



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας II: Ανάλυσης, Σχεδιασμού & Ανάπτυξης
Διεργασιών και Συστημάτων
Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών

Καταλυτική Μετατροπή Μεθανόλης σε DME σε Μίνι-Κλίμακας Εργαστηριακό Αντιδραστήρα

Διπλωματική Εργασία

Κωνσταντίνος Καλλίτσης

Επιβλέπων Καθηγητής:
Νικόλαος Παπαγιαννάκος

Αθήνα 2017

Στη γιαγιά μου

Πρόλογος

Θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Νικόλαο Παπαγιαννάκο για την ανάθεση του θέματος της διπλωματικής εργασίας, αλλά και για τη βοήθειά του σε κάθε πρόβλημα το οποίο προέκυψε κατά τη διάρκεια εκπόνησής της. Η συνεργασία μας με δίδαξε πολλά.

Ο Δρ. Χρυσοβαλάντης Τεμπλής μου προσέφερε κάθε δυνατή βοήθεια και υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας και τον ευχαριστώ θερμά.

Με τον συμφοιτητή μου Κωνσταντίνο Ρέβελα συνυπήρξαμε στο χώρο του εργαστηρίου και τον ευχαριστώ πολύ για τη συνεργασία μας.

Θα ήθελα, ακόμα, να ευχαριστήσω την Δρ. Αικατερίνη Ζέρβα, με την οποία συνυπήρξαμε στο χώρο του εργαστηρίου τις πρώτες εβδομάδες, καθώς και όλη την ομάδα του εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την ερευνητική ομάδα του Δρ. Φώτη Κατσαρού του ερευνητικού κέντρου “Δημόκριτος” για την παρασκευή των καταλυτών Al_2O_3 - ZrO_2 και για τις αναλύσεις που πραγματοποίησαν σε όλους τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ανιδιοτελή υποστήριξή της κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Στα αδέρφια μου, την Ειρήνη και τον Γιώργο, εύχομαι ό,τι καλύτερο.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος.....	i
Πίνακας Περιεχομένων	ii
Κατάλογος Εικόνων	iv
Κατάλογος Πινάκων.....	v
Κατάλογος Διαγραμμμάτων	vi
Περίληψη.....	viii
Abstract	x
A Εισαγωγή	1
B Θεωρητικό Μέρος.....	2
B.1 Παραγωγή Διμεθυλαιθέρα.....	2
B.1.1 Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες του Διμεθυλαιθέρα	2
B.1.2 Μέθοδοι Σύνθεσης.....	3
B.1.2.1 Μέθοδος Έμμεσης Σύνθεσης.....	4
B.1.2.2 Μέθοδος Άμεσης Σύνθεσης.....	4
B.1.2.3 Σύγκριση των Δύο Μεθόδων	6
B.1.3 Είδη Αντιδραστήρων που Χρησιμοποιούνται	7
B.1.3.1 Συμβατικοί Τύποι Αντιδραστήρων	7
B.1.3.2 Καινοτόμες Τεχνολογίες.....	8
B.1.4 Καταλύτες που Χρησιμοποιούνται στην Έμμεση Σύνθεση.....	11
B.1.5 Καταλύτες που Χρησιμοποιούνται στην Άμεση Σύνθεση.....	17
B.1.6 Μηχανισμός και Κινητική της Αντίδρασης Αφυδάτωσης της Μεθανόλης.....	17
B.2 Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας στο Εσωτερικό Πορώδους Σφαιρικού Καταλυτικού Σωματιδίου	20
B.2.1 Φαινόμενη Διαχυτότητα	20
B.2.2 Διαφορική Εξίσωση Περιγραφής της Διάχυσης και της Αντίδρασης	21
B.2.3 Επίλυση της Διαφορικής Εξίσωσης για Αντίδραση Πρώτης Τάξης.....	23
B.2.4 Παράγοντας Αποτελεσματικότητας.....	23
B.3 Σπειροειδής Αντιδραστήρας Σειριακών Σωματιδίων	24
B.4 Μαθηματικά Εργαλεία.....	25
B.4.1 Μέθοδος Newton για μη-Γραμμικά Συστήματα.....	25
B.4.2 Μέθοδος Runge-Kutta 4ης Τάξης για Επίλυση Διαφορικής Εξίσωσης 1ης Τάξης.....	26
B.4.3 Μέθοδος Αριστοποίησης Nelder-Mead (Simplex).....	27
Γ Πειραματικό Μέρος	30

Γ.1 Πειραματική Διάταξη.....	30
Γ.1.1 Περιγραφή της Μονάδας.....	30
Γ.1.2 Λειτουργία της Μονάδας	33
Γ.2 Καταλυτικές Κλίνες	36
Γ.3 Αναλύσεις σε Αέριο Χρωματογράφο.....	41
Γ.4 Πειραματική Διαδικασία	42
Γ.4.1 Ανάλυση Δειγμάτων-Βαθμονόμηση Χρωματογράφου.....	43
Γ.4.2 Δοκιμαστική Λειτουργία.....	45
Γ.4.3 Πειράματα με Τροφοδοσία Διάλυμα Μεθανόλης σε Κανονικό-Εξάνιο	48
Γ.4.4 Πειράματα με Τροφοδοσία Καθαρή Μεθανόλη	48
Δ Αποτελέσματα.....	51
Ε Επεξεργασία Αποτελεσμάτων.....	56
Ε.1 Ισορροπία Φάσεων στα Κρίσιμα Σημεία της Μονάδας.....	56
Ε.2 Θερμοδυναμική Σταθερά Ισορροπίας της Αντίδρασης.....	57
Ε.3 Μαθηματικό Μοντέλο	59
Ε.3.1 Κινητική Έκφραση Ρυθμού Αντίδρασης	59
Ε.3.2 Ισοζύγιο Μάζας στον Εργαστηριακό Αντιδραστήρα.....	59
Ε.4 Προσδιορισμός της Εγγενούς Κινητικής στον Εμπορικό Καταλύτη γ - Al_2O_3	61
Ε.4.1 Έλεγχος της Απλοποιημένης Κινητικής Εξίσωσης.....	62
Ε.4.2 Προσαρμογή Κινητικών Εξισώσεων με Ανάσχεση Μεθανόλης	63
Ε.5 Μελέτη Εσωτερικών Φαινομένων Μεταφοράς Μάζας στον Εμπορικό Καταλύτη γ - Al_2O_3	65
Ε.6 Επίδραση της Συγκέντρωσης Zr στη Δραστικότητα των Καταλυτών Al_2O_3 - ZrO_2	68
ΣΤ Συμπεράσματα.....	70
Ζ Προτάσεις	71
Η Ονοματολογία.....	72
Θ Βιβλιογραφία	74
Ι Παράρτημα.....	77
Ι.1 Αναλύσεις Καταλυτών από το Ερευνητικό Κέντρο “Δημόκριτος”	77
Ι.2 Τυπικά Χρωματογραφήματα.....	84
Ι.3 Βαθμονομήσεις	94
Ι.4 Μέσες Τιμές Λειτουργικών Συνθηκών Πρώτου και Δεύτερου Κύκλου Πειραμάτων... ..	97
Ι.5 Πρωτογενή Αποτελέσματα Αναλύσεων σε Χρωματογράφο και Πυκνόμετρο	98
Ι.6 Προσομοιώσεις στο Aspen Plus.....	105
Ι.6.1 Συνθήκες Μίγματος στον Αντιδραστήρα.....	105
Ι.6.2 Σύστημα Διαχωριστή Αερίου-Υγρού και Δοχείου Συλλογής Υγρού	105

