποία

απεικονίζονται η μετατροπή του υδρογόνου και του μονοξειδίου αντίστοιχα σε όλα τα σημεία λειτουργίας του πειράματος Meth04. Από την Εικόνα 27 παρατηρεί κανείς ότι, οι μετατροπή του H_2 μετά από 43 h αναγέννηση δεν αυξάνεται. Το ίδιο συνέβη και με τη μετατροπή του CO , η οποία αποτυπώνεται στην Εικόνα 28.



Εικόνα 27: Η μετατροπή του H_2 κατά μήκος του αντιδραστήρα στο πείραμα Meth04, 2 h μετά την έναρξη του πειράματος, 48 h μετά την έναρξη του πειράματος (5 h με 20 ppm και 50 ppm θειοφαίνιο), 54 h μετά την έναρξη του πειράματος (μετά από 2 h με 30 ppm αιθανοθειόλη) και 101 h μετά την έναρξη του πειράματος (μετά από 43 h αναγέννηση με 60 % H_2 / 40 % H_2O στους 450°C)



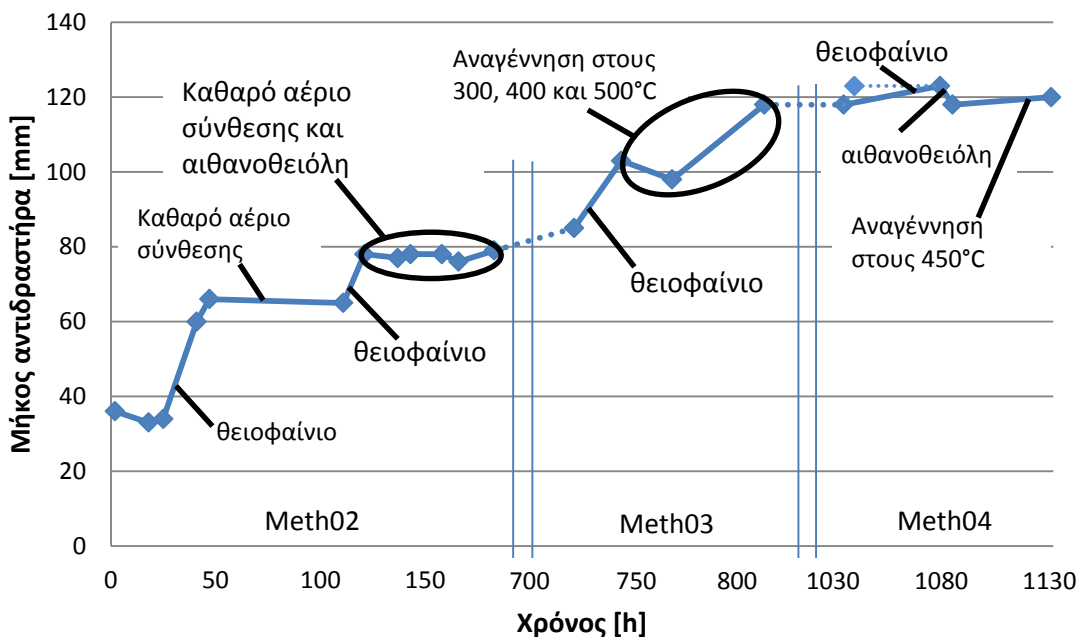
Εικόνα 28: Η μετατροπή του CO κατά μήκος του αντιδραστήρα πριν και μετά από 43 h αναγέννηση

Από τα δύο πειράματα αναγέννησης τα οποία εκτελέστηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας αποδείχτηκε ότι, τόσο οι θερμοκρασίες και οι μετατροπές των αντιδρώντων υπό αυτές τις συνθήκες

δεν αυξάνονται. Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι, ένας δηλητηριασμένος με θειοφαινίνο καταλύτης δεν μπορεί να αναγεννηθεί με υδρογόνο και ατμό σε θερμοκρασίες από 300°C έως 500°C.

