

**ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ**

***Απορρόφηση Αερίων από Υγρά με Χημική Αντίδραση: Εκλεκτική Απορρόφηση Υδροθείου Παρουσία ή μη Άλλων Αναγωγικών Αερίων.***

**Υποψήφιος Διδάκτορας :** Τσαπέκης Ορέστης, Χημ. Μηχανικός Ε.Μ.Π.

**Συμβουλευτική Επιτροπή:** Γ.Π. Ανδρουτσόπουλος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.(επιβλέπων)

N. Παπαγιαννάκος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

E. Γρηγοροπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

**ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ**

Οι στόχοι της διατριβής είναι:

- Η πειραματική πιστοποίηση και θεωρητική ανάλυση της κινητικής της απορρόφησης υδροθείου από υδατικά διαλύματα  $Fe^{3+}$ .NTA σε αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος (εκλεκτική οξειδωση υδροθείου σε στοιχειακό θείο ως συνάρτηση του pH και της θερμοκρασίας).
- Η πειραματική πιστοποίηση και θεωρητική ανάλυση της κινητικής της αναγέννησης υδατικού διαλύματος  $Fe^{2+}$ .NTA με οξυγόνο ( $Fe^{2+}$ .NTA  $\rightarrow$   $Fe^{3+}$ .NTA) σε εργαστηριακό αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος ως συνάρτηση του pH και της θερμοκρασίας.
- Ο εκλεκτικός διαχωρισμός υδροθείου με υδατικά διαλύματα  $Fe^{3+}$ .NTA παρουσία άλλων αναγωγικών αερίων, όπως π.χ. μονοξείδιο του άνθρακα.

**ΣΗΜΕΡΙΝΟ ΕΠΙΠΕΔΟ ΓΝΩΣΕΩΝ ΔΙΕΘΝΩΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΘΕΜΑΤΟΣ ΚΑΙ Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΣΕ ΑΥΤΟ**

Η πλειοψηφία των αποτελεσμάτων ερευνών που αναφέρονται στην οξειδωση του  $H_2S$  με  $Fe^{3+}$ .NTA δεν αναφέρονται βιβλιογραφικά. Εξαιτίας της εξαιρετικής της σημασίας, η χημεία, με την οποία τα σύμπλοκα αλληλεπιδρούν, κατοχυρώνεται με διπλώματα ευρεσιτεχνίας.

Όσον αφορά τη χρήση του NTA στην οξειδωση του υδροθείου σε θείο, οι Neumann και Lynn μελέτησαν την απορρόφηση με χημική αντίδραση του  $H_2S$  σε ένα υδατικό διάλυμα του  $Fe^{3+}$ .NTA, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος. Ο αντιδραστήρας αυτός αποτελούσε μέρος μιας διάταξης συνεχούς ροής όπου εκτελούνταν πειράματα απορρόφησης υδροθείου σε μόνιμη κατάσταση. Τα αντιδρώντα, αέρια και υγρά, έρεαν ταυτόχρονα προς τα κάτω, κατά μήκος του κάθετα προσανατολισμένου αντιδραστήρα, σε  $T=60-65^{\circ}C$  και  $pH=3.5-4.5$ . Το κύριο συμπέρασμα που εξάγεται από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες είναι ότι η συνολική διεργασία μπορεί να χαρακτηριστεί ως «απορρόφηση με στιγμιαία χημική αντίδραση» [1].

Ο Demmink και οι συνεργάτες του, διαπίστωσαν ότι η αντίδραση του υδροθείου με το σύμπλοκο διάλυμα  $Fe^{3+}$ .NTA προχωρά με ένα πεπερασμένο ρυθμό και είναι πρώτης

τάξης, λαμβάνοντας υπόψην κάθε ένα από τα αντιδρώντα ξεχωριστά. Ο αντιδραστήρας ήταν μια στήλη με καθοδική ομορροή σε στατικούς αναμικτήρες, η οποία αποτελούσε το κύριο στοιχείο μιας πειραματικής διάταξης, που λειτουργούσε σαν σύστημα ημιδιαλείποντος έργου. Τα πειράματα απορρόφησης διεξήχθησαν σε  $T=13^{\circ}\text{C}$  και σε εύρος pH 6,7-8,2. Το αποτέλεσμα στο οποίο καταλήγουν οι παραπάνω ερευνητές είναι σε πλήρη αντίθεση με αυτά που αναφέρουν οι Neumann και Lynn και που επιβεβαιώνουν μια μορφή στιγμιαίας αντίδρασης. Εν τούτοις στις δυο προηγούμενες μελέτες οι συνθήκες λειτουργίας (pH, θερμοκρασία και ροή ρευστών) ήταν τελείως διαφορετικές [2].