I.6.3 Θερμοδυναμική Σταθερά Ισορροπίας.....	107
I.7 Κώδικες.....	107
I.7.1 Κώδικας Αριστοποίησης για την Εύρεση Κινητικών Παραμέτρων	107
I.7.2 Κώδικας Πρόβλεψης Παράγοντα Αποτελεσματικότητας.....	115

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Μέθοδοι σύνθεσης DME [1].....	4
Εικόνα 2. Τυπική μονάδα σύνθεσης DME από μεθανόλη [1]	4
Εικόνα 3. Τυπική μονάδα σύνθεσης DME από αέριο σύνθεσης [1].....	6
Εικόνα 4. Διάγραμμα μονάδας παραγωγής DME σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης [1].....	7
Εικόνα 5. Αντιδραστήρας διπλού τύπου για τις αντιδράσεις παραγωγής DME και αφυδρογόνωσης κυκλοεξανίου [1], [6].....	9
Εικόνα 6. Απλοποιημένο διάγραμμα μονάδας παραγωγής DME με καταλυτική απόσταξη [1]9	
Εικόνα 7. Διάγραμμα αντιδραστήρα διπλού τύπου με μεμβράνη [2], [8].....	11
Εικόνα 8. Διάγραμμα βιομηχανικής μονάδας παραγωγής DME από μεθανόλη με καταλύτη γ - Al_2O_3 [2].....	12
Εικόνα 9. Εφαρμογή ισοζυγίου μάζας σε σφαιρικό καταλυτικό σωματίδιο [20]	22
Εικόνα 10. Μορφή σπειροειδούς αντιδραστήρα [23].....	24
Εικόνα 11. Διάγραμμα ροής της μεθόδου Simplex.....	29
Εικόνα 12. Διάγραμμα ροής "Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας Μίνι-κλίμακας"	31
Εικόνα 13. Η κλίνη 4 και ένα κέρμα του 1 € για σύγκριση μεγέθους.....	37
Εικόνα 14. Σχηματική αποτύπωση της διαδικασίας ανάλυσης υγρών δειγμάτων εξόδου στα πειράματα με τροφοδοσία διάλυμα μεθανόλης σε κ-εξάνιο	46
Εικόνα 15. Σχηματική αποτύπωση της διαδικασίας ανάλυσης υγρών δειγμάτων εξόδου στα πειράματα με τροφοδοσία καθαρή μεθανόλη.....	50
Εικόνα 16. Διάγραμμα ροής που χρησιμοποιήθηκε για τη προσομοίωση του συστήματος του διαχωριστή και του δοχείου συλλογής της μονάδας	57
Εικόνα 17. Μορφολογία εργαστηριακού καταλύτη m- Al_2O_3 (εικόνα από SEM).....	82
Εικόνα 18. Μορφολογία εργαστηριακού καταλύτη Al_2O_3 - ZrO_2 , Zr:5% wt (εικόνα από SEM)	82
Εικόνα 19. Μορφολογία εργαστηριακού καταλύτη Al_2O_3 - ZrO_2 , Zr:10% wt (εικόνα από SEM)	83
Εικόνα 20. Μορφολογία εμπορικού καταλύτη Al_2O_3 (εικόνα από SEM).....	83
Εικόνα 21. Διάγραμμα ροής του συστήματος που προσομοιώθηκε για τη διερεύνηση των συνθηκών του μίγματος στον αντιδραστήρα.....	105
Εικόνα 22. Διάγραμμα ροής που χρησιμοποιήθηκε για τη προσομοίωση του συστήματος διαχωριστή και δοχείου συλλογής.....	105
Εικόνα 23. Διάγραμμα ροής του συστήματος που προσομοιώθηκε για τον υπολογισμό της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας.....	107
Εικόνα 24. Διαμέριση καταλυτικού σωματιδίου και σφαιρικοί φλοιοί.....	115

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Ιδιότητες του DME [1], [4].....	2
Πίνακας 2. Τυπικές συνθήκες λειτουργίας και χαρακτηριστικά καταλύτη για τη διαδικασία αφυδάτωσης της μεθανόλης με καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε βιομηχανική κλίμακα [2], [8].....	12
Πίνακας 3. Αποτελέσματα των πειραμάτων των Pedram et al. (230°C, 19 bar, 4 h) [13].....	14
Πίνακας 4. Καταλύτες και συνθήκες που έχουν μελετηθεί για την παραγωγή DME από μεθανόλη.....	16
Πίνακας 5. Φυσιολογική θέση κάθε βάνας της μονάδας.....	34
Πίνακας 6. Καταλύτες που μελετήθηκαν.....	36
Πίνακας 7. Βασικά χαρακτηριστικά καταλυτών.....	37
Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά και διαμόρφωση καταλυτικών κλινών.....	38
Πίνακας 9. Κύκλοι πειραμάτων με τροφοδοσία καθαρή μεθανόλη.....	49
Πίνακας 10. Αποτελέσματα τρίτου κύκλου πειραμάτων (εμπορική $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 0,315-0,5 mm, m=0,340 g).....	53
Πίνακας 11. Αποτελέσματα τέταρτου κύκλου πειραμάτων (m- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, Zr: 10 wt%, 0,315-0,5 mm, m=0,255 g).....	53
Πίνακας 12. Αποτελέσματα πέμπτου κύκλου πειραμάτων (σφαιρικά σωματίδια εμπορικής $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1,8 mm, m=0,446 g).....	54
Πίνακας 13. Αποτελέσματα έκτου κύκλου πειραμάτων (εμπορική $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 0,315-0,5 mm, m=0,340 g).....	54
Πίνακας 14. Αποτελέσματα έβδομου κύκλου πειραμάτων (m- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, Zr:5 wt%, 0,315-0,5 mm, m=0,249 g).....	55
Πίνακας 15. Αποτελέσματα όγδοου κύκλου πειραμάτων (m- Al_2O_3 , 0,315-0,5 mm, m=0,250 g).....	55
Πίνακας 16. Δευτερογενή αποτελέσματα τρίτου και έκτου πειραματικού κύκλου.....	62
Πίνακας 17. Υπολογισμός κινητικής σταθεράς με βάση την απλοποιημένη κινητική εξίσωση.....	62
Πίνακας 18. Αποτελέσματα αριστοποίησης (πρώτο μοντέλο με ανάλυση μεθανόλης, εξ. (E.3)).....	63
Πίνακας 19. Αποτελέσματα αριστοποίησης (δεύτερο μοντέλο με ανάλυση μεθανόλης, εξ. (E.4)).....	64
Πίνακας 20. Δευτερογενή αποτελέσματα πέμπτου πειραματικού κύκλου.....	66
Πίνακας 21. Υπολογισμός μέσου παράγοντα αποτελεσματικότητας.....	66
Πίνακας 22. Δευτερογενή αποτελέσματα τέταρτου, έβδομου και όγδοου πειραματικού κύκλου.....	68
Πίνακας 23. Πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη πρώτη βαθμονόμηση του χρωματογράφου (12/10/2016-14/10/2016 και 31/10/2016).....	94
Πίνακας 24. Πρώτη βαθμονόμηση του χρωματογράφου (12/10/2016-14/10/2016 και 31/10/2016).....	94
Πίνακας 25. Πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δεύτερη (14/3/2017) και τη τρίτη (8-9/5/2017) βαθμονόμηση του χρωματογράφου.....	95
Πίνακας 26. Δεύτερη (14/3/2017) και τρίτη (8-9/5/2017) βαθμονόμηση του χρωματογράφου.....	95
Πίνακας 27. Βαθμονόμηση πυκνόμετρου (10/3/2017).....	96
Πίνακας 28. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών πρώτου κύκλου πειραμάτων.....	97
Πίνακας 29. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών δεύτερου κύκλου πειραμάτων.....	97