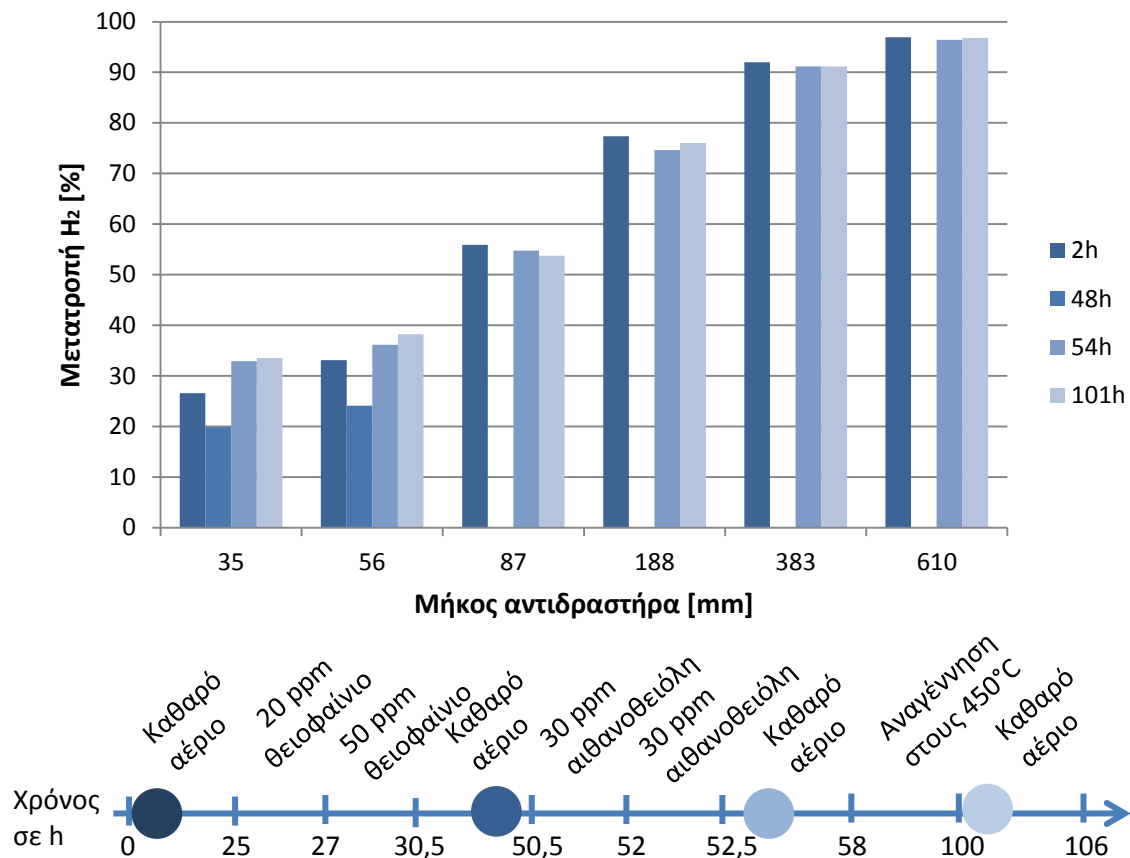
1.4 συγκριτική αξιολόγηση όλων των πειραμάτων