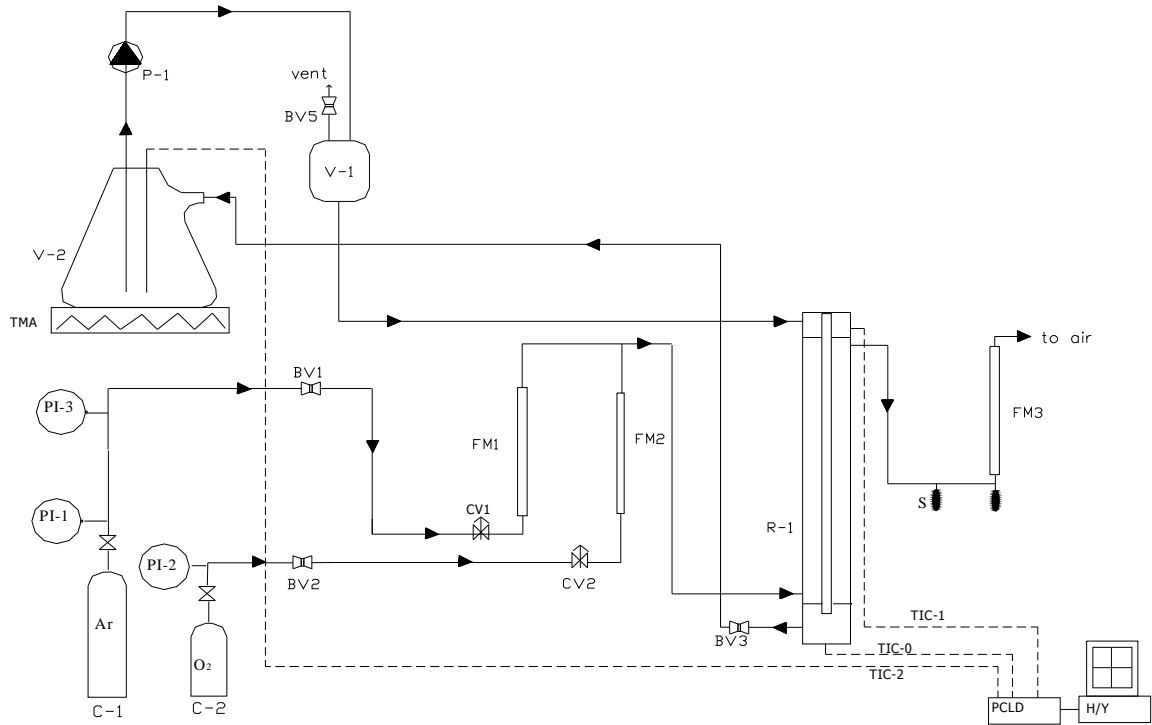
Για τη διεργασία της αναγέννησης οι Burkitt και Gilbert, οι οποίοι μελέτησαν την οξειδωση χηλικών αλάτων του δισθενούς σιδήρου με (EDTA) και Νίτριλο-τριοξικό οξύ (NTA) παρουσία ρυθμιστικού διαλύματος 4-μορφολινοπρωπανοθειϊκού οξέος (MOPS), παρατήρησαν ότι η ολική στοιχειομετρία στην αντίδραση αναγέννησης δεν ήταν 4, καθώς αναμενόταν, αλλά 3,3. Αυτή η παρατήρηση έδειχνε ότι περισσότερο οξυγόνο καταναλώθηκε από αυτό που χρειαζόταν στοιχειομετρικά και εξήχθη το συμπέρασμα ότι η περίσσεια του οξυγόνου που καταναλώθηκε, προκλήθηκε από την οξειδωση του Mops [3].