Πίνακας 30. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου δεύτερου κύκλου πειραμάτων.....	98
Πίνακας 31. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου τρίτου κύκλου πειραμάτων.....	100
Πίνακας 32. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου τέταρτου κύκλου πειραμάτων.....	101
Πίνακας 33. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου πέμπτου κύκλου πειραμάτων.....	101
Πίνακας 34. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου έκτου κύκλου πειραμάτων.....	102
Πίνακας 35. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου έβδομου κύκλου πειραμάτων.....	103
Πίνακας 36. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου όγδοου κύκλου πειραμάτων.....	103
Πίνακας 37. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων πυκνόμετρου τρίτου κύκλου πειραμάτων.....	104
Πίνακας 38. Αποτελέσματα προσομοίωσης συνθηκών μίγματος στον αντιδραστήρα (200°C, 30 bar).....	105
Πίνακας 39. Αποτελέσματα προσομοίωσης συστήματος διαχωριστή και δοχείου συλλογής (20°C, 30 bar & 20°C, 1 bar).....	106
Πίνακας 40. Αποτελέσματα υπολογισμού θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας.....	107

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Κατηγοριοποίηση των δημοσιευμένων ερευνών με θέμα το DME (περίοδος 1996-2013) [1].....	1
Διάγραμμα 2. Μετατροπή και ρυθμός κατανάλωσης μεθανόλης συναρτήσει θερμοκρασίας (1 bar, 16,7% κατά όγκο μεθανόλη, 14.400 cm ³ h ⁻¹ /g _{cat}) [3].....	16
Διάγραμμα 3. Επίδραση του μέτρου Thiele στην κατανομή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος A στο σφαιρικό καταλυτικό σωματίδιο [20].....	23
Διάγραμμα 4. Αρχικό θερμοπρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στον χρωματογράφο.....	43
Διάγραμμα 5. Τριγωνικό διάγραμμα του μίγματος μεθανόλη/νερό/κ-εξάνιο στους 298,15 K [28].....	45
Διάγραμμα 6. Τελικό θερμοπρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στον χρωματογράφο.....	47
Διάγραμμα 7. Θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης αφυδάτωσης μεθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	58
Διάγραμμα 8. Προσαρμογή πρώτου μοντέλου με ανάσχεση μεθανόλης, εξ. (E.3).....	63
Διάγραμμα 9. Προσαρμογή δεύτερου μοντέλου με ανάσχεση μεθανόλης, εξ. (E.4).....	64
Διάγραμμα 10. Καμπύλη δραστηκότητας της κλίνης 4 κατά τον έκτο πειραματικό κύκλο	65
Διάγραμμα 11. Προσδιορισμός κινητικής σταθεράς k ₁ από τα πειράματα του πέμπτου κύκλου (πρώτο μοντέλο με ανάσχεση μεθανόλης, εξ. (E.3)).....	66
Διάγραμμα 12. Προσδιορισμός κινητικής σταθεράς k ₁ από τα πειράματα του πέμπτου κύκλου (δεύτερο μοντέλο με ανάσχεση μεθανόλης, εξ. (E.4)).....	67
Διάγραμμα 13. Καμπύλη δραστηκότητας της κλίνης 3 κατά τον πέμπτο πειραματικό κύκλο	68
Διάγραμμα 14. Μέσος ρυθμός αντίδρασης ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη στους πειραματικούς κύκλους 4, 7 και 8.....	69

Διάγραμμα 15. Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης/εκρόφησης εργαστηριακών καταλυτών	78
Διάγραμμα 16. Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης/εκρόφησης του εμπορικού καταλύτη Al_2O_3 ..	78
Διάγραμμα 17. Κατανομές μεγέθους πόρων εργαστηριακών καταλυτών	79
Διάγραμμα 18. Κατανομή μεγέθους πόρων εμπορικού καταλύτη Al_2O_3	79
Διάγραμμα 19. Περίθλαση ακτίνων X εργαστηριακών καταλυτών (μικρές γωνίες)	80
Διάγραμμα 20. Περίθλαση ακτίνων X εμπορικού καταλύτη Al_2O_3 (μικρές γωνίες)	80
Διάγραμμα 21. Περίθλαση ακτίνων X εργαστηριακών καταλυτών (μεγάλες γωνίες).....	81
Διάγραμμα 22. Περίθλαση ακτίνων X εμπορικού καταλύτη Al_2O_3 (μεγάλες γωνίες).....	81
Διάγραμμα 23. Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος μεθανόλης/κ-εξανίου με εσωτερικό πρότυπο διάλυμα κ-επτανίου/κ-εξανίου (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 5/10/2016).....	84
Διάγραμμα 24. Χρωματογράφημα υδατικής φάσης που προέκυψε από εκχύλιση με νερό πρότυπου διαλύματος μεθανόλης/κ-εξανίου με εσωτερικό πρότυπο υδατικό διάλυμα κυκλοεξανόλης (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 10/10/2016)	85
Διάγραμμα 25. Χρωματογράφημα οργανικής φάσης που προέκυψε από εκχύλιση με νερό πρότυπου διαλύματος μεθανόλης/κ-εξανίου (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 11/10/2016)	86
Διάγραμμα 26. Χρωματογράφημα οργανικής φάσης που προέκυψε από εκχύλιση με νερό οργανικού δείγματος εξόδου από την μονάδα (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 26/10/2016).....	87
Διάγραμμα 27. Χρωματογράφημα υδατικής φάσης που προέκυψε από εκχύλιση με νερό οργανικού δείγματος εξόδου από την μονάδα με εσωτερικό πρότυπο υδατικό διάλυμα κυκλοεξανόλης (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 26/10/2016)	88
Διάγραμμα 28. Χρωματογράφημα αέριου δείγματος εξόδου της μονάδας (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 25/10/2016).....	89
Διάγραμμα 29. Χρωματογράφημα δείγματος ατμών πάνω από το υγρό δείγμα εξόδου της μονάδας (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 25/10/2016)	90
Διάγραμμα 30. Χρωματογράφημα υδατικής φάσης, σε μεγέθυνση, που προέκυψε από εκχύλιση με νερό οργανικού δείγματος εξόδου από την μονάδα (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 31/10/2016)	91
Διάγραμμα 31. Χρωματογράφημα υδατικής φάσης, σε μεγέθυνση, που προέκυψε από εκχύλιση με νερό οργανικού δείγματος εξόδου από την μονάδα (δεύτερο θερμοπρόγραμμα, 31/10/2016)	92
Διάγραμμα 32. Χρωματογράφημα αραιωμένου υδατικού μίγματος εξόδου από τη μονάδα με εσωτερικό πρότυπο υδατικό διάλυμα κυκλοεξανόλης (δεύτερο θερμοπρόγραμμα, 29/3/2017)	93
Διάγραμμα 33. Πρώτη καμπύλη βαθμονόμησης χρωματογράφου. Οργανικά διαλύματα (κόκκινο), υδατικά διαλύματα (μπλε), έλεγχος βαθμονόμησης μετά την αλλαγή του θερμοπρογράμματος (κίτρινο).....	95
Διάγραμμα 34. Δεύτερη (μπλε) και τρίτη (κόκκινο) καμπύλη βαθμονόμησης χρωματογράφου	96
Διάγραμμα 35. Καμπύλη βαθμονόμησης πυκνόμετρου.....	96
Διάγραμμα 36. Καμπύλη βαθμονόμησης λειτουργίας PRIME της αντλίας με κ-εξάνιο	97
Διάγραμμα 37. Σφάλμα της εκτίμησης του αλγορίθμου συναρτήσει της πραγματικής τιμής του παράγοντα αποτελεσματικότητας για μονόδρομη αντίδραση δεύτερης τάξης.....	117