Στην ενότητα αυτή εμπεριέχονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα των προαναφερθέντων πειραμάτων. Από το πρώτο πείραμα Meth01 διαπιστώθηκε ότι, σε υψηλότερες παροχές όγκου επιτυγχάνεται υψηλότερη μέγιστη θερμοκρασία στον μεθανοποιητή. Επιπλέον, η θέση της μέγιστης θερμοκρασίας μετατοπίζεται προς την έξοδο με την αύξηση των παροχής όγκου. Το δεύτερο συμπέρασμα το οποίο προέκυψε από το πείραμα αυτό, ήταν ότι σε μια μακροπρόθεσμη μεθανοποίηση με καθαρό αέριο σύνθεσης δεν παρατηρείται απενεργοποίηση του καταλύτη. Κατά τη διάρκεια εκτέλεσης όλων των τεσσάρων πειραμάτων καταγράφονταν αξονικά θερμοκρασιακά προφίλ σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Από το θερμοκρασιακό προφίλ του μεθανοποίηση γίνεται αντιληπτή. Η περιοχή αυτή βρίσκεται στο σημείο του αντιδραστήρα όπου παρατηρούνται οι είναι υψηλότερες θερμοκρασίες, λόγω των αντιδράσεων μετατροπής οι οποίες είναι εξαιρετικά εξώθερμες. Στην Εικόνα 29 παρουσιάζονται οι θέσεις των μέγιστων θερμοκρασιών όλων των θερμοκρασιακών προφίλ τα οποία καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων Meth02, Meth03 Meth04. Από την Εικόνα 29 γίνεται αντιληπτή η απενεργοποίηση του καταλύτη, λόγω της παρουσίας του θειοφαινίου, από την μετατόπιση των θερμοκρασιών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Καμία μετατόπιση των θερμοκρασιών η οποία θα μπορούσε να οδηγήσει σε απενεργοποίηση του καταλύτη δεν παρατηρήθηκε κατά την μεθανοποίηση αερίου με αιθανοθειόλη. Ο λόγος για αυτό είναι ότι η αιθανοθειόλη κατακρατείται από το σύστημα καθαρισμού της εγκατάστασης. Στα πειράματα αναγέννησης με 60 % H₂ και 40 % H₂O τα οποία διεξήχθησαν τόσο σε 300°C όσο και σε 450°C στα πειράματα Meth03 και Meth04 δεν υπήρξε καμία ευδιάκριτη επίδραση. Τέλος, εκτελέστηκαν πειράματα μεθανοποίησης με αέριο σύνθεσης το οποίο περιείχε αιθανοθειόλη χωρίς καθαρισμό του αερίου. Από το παρακάτω γράφημα φαίνεται μια μικρή μετατόπιση των θερμοκρασιών προς την είσοδο του αντιδραστήρα μετά από μόλις 2 h μεθανοποίησης με αιθανοθειόλη. Η αλλαγή στη θέση της μέγιστης θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα μπορεί να υποδεικνύει μία πιθανή αναγέννηση του δηλητηριασμένου καταλύτη.



Εικόνα 29: Θέσεις των υψηλότερων μετρούμενων θερμοκρασιών από όλα τα θερμοκρασιακά προφίλ που κατεγράφησαν κατά την διάρκεια εκτέλεσης και των τριών πειραμάτων

Μετά τις μετρήσεις θερμοκρασίας, υπολογίστηκε η μετατροπή των αντιδρώντων με την σύνθεση του παράγον αερίου κατά μήκος του αντιδραστήρα. Στην Εικόνα 30 παρουσιάζεται η μετατροπή του H_2 κατά μήκος του αντιδραστήρα σε όλα τα σημεία λειτουργίας του τέταρτου πειράματος Meth04, σε συνδυασμό με την πειραματική διαδικασία η οποία παρουσιάζεται με τη μορφή ενός χρονικού άξονα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 30, με την προσθήκη του θειοφαινίου μειώνεται σημαντικά η μετατροπή του υδρογόνου σε σχέση με την έναρξη του πειράματος. Οι μείωση μετατροπής του H_2 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μετατροπή θειοφαινίου προκαλεί απενεργοποίηση του καταλύτη. Αυτό που δεν ήταν αναμενόμενο ήταν η αύξηση μετατροπής του H_2 κατά τη Μεθανοποίηση με αιθανοθειόλη, χωρίς σύστημα καθαρισμού. Από το γράφημα φαίνεται καθαρά ότι, η μετατροπή του H_2 αυξήθηκε στα πρώτα 35 mm του αντιδραστήρα κατά περισσότερο από 10 %. Από τα αποτελέσματα αυτά καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι, η αιθανοθειόλη οδηγήσει σε πιθανή αναγέννηση του καταλύτη σε αντίθεση με το μείγμα H_2 και H_2O το οποίο σύμφωνα με τον υπολογισμό μετατροπής αντιδρώντων δεν οδηγεί σε καμία αναγέννηση δηλητηρίασης του θείου.