Μια παρόμοια παρατήρηση αναφέρεται από τους Wubs και Beenackers [4], οι οποίοι μελέτησαν την οξειδωση χηλικών αλάτων του σιδήρου με EDTA, HEDTA και τους Demmink και Beenackers [5], οι οποίοι χρησιμοποίησαν ως μέσο συμπλοκοποίησης το NTA, με απουσία επιπρόσθετων οργανικών ενώσεων. Επομένως ανεπιθύμητες αντιδράσεις οξειδωσης δεν παρουσιάζουν μόνο τα οργανικά ρυθμιστικά διαλύματα αλλά και τα χρησιμοποιούμενα χηλικά σύμπλοκα όπως το NTA και το EDTA. Το κοινό σημείο των παραπάνω εργασιών είναι ότι κανείς δεν έχει καταλήξει σε ολοκληρωμένη κινητική σχέση τόσο για την περίπτωση της οξειδωσης του υδροθείου όσο και για την αντίστοιχη πορεία, αυτήν της αναγέννησης του  $\text{Fe}^{2+}$ .NTA.

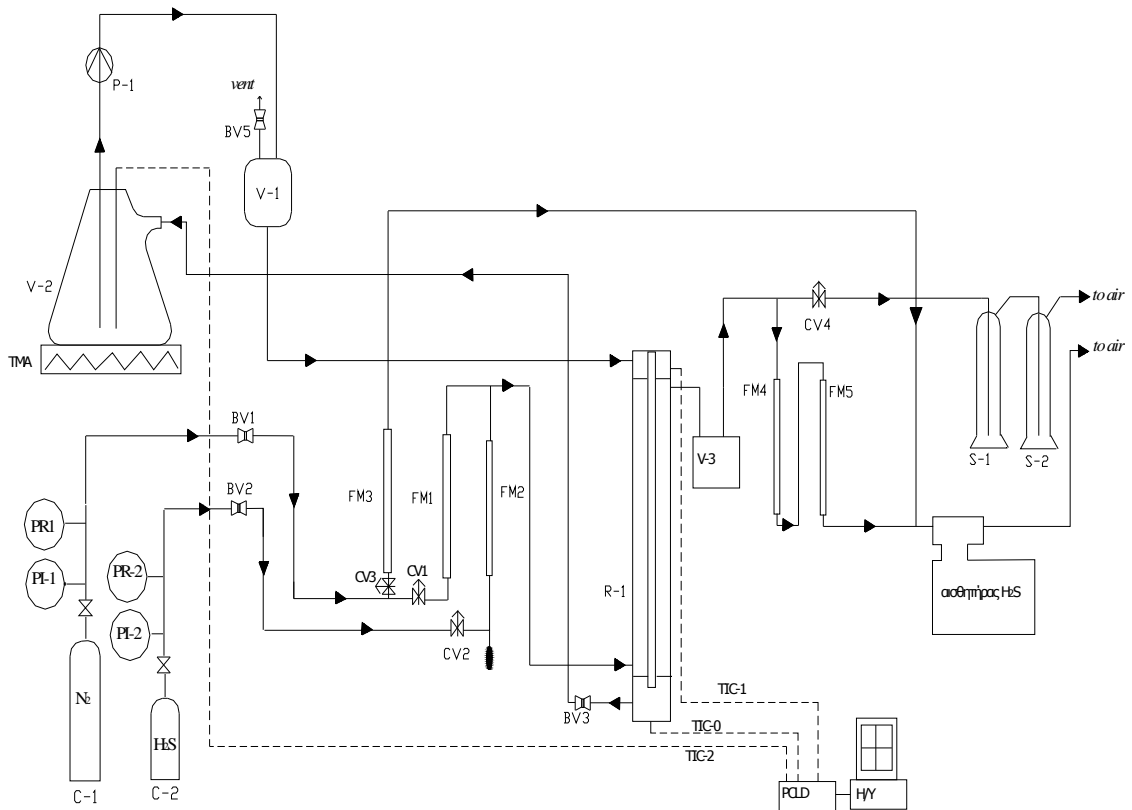
## ΠΡΟΟΔΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΟ ΕΤΟΣ

Ολοκληρώθηκαν οι πειραματικές μετρήσεις που αφορούν τη μελέτη της αναγέννησης υδατικού διαλύματος  $\text{Fe}^{2+}$ .NTA με αέριο μίγμα Οξυγόνου – Αργού (Σχ.1). Βελτιώθηκε η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων με το Πρότυπο της Διείσδυσης και υπολογίστηκαν οι παράμετροι Arrhenius ως συνάρτηση του pH. Εξήχθη η κινητική συσχέτιση της οξειδωσης του  $\text{Fe}^{2+}$  που εκφράζει το ρυθμό οξειδωσης συναρτήσει του pH και της θερμοκρασίας για το εύρος των περιοχών που μελετήθηκαν.