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της καταλυτικής αφυδάτωσης μεθανόλης για την παραγωγή DME. Το DME αποτελεί ένα εναλλακτικό, μη πετρελαϊκής προέλευσης καύσιμο, με παρόμοιες ιδιότητες με το υγραέριο, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του ντίζελ.

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η κινητική μελέτη της αντίδρασης αφυδάτωσης της μεθανόλης σε καταλύτες με βάση αλούμινα και η σύγκριση της δραστηρότητάς τους. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε μίνικλίμακας, σπειροειδή, εργαστηριακό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Στους πρώτους κύκλους πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία διάλυμα μεθανόλης σε κανονικό-εξάνιο, συγκέντρωσης 3% κατά βάρος. Όμως, η μεθοδολογία αυτή εγκαταλείφτηκε, λόγω ασταθειών που παρατηρήθηκαν στο μίγμα εξόδου. Αντίθετα, αξιόπιστα πειραματικά δεδομένα προέκυψαν από πειράματα στα οποία ως τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε καθαρή μεθανόλη. Ως αέριος φορέας της υγρής τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε H_2 . Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πίεση 30 atm, σε θερμοκρασιακό εύρος 220-325°C και σε ροές υγρής και αέριας τροφοδοσίας 3-9 g/h και 0,5-2 NL/h, αντίστοιχα. Οι καταλύτες που εξετάστηκαν ήταν μία εμπορική Al_2O_3 σε μεγέθη 0,315-0,5 mm και 1,8 mm και τρεις εργαστηριακά παρασκευασμένοι καταλύτες $Al_2O_3-ZrO_2$, με συγκέντρωση Zr 0, 5 και 10% κατά βάρος, σε μέγεθος 0,315-0,5 mm.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο εμπορικός καταλύτης Al_2O_3 παρουσιάζει σημαντική καταλυτική δραστηρότητα στο θερμοκρασιακό εύρος 275-320°C. Κατά την επεξεργασία θεωρήθηκαν τρία κινητικά μοντέλα αμφίδρομης αντίδρασης, δεύτερης τάξης ως προς μεθανόλη και πρώτης τάξης ως προς DME και νερό. Το πρώτο, το οποίο δεν περιείχε όρους ανάσχεσης, δεν έδειξε καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Τα άλλα δύο περιείχαν στον παρανομαστή όρο ανάσχεσης μεθανόλης, υψωμένο στην πρώτη και στο τετράγωνο. Και τα δύο μοντέλα με ανάσχεση παρουσίασαν ικανοποιητική προσαρμογή, ενώ, η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης προέκυψε 94,02 kJ/mol και 93,13 kJ/mol, αντίστοιχα. Οι κινητικές παράμετροι των δύο μοντέλων προσδιορίστηκαν με εφαρμογή της μεθόδου αριστοποίησης Nelder-Mead.

Με αξιοποίηση των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν με τον εμπορικό καταλύτη Al_2O_3 μεγέθους 1,8 mm, πραγματοποιήθηκε μελέτη των εσωτερικών φαινομένων διάχυσης. Οι παράγοντες αποτελεσματικότητας προσδιορίστηκαν πολύ κοντά στη μονάδα, γεγονός που υποδηλώνει απουσία διαχυτικών περιορισμών.

Όσον αφορά τους εργαστηριακούς καταλύτες, διαπιστώθηκε ότι και οι τρεις παρουσίασαν πολύ μικρότερη δραστηρότητα από τον εμπορικό, με τον καταλύτη $Al_2O_3-ZrO_2$ με συγκέντρωση Zr 10% να παρουσιάζει την μεγαλύτερη δραστηρότητα, σε σχέση με τους άλλους δύο.

Λέξεις κλειδιά: διμεθυλαιθέρας, αφυδάτωση μεθανόλης, αλούμινα, ζirkονία, εσωτερικά φαινόμενα διάχυσης

Abstract

The subject of this diploma thesis is the study of catalytic dehydration of methanol for the production of DME. DME is an alternative, non-petroleum derived fuel with similar properties to LPG, which can be used as a substitute for diesel.

The aim of the diploma thesis is the kinetic study of the dehydration reaction of methanol over alumina based catalysts and the comparison of their activity. For this reason experiments were performed on a mini-scale, spiral, fixed bed laboratory reactor. In the first experiments a solution of methanol in normal-hexane, 3% by weight, was used as feed. However, this methodology was abandoned due to instability observed in the output mixture. Instead, reliable experimental data resulted from experiments in which pure methanol was used as feed. H_2 was used as the carrier gas of the liquid feed. The experiments were carried out at pressure of 30 atm, in temperature range of 220-325°C and in liquid and gaseous feed flow rates of 3-9 g/h and 0,5-2 NL/h, respectively. The catalysts tested were a commercial Al_2O_3 , in sizes of 0,315-0,5 mm and 1,8 mm and three laboratory-prepared Al_2O_3 - ZrO_2 catalysts with a Zr concentration of 0, 5 and 10% by weight, in size of 0,315-0,5 mm.

The results showed that the commercial catalyst Al_2O_3 was significantly active in the temperature range 275-320°C. Three, two-way reaction, kinetic models, of second-order with respect to methanol and first-order respect to DME and water, were considered. The first model, which did not contain inhibition terms, did not show a good fitting to the experimental data. The other two contained in the denominator a methanol inhibition term, raised to the power of one and to the power of two. Both models with inhibition terms showed satisfactory fitting to the experimental results, while, the estimated apparent activation energy was 94,02 kJ/mol and 93,13 kJ/mol, respectively. The kinetic parameters of the two models were estimated applying the optimization method Nelder-Mead.

Using the experimental data obtained with the 1,8 mm commercial Al_2O_3 catalyst, a study of internal diffusion effects was carried out. Effectiveness factors were determined very close to the unit, suggesting no diffusional restrictions.

Concerning the laboratory catalysts, it was found that all three catalysts showed much lower activity than the commercial Al_2O_3 catalyst. The Al_2O_3 - ZrO_2 catalyst having a Zr concentration of 10% showed the highest activity, compared to the other two.

Key words: dimethyl ether, DME, methanol dehydration, alumina, zirconia, internal diffusion effects

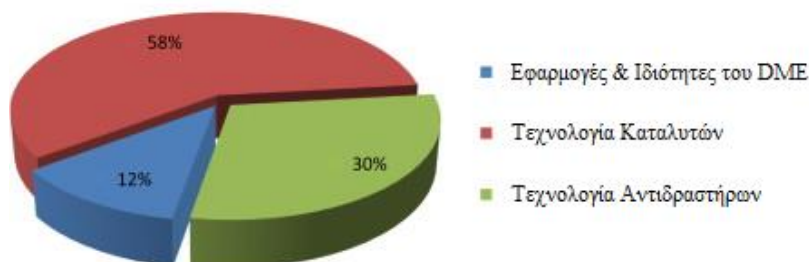
A Εισαγωγή

Η υπέρμετρη χρήση καυσίμων πετρελαϊκής βάσης για μεταφορικούς σκοπούς είναι ένας από τους βασικούς λόγους της ταχείας εξάντλησης του πετρελαίου [1]. Οι υδρογονάνθρακες παρέχουν σήμερα περισσότερο από το 80% της απαιτούμενης ενέργειας στον οικιακό και βιομηχανικό τομέα [2]. Οι εκπομπές από την καύση υδρογονανθράκων έχουν συνδεθεί με σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως παγκόσμια υπερθέρμανση, κλιματική αλλαγή και μείωση της βιοποικιλότητας [1], [2]. Τα ζητήματα αυτά έχουν καταστήσει αναγκαία την ανάπτυξη καθαρών, μη πετρελαϊκών καυσίμων.

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση του διμεθυλαιθέρα (DME) ως δυνητικά υποκατάστατου του ντίζελ, που χρησιμοποιείται σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση, έχει προσελκύσει την προσοχή [1]. Επιπλέον, το DME, επειδή έχει παρόμοιες ιδιότητες με το προπάνιο και το βουτάνιο και καίγεται με ορατή μπλε φλόγα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως το υγραέριο (LPG) για τη θέρμανση και το μαγείρεμα στον οικιακό τομέα [1] αλλά και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε αεροστροβίλους [3].

Το DME μπορεί να παραχθεί από μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών, συμπεριλαμβανομένου του φυσικού αερίου, του πετρελαίου και της βιομάζας. Η σύνθεσή του μπορεί να γίνει είτε σε ένα στάδιο με χρήση μίγματος μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου είτε με τροφοδοσία μεθανόλης. [1]

Πρόσφατα, έχουν πραγματοποιηθεί εκτεταμένες έρευνες με στόχο την βελτίωση των μεθόδων σύνθεσης του DME. Οι δημοσιεύσεις, των οποίων ο αριθμός έχει βαθμιαία αυξηθεί, επικεντρώνονται κατά κύριο λόγο στο πεδίο των καταλυτών που χρησιμοποιούνται και στην συνέχεια, στο πεδίο της τεχνολογίας αντιδραστήρων, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1: [1]



Διάγραμμα 1. Κατηγοριοποίηση των δημοσιευμένων ερευνών με θέμα το DME (περίοδος 1996-2013) [1]

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της καταλυτικής αφυδάτωσης της μεθανόλης προς DME σε εμπορικό καταλύτη αλούμινας και εργαστηριακά παρασκευασμένη αλούμινα-ζirkονία με συλλογή πειραματικών δεδομένων και προσδιορισμό κατάλληλων κινητικών προτύπων.

B Θεωρητικό Μέρος

B.1 Παραγωγή Διμεθυλαιθέρα

B.1.1 Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες του Διμεθυλαιθέρα

Ο διμεθυλαιθέρας (DME) είναι ο απλούστερος αιθέρας, μία πτητική ουσία, η οποία βρίσκεται στην υγρή φάση υπό πίεση πάνω από 0,5-0,6 MPa. Επομένως, είναι εύκολος ο χειρισμός και η αποθήκευσή του ως υγρό. [1], [4]

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά καύσης του DME.

Πίνακας 1. Ιδιότητες του DME [1], [4]

Χημικός τύπος	CH ₃ OCH ₃
Μοριακό βάρος	46,07 g/mol
Εμφάνιση	Άχρωμο αέριο
Οσμή	Τυπική
Σημείο βρασμού	247,9 K
Διαλυτότητα στο νερό (στους 20° C)	71 g/L
Πυκνότητα υγρής φάσης (στους 20°C)	0,67 g/cm ³
Τάση ατμών (στους 20°C)	6,1 atm
Ειδικό βάρος (σε σχέση με τον αέρα)	1,59
Ενθαλπία Εξάτμισης	467 kJ/kg
Σημείο ανάφλεξης	623 K
Όριο έκρηξης	3,4-17 % κατά όγκο
Αριθμός Κετανίου (εκτιμώμενη τιμή)	55-60
Καθαρή θερμογόνος δύναμη	59,44 MJ/Nm ³
	28,90 MJ/kg

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα του DME, για τα οποία θεωρείται ένα καθαρό καύσιμο:

1. Σε αντίθεση με τους άλλους αιθέρες, ο χειρισμός και η αποθήκευσή του μπορεί να γίνει με ασφάλεια, καθώς δεν σχηματίζει εκρηκτικά υπεροξειδία [1] και δεν προκαλεί διάβρωση στα μέταλλα [4].
2. Επειδή το DME έχει μόνο δεσμούς C-H και C-O και όχι δεσμούς C-C και δεδομένου ότι περιέχει περίπου 35% οξυγόνο, τα προϊόντα καύσης του, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες, είναι λιγότερα από εκείνα του φυσικού αερίου. [1]
3. Λόγω του υψηλού αριθμού κετανίου που έχει, το DME θεωρείται ότι είναι μια εξαιρετική εναλλακτική λύση για καύσιμο στο υπάρχον σύστημα μεταφορών, χωρίς εκπομπές σωματιδίων και τοξικών αερίων όπως NO_x. [1]
4. Η θερμογόνος δύναμη του DME είναι 1,37 φορές μεγαλύτερη από της μεθανόλης. Παρότι έχει περίπου το 65% της θερμογόνου δύναμης του προπανίου, μια

δεξαμενή DME μπορεί να αποθηκεύσει το 85% της ενέργειας μιας δεξαμενής προπανίου, ίδιου μεγέθους, επειδή, η πυκνότητα του υγρού DME είναι 1,37 φορές μεγαλύτερη από αυτή του προπανίου. [4]

5. Έχει παρόμοια τάση ατμών με εκείνη του LPG, και ως εκ τούτου μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις υπάρχουσες υποδομές. [1]
6. Η τοξικότητά του είναι πολύ χαμηλή, παρόμοια με του LPG και πολύ μικρότερη από της μεθανόλης. [4]

Λόγω της σημαντικής μελλοντικής προοπτικής που έχει, το DME θεωρείται μια εναλλακτική πηγή ενέργειας. [1]

Επιπλέον, το DME χρησιμοποιείται ευρέως ως φιλικό προς το περιβάλλον αεροζόλ και πράσινο ψυκτικό δεδομένου ότι έχει μηδενικό δυναμικό μείωσης του όζοντος (επειδή διασπάται στην τροπόσφαιρα σε λίγες ώρες [4]) και χαμηλό δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη σε σύγκριση με τους παραδοσιακούς χλωροφθοράνθρακες (CFCs, Freon) και το R-134a (HFC-134a). Επιπλέον, το DME μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παρασιτοκτόνο, στιλβωτικός και αντιδιαβρωτικός παράγοντας. Μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως ένα ελκυστικό υλικό για την παραγωγή αλκυλο-αρωματικών, μια κατάλληλη πηγή υδρογόνου για να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου, καθώς και ένα ενδιάμεσο-κλειδί για την παραγωγή θεικού διμεθυλεστέρα, οξικού μεθυλεστέρα, ελαφρών ολεφινών και πολλών άλλων σημαντικών χημικών. [1]

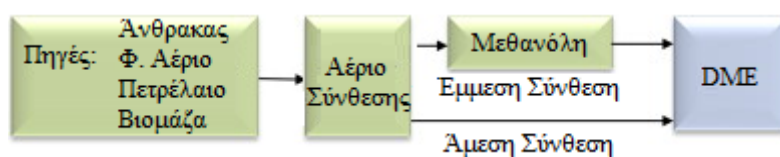
Το DME μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία πρώτων υλών, συμπεριλαμβανομένου του φυσικού αερίου, του αργού πετρελαίου, του υπολειμματικού πετρελαίου (residual oil), του άνθρακα και των αποβλήτων. Μεταξύ των πρώτων υλών που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, το φυσικό αέριο φαίνεται να είναι το πλέον ελπιδοφόρο, λόγω της ευρείας διαθεσιμότητάς του και του γεγονότος ότι η παραγωγή DME από το φυσικό αέριο θα έχει ως αποτέλεσμα το κόστος παραγωγής του να είναι ανεξάρτητο από τις διακυμάνσεις της τιμής του πετρελαίου. [1]

B.1.2 Μέθοδοι Σύνθεσης

Το DME μπορεί να παραχθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους. Στον πρώτο, ο οποίος ονομάζεται έμμεση οδός (indirect route), το DME παράγεται με αφυδάτωση της μεθανόλης η οποία έχει παραχθεί σε προηγούμενο στάδιο. Ο δεύτερος τρόπος, ο οποίος είναι αναμφισβήτητα πιο αποτελεσματικός, είναι γνωστός ως άμεση οδός (direct route). Στην άμεση οδό το DME παράγεται σε ένα στάδιο από αέριο σύνθεσης με την χρήση διλειτουργικών καταλυτών. [1]

Ένα από τα κύρια στάδια της σύνθεσης του DME είναι η παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), το οποίο αποτελεί ένα μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα που έχει παραχθεί βιομηχανικά από υδρογονανθρακικά καύσιμα (τυπικά από φυσικό αέριο) είτε με αναμόρφωση με ατμό (steam reforming) είτε με αεριοποίηση (gasification). [1]

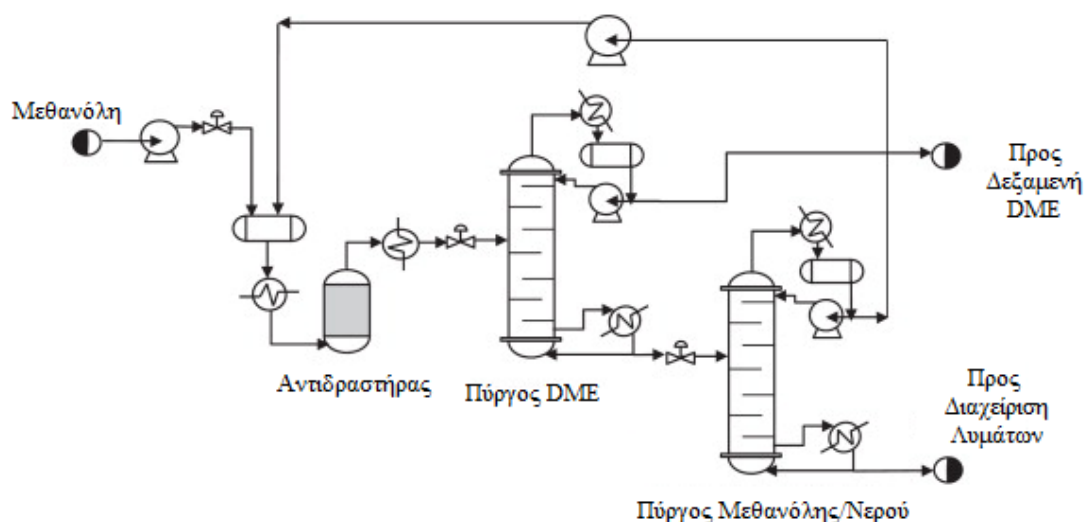
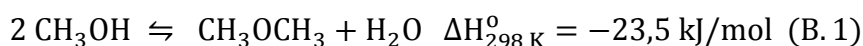
Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται συνοπτικά τα στάδια παραγωγής DME:



Εικόνα 1. Μέθοδοι σύνθεσης DME [1]

B.1.2.1 Μέθοδος Έμμεσης Σύνθεσης

Παραδοσιακά, το DME παράγεται από αέριο σύνθεσης σε μια διαδικασία δύο βημάτων, στην οποία από το αέριο σύνθεσης παράγεται μεθανόλη, η οποία, αφού καθαριστεί, μετατρέπεται σε DME, σε άλλο αντιδραστήρα. Σχηματικά η διαδικασία μετατροπής της μεθανόλης σε DME φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Η αντίδραση αφυδάτωσης της μεθανόλης παρουσιάζεται στην εξίσωση (B.1). [1]

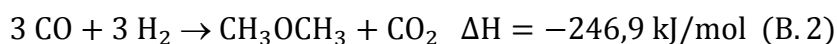


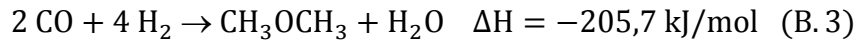
Εικόνα 2. Τυπική μονάδα σύνθεσης DME από μεθανόλη [1]

B.1.2.2 Μέθοδος Άμεσης Σύνθεσης

Πιο πρόσφατα, έχει αναπτυχθεί μια διαδικασία που συνδυάζει τις διαδικασίες σύνθεσης και αφυδάτωσης της μεθανόλης για την παραγωγή DME απευθείας από αέριο σύνθεσης σε έναν μόνο αντιδραστήρα. [1]

Η απ' ευθείας σύνθεση του DME από αέριο σύνθεσης που περιέχει H_2 , CO και CO_2 ακολουθεί κυρίως τις δύο παρακάτω αντιδράσεις (B.2) και (B.3): [1], [5]



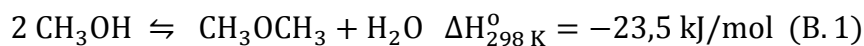


Με την αντίδραση (B.2) το DME συνθέτεται σε τρία στάδια, τα οποία είναι η αφυδάτωση της μεθανόλης (B.1), η σύνθεση μεθανόλης από CO και H₂ (B.4) και η αντίδραση Water gas shift ή WGS (B.5). [4]

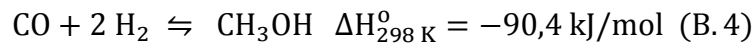
Η αντίδραση (B.3) περιλαμβάνει τις αντιδράσεις αφυδάτωσης μεθανόλης (B.1), σύνθεσης μεθανόλης από CO (B.4), Water gas shift (B.5) και σύνθεσης μεθανόλης από CO₂ (B.6). [1]

Οι αντιδράσεις που αναφέρθηκαν παρουσιάζονται ακολούθως:

Αφυδάτωση μεθανόλης



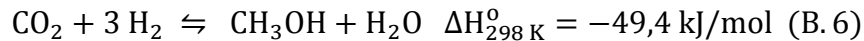
Σύνθεση μεθανόλης από CO:



Water gas shift (WGS):



Σύνθεση μεθανόλης από CO₂:



Επειδή και στις δύο αντιδράσεις (B.2) και (B.3) παράγονται 2 mol προϊόντων από 6 mol αερίου σύνθεσης, υψηλή πίεση αντίδρασης οδηγεί σε μεγάλη μετατροπή αερίου σύνθεσης. Η τυπική τιμή πίεσης κατά την άμεση σύνθεση είναι 5 MPa. [4]

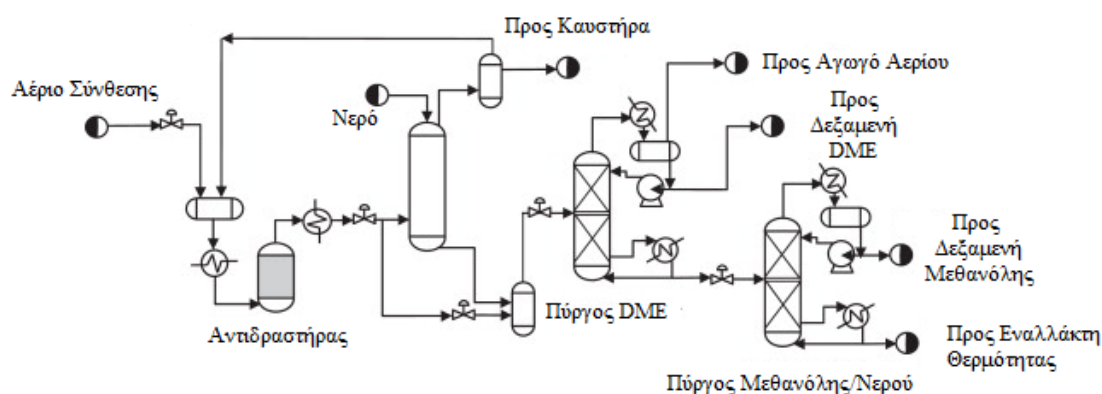
Σε κάθε αντίδραση, η μετατροπή ισορροπίας φθάνει μέγιστο της κάθε φορά που η αναλογία H₂/CO στο ρεύμα τροφοδοσίας αντιστοιχεί στην στοιχειομετρική αναλογία, η οποία είναι 1,0 για την εξίσωση (B.2) και 2,0 για τις εξισώσεις (B.3) και (B.4). [1]

Σύμφωνα με τις προαναφερθείσες αντιδράσεις, τόσο η σύνθεση μεθανόλης, όσο και η αντίδραση WGS πραγματοποιούνται κατά τη σύνθεση DME από αέριο. Η πρώτη είναι ζωτικής σημασίας για την παραγωγή DME, ενώ κατά την δεύτερη παράγεται CO₂ το οποίο είναι το κύριο παραπροϊόν. Το CO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μονάδα αναμορφώσεως μεθανίου για την παραγωγή αερίου σύνθεσης με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης (B.7) με μοριακή αναλογία H₂/CO 1,0: [1]



Η συνολική αντίδραση της διαδικασίας μετατροπής του αερίου σύνθεσης σε DME είναι εξαιρετικά εξώθερμη και ως εκ τούτου, η θερμοκρασία της διεργασίας θα πρέπει να ελέγχεται σωστά, ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα θερμοκρασιακής

ανύψωσης (run-away). Αν και η μέθοδος άμεσης σύνθεσης έχει ελάχιστες απώλειες φυσικού αερίου, είναι μία από τις πιο περίπλοκες χημικές αντιδράσεις μετατροπής μεθανίου. Διάφορες φυσικές διεργασίες χρησιμοποιούνται συνήθως για τον διαχωρισμό και τον καθαρισμό του DME στη διαδικασία σύνθεσης. Με απορρόφηση, απόσταξη ισορροπίας και κλασματική απόσταξη αφαιρείται το H_2 , το N_2 , το CH_4 και το CO_2 , ανακτάται η μεθανόλη και παραλαμβάνεται το DME ως τελικό προϊόν. Επιπλέον, δεδομένου ότι η σύνθεση μεθανόλης είναι μια θερμοδυναμικά περιορισμένη διαδικασία, η κατανάλωση της μεθανόλης στην επακόλουθη αντίδραση για το σχηματισμό DME μετατοπίζει την ισορροπία σύνθεσης προς υψηλότερη μετατροπή μεθανόλης. Ο διαχωρισμός των DME και CO_2 γίνεται πιο δύσκολος όταν είναι παρούσα στο σύστημα μεθανόλη. Έτσι, σε μια προτεινόμενη διαδικασία, η μεθανόλη και το νερό, που προκύπτουν από την αντίδραση, πρώτα συμπυκνώνονται και στη συνέχεια, απορροφώνται σε νερό. Στη συνέχεια, το υγρό ρεύμα, που περιέχει και DME, αποστάζεται για την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Αυτή η διαδικασία διαχωρισμού έχει αποδειχθεί ότι είναι εφικτό να συνθέσει DME σε υψηλή καθαρότητα. Η διαδικασία αυτή παρουσιάζεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα: [1]



Εικόνα 3. Τυπική μονάδα σύνθεσης DME από αέριο σύνθεσης [1]

B.1.2.3 Σύγκριση των Δύο Μεθόδων

Σε σύγκριση με τη διαδικασία αφυδάτωσης της μεθανόλης για σύνθεση DME, η άμεση μέθοδος επιτρέπει υψηλότερη μετατροπή CO και απλούστερο σχεδιασμό αντιδραστήρα, οπότε καταλήγει σε πολύ χαμηλότερο κόστος παραγωγής. Ωστόσο, η διαδικασία διαχωρισμού με στόχο την παραγωγή DME υψηλής καθαρότητας είναι σχετικά πιο πολύπλοκη, λόγω της παρουσίας του μη αντιδρώντος αερίου σύνθεσης και του παραγόμενου, κατά τη διαδικασία σύνθεσης, CO_2 . [1]

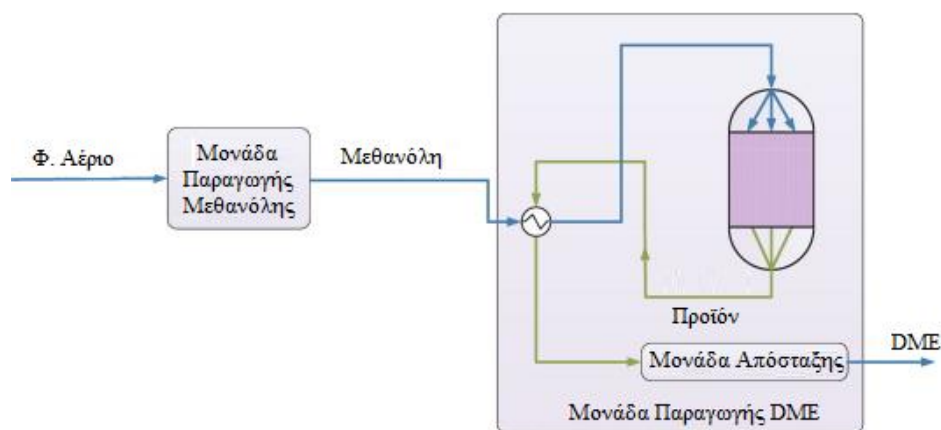
Επιπλέον, λόγω της αντίδρασης Water gas shift στην οποία καταναλώνεται στοιχειομετρική ποσότητα του CO προς σχηματισμό CO_2 και H_2 , η σύνθεση DME απευθείας από αέριο σύνθεσης δεν είναι κατάλληλη για εμπορικούς σκοπούς. Γενικά, η διεργασία σύνθεσης DME από αέριο σύνθεσης είναι μια ενεργοβόρα διαδικασία και οδηγεί σε παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου. [1]

B.1.3 Είδη Αντιδραστήρων που Χρησιμοποιούνται

B.1.3.1 Συμβατικοί Τύποι Αντιδραστήρων

1. Αντιδραστήρες Σταθερής κλίνης

Λόγω της απλότητας και του χαμηλότερου κόστους τους, οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα στο εργαστήριο ή σε πιλοτική κλίμακα είναι σταθερής κλίνης. Για καταλυτικές διεργασίες οι οποίες έχουν χαμηλή ή ενδιάμεση θερμότητα αντίδρασης, η πρώτη επιλογή είναι αδιαβατικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Ένας τέτοιος αντιδραστήρας απεικονίζεται στην Εικόνα 4. [1]



Εικόνα 4. Διάγραμμα μονάδας παραγωγής DME σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης [1]

Η λειτουργία σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης είναι μια ενδιαφέρουσα λύση που επιτρέπει τη χρήση ενός βέλτιστου προφίλ θερμοκρασίας, κατά μήκος του αντιδραστήρα, από την είσοδο προς την έξοδο. Έτσι, ο ρυθμός αντίδρασης είναι υψηλός κοντά στην είσοδο (όπου η μετατροπή απέχει πολύ από τη μετατροπή ισορροπίας) και με τη μείωση της θερμοκρασίας κατά μήκος του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται υψηλή μετατροπή στην έξοδο. [1]

2. Αντιδραστήρες Υδαρούς Φάσης (Slurry Phase Reactors)

Εκτός του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, ο άλλος τύπος αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται, συνήθως εμπορικά στην τεχνολογία άμεσης σύνθεσης DME, είναι ο αντιδραστήρας υδαρούς φάσης. Σε αυτού του τύπου τους αντιδραστήρες, το αέριο σύνθεσης διασπείρεται ως φάση φυσαλίδων σε έναν διαλύτη, που χρησιμοποιείται και για να διασπείρει τον καταλύτη. Έχοντας τα πλεονεκτήματα του χαμηλότερου κόστους επένδυσης και της καλύτερης μεταφοράς θερμότητας, η σύνθεση DME σε ένα στάδιο σε αντιδραστήρα υδαρούς φάσης έχει γίνει γνωστή ως μια πιθανή μέθοδος για την παραγωγή DME σε μεγάλη κλίμακα [1]. Ένα παράδειγμα αποτελεί η εργασία των Ogawa et al. [4] οι οποίοι χρησιμοποίησαν έναν αντιδραστήρα υδαρούς φάσης

διαμέτρου 0,55 m και ύψους 15 m σε πιλοτικής κλίμακας εργοστάσιο, παραγωγικότητας 5 τόνους την ημέρα.

3. Αντιδραστήρες Ρευστοποιημένης Κλίνης

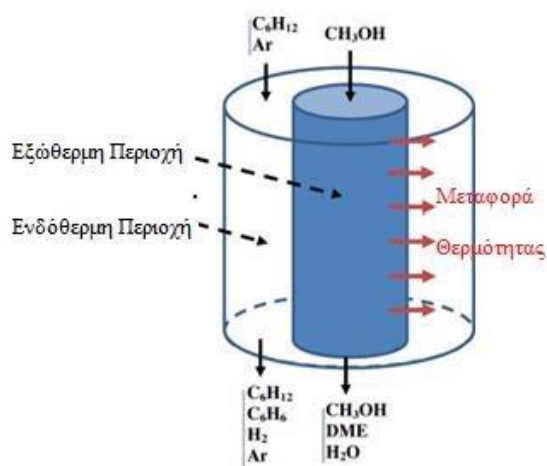
Οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης έχουν προταθεί από ορισμένους ερευνητές ως μια τέλεια μορφή αντιδραστήρα για τη σύνθεση DME. Αυτοί οι αντιδραστήρες βρίσκονται σε αρχικό στάδιο εργαστηριακών δοκιμών, και η σκοπιμότητα τους δεν έχει ακόμα τεκμηριωθεί. Οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά απομάκρυνσης θερμότητας λόγω των ελεύθερα κινούμενων σωματιδίων καταλύτη στην κλίνη. Λόγω της εντατικής ανάμιξης των σωματιδίων καταλύτη, η αντίσταση μεταφοράς μάζας αερίου-στερεού μειώνεται, επιτυγχάνοντας, παράλληλα, εξαιρετικό θερμοκρασιακό έλεγχο. Επιπλέον, η επίτευξη υψηλής μετατροπής χωρίς ανάγκη επανακυκλοφορίας και υπό μέτρια πίεση λειτουργίας είναι ένα άλλο όφελος. Ωστόσο, συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων καταλύτη και του τοιχώματος του αντιδραστήρα οδηγούν σε απώλεια καταλύτη. [1]

B.1.3.2 Καινοτόμες Τεχνολογίες

Για τη μείωση τόσο του αρχικού κεφαλαίου, όσο