Εικόνα 30: Η μετατροπή του υδρογόνου κατά μήκος της εγκατάστασης μεθανοποίησης σε όλα τα σημεία λειτουργίας του τελευταίου πειράματος Meth04 [Μεθανοποίηση με καθαρό αέριο σύνθεσης, αέριο σύνθεσης με θειοφαίνιο και σύστημα καθαρισμού, αέριο σύνθεσης με αιθανοθειόλη χωρίς σύστημα καθαρισμού και προσπάθεια αναγέννησης με 60 % H₂ και 40 % H₂O στους 450 °C]

2 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μετά από πειράματα μεθανοποίησης με αέριο από αεριοποίηση στο εργαστήριο EVT του FAU / Erlangen-Nueremberg, διαπιστώθηκε ότι ο καταλύτης δηλητηριαζόταν, παρά τη χρήση ενός συστήματος καθαρισμός θερμών αερίων με ένα προσροφητές ZnO, CuO, MnO και ενεργό άνθρακα. Εφόσον τα όρια του H₂S ήταν σε μη αναγνωρίσιμα όρια κάτω του 0,1 ppm μετά το HGR η υπόθεση ήταν ότι, υπεύθυνες για αυτή την απενεργοποίηση του καταλύτη ήταν οι οργανικές θειούχες ενώσεις οι οποίες δεν απομακρυνθήκαν από σύστημα καθαρισμού. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα μεθανοποίησης με οργανικές θειούχες ενώσεις για την επιβεβαίωση ή απόρριψη αυτού του ισχυρισμού. Δεν είναι δυνατόν στα πλαίσια μιας εργασίας να εξεταστούν όλες οι οργανικές θειούχες ενώσεις, οι οποίες περιέχονται σε αέριο σύνθεσης από αεριοποίηση. Στα πειράματα της μελέτης αυτής λοιπόν εξετάστηκε η επίδραση του θειοφαινίου και της αιθανοθειόλης στη μεθανοποίηση. Επιπλέον, διεξήχθη και μια δοκιμή αναγέννησης στο τέλος του τρίτου και του τέταρτου πειράματος. Οι ρυθμίσεις της πειραματικής διάταξης φαίνονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 13: Ρυθμίσεις της πειραματικής διάταξης για την εκτέλεση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας

Πειραματική διάταξη						
Σύνθεση αερίου						
H ₂ [vol.-%]	CO [vol.-%]	CO ₂ [vol.-%]	CH ₄ [vol.-%]	N ₂ [vol.-%]	O ₂ [vol.-%]	H ₂ O [vol.-%]
29,4	10,38	13,26	3,96	3	0	40
Παροχή αερίου σύνθεσης [NI/min]				χωροταχύτητα (GHSV) [h ⁻¹]		
7,5				900		
Θερμαντήρες						
Θερμαινόμενα στοιχεία της εγκατάστασης				Θερμοκρασία [°C]		
Αντιδραστήρας καθαρισμού 1				300		
Αντιδραστήρας καθαρισμού 2				300		
Μεθανοποιητής				Στο πάνω τμήμα στους 300		
				Στην έξοδο στους 240		

Αρχικά, διεξήχθη ένα πείραμα αναφοράς Meth01 με καθαρό αέριο σύνθεσης. Ο σκοπός του πειράματος αναφοράς ήταν να προσδιοριστεί η κατάσταση στην οποία βρισκόταν η εγκατάσταση. Σε αυτό το πείραμα, εξετάστηκαν τρεις παροχές αερίου. Όλα τα πειράματα Meth02, Meth03 και Meth04 ξεκίνησαν με την πρότυπη σύνθεση αερίου σύνθεσης του πειράματος Meth01 και διεξήχθησαν υπό σταθερή GHSV 900 h⁻¹. Αυτό ήταν απαραίτητο, έτσι ώστε τα τρία πειράματα να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους. Στο δεύτερο πείραμα Meth02, εξετάστηκε για πρώτη φορά η επίδραση των οργανικών θειούχων ενώσεων στη Μεθανοποίηση. Στο δεύτερο πείραμα, διεξήχθησαν πειράματα τόσο με θειοφαινίου όσο και με αιθανοθειόλη. Η συγκέντρωση των οργανικών θειούχων ενώσεων διεξήχθη με βραχυπρόθεσμους δοκιμαστικούς σωλήνες (detector tubes), αλλά η μέτρηση αυτή απέτυχε. Ο λόγος ήταν ότι, οι βραχυπρόθεσμοι δοκιμαστικοί σωλήνες οι οποίοι είναι κατάλληλοι για τετραυδροθειοφαινίου δεν μπορούν να μετρήσουν θειοφαινίου όπως αρχικά έλεγε η κατασκευάστρια εταιρία. Επιπλέον, οι βραχυπρόθεσμοι δοκιμαστικοί σωλήνες για σωλήνες αιθανοθειόλη δηλητηριάζονται από CO και επιπλέον εκείνοι για το H₂S παρουσιάζουν ευαισθησία σε μερκαπτάνες. Στο τρίτο πείραμα Meth03 πραγματοποιήθηκαν πειράματα με αέριο

σύνθεσης πλούσιο σε θειοφαίνιο (40 ppm θειοφαίνιο). Σε αντίθεση με το δεύτερο πείραμα, η συγκέντρωση των θειούχων ενώσεων μετρήθηκε στο τρίτο πείραμα με έναν μ-GC. Έτσι κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός της μετατροπής του θειοφαινίου κατά μήκος του αντιδραστήρα. Στο τέλος του τρίτου πειράματος διεξήχθη μια δοκιμή αναγέννησης με H_2 και H_2O . Στην πρώτη προσπάθεια αναγέννησης εκτελέστηκε πείραμα αναγέννησης για 16 ώρες, αλλά δεν οδήγησε σε ενθαρρυντικά αποτελέσματα που να πιστοποιούν την αναγέννηση του καταλύτη. Στο τελευταίο πείραμα Meth04 εξετάστηκαν πάλι και οι δύο προαναφερθείσες ενώσεις. Η διαφορά με το δεύτερο πείραμα ήταν στο γεγονός ότι, τα πειράματα με αιθανοθειόλη διεξήχθησαν χωρίς το σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου, για να διαπιστωθεί αν η αιθανοθειόλη έχει την ίδια επίδραση με το θειοφαίνιο στον καταλύτη. Οι πειραματική διαδικασία των τεσσάρων πειραμάτων παρατίθενται στους Πίνακες 9 έως 12.

Τα αποδεδειγμένα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειράματα και τους υπολογισμούς που εκτελέστηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας παρουσιάζονται επιγραμματικά παρακάτω:

- Μεθανοποίηση για μεγάλο χρονικό διάστημα της τάξης των 100 ωρών με καθαρό αέριο σύνθεσης δεν οδηγεί σε απενεργοποίηση του καταλύτη.
- Μια μακροπρόθεσμη αδρανοποίηση του καταλύτη χωρίς αυτή να οδηγεί σε απενεργοποίησή του, μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση αζώτου.
- Σε μονάδα μεθανοποίησης αερίου σύνθεσης στην οποία χρησιμοποιείται τέτοιο σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου με αυτούς τους προσροφητές, η παρουσία θειοφαινίου στο συνθετικό αέριο προς μεθανοποίηση οδηγεί σε απενεργοποίηση του καταλύτη.
- Σε μονάδα μεθανοποίησης αερίου σύνθεσης στην οποία χρησιμοποιείται τέτοιο σύστημα καθαρισμού θερμού αερίου με αυτούς τους προσροφητές, η παρουσία αιθανοθειόλης στο συνθετικό αέριο προς μεθανοποίηση δεν οδηγεί σε απενεργοποίηση του.
- Κατά τη μεθανοποίηση η μετρούμενη με έναν μ-GC συγκέντρωση του θειοφαινίου και η δραστηριότητα του καταλύτη μειώνεται κατά το μήκος του αντιδραστήρα.
- Μια δηλητηρίαση καταλύτη με θειοφαίνιο μπορεί πιθανόν να αναγεννηθεί με αιθανοθειόλη.
- Ένα αέριο μείγμα αποτελούμενο από 60% H_2 και 40% H_2O σε θερμοκρασίες 300°C και 450°C, δεν μπορεί να οδηγήσει σε αναγέννηση ενός καταλύτη ο οποίος έχει δηλητηριαστεί από θείο.