Πέρα από τις τεχνικές επεμβάσεις, σε πειραματικό επίπεδο έγιναν προκαταρκτικές δοκιμές οξειδωσης υδροθείου σε στοιχειακό θείο, με σκοπό τον έλεγχο της μονάδας και τον προσδιορισμό των συνθηκών για την πραγματοποίηση της διεργασίας. Στη συνέχεια διεξήχθησαν πειράματα αναγωγής του  $\text{Fe}^{3+}$ .NTA σε  $\text{Fe}^{2+}$ .NTA παρουσία αερίου μίγματος Αζώτου – Υδροθείου (1% σε υδρόθειο) σε διάφορες τιμές pH και σε θερμοκρασίες 30, 40, 50 και  $60^{\circ}\text{C}$  (Σχ.2). Τα αποτελέσματα επεξεργάζονται με το θεωρητικό Πρότυπο της Διείσδυσης ώστε όταν ολοκληρωθούν οι κύκλοι των πειραμάτων να εξαχθεί η κινητική εξίσωση απορρόφησης του υδροθείου από το χηλικό σύμπλοκο του τρισθενούς σιδήρου.



Σχήμα 1: Διάγραμμα Ροής Πειραματικής Εγκατάστασης οξείδωσης του  $Fe^{2+}$  σε  $Fe^{3+}$ .



Σχήμα 2: Διάγραμμα Ροής μονάδας διαχωρισμού υδροθειου από αέρια μίγματα.

Στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Ερευνητικού Προγράμματος Αεριοποίησης Στερεών Καυσίμων για την παραγωγή καθαρού αερίου σύνθεσης εμπλουτισμένου σε  $H_2$  ο υποψήφιος έλαβε μέρος στη λειτουργία της πιλοτικής μονάδας και απέκτησε εμπειρία στην παραγωγή αερίου σύνθεσης. Το ενδιαφέρον του υποψηφίου εντοπίζεται στην ανίχνευση υδροθείου στο αέριο προϊόν και το διαχωρισμό του, ή στην in-situ δέσμευσή του από την συν-τροφοδότηση  $CaO$  αναμεμειγμένου με την τροφοδοσία του λιγνίτη.

#### ΣΥΝΤΟΜΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΟΛΟΚΛΗΡΩΘΕΙ

Συνοπτικά κατά το προηγούμενο έτος πραγματοποιήθηκαν:

Αναβάθμιση της εγκατάστασης απορρόφησης και βαθμονόμηση αναλυτή υδροθείου.

Δοκιμές οξείδωσης του υδροθείου σε στοιχειακό θείο.

Ολοκλήρωση της διεργασίας αναγέννησης του  $Fe^{2+}.NTA$  σε  $Fe^{3+}.NTA$  σε μεγαλύτερη περιοχή pH.

#### BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Neumann, D. W., and Scott Lynn, S., "Oxidative Absorption of  $H_2S$  and  $O_2$  by Iron Chelate Solutions", AIChE Journal, **30**:1 (1984) 62-69.
- [2] J. F. Demmink, H. J. Wubs, A. A. C. M. Beenackers, "Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide by a Solution of Ferric Nitilotriacetic Acid Complex in a Cocurrent Down Flow Column Packed with SMV – 4 Static Mixers", Ind. Eng. Chem. Res. 1994, **33**, 2989–2995.
- [3] Burkitt, M.J., Guilbert, B.C., "The Autooxidation of Iron(II) in Aqueous Systems :the Effect of Iron Chelation by Physiological Non Physiological and Therapeutic Chelator on the Regeneration of Reactive Oxygen Species and the Inducement of Bimolecular Damage", Free Radial Res. Commun 1991, **14**, 107–123.
- [4] Wubs, H.J., Beenackers, A.A.C.M., "Kinetics of the Oxidation of Ferrous Chelates of EDTA and HEDTA in Aqueous Solutions" Ind. Eng. Chem. Res. 1993, **32**, 2580–2594.
- [5] Demnink, J.F., Beenackers, A.A.C.M., "Oxidation of Ferrous Nitilotriacetic Acid with Oxygen: A Model for Oxygen Mass Transfer Parallel to Reaction Kinetics", Ind. Eng. Chem. Res. 1997, **36**, 1989–2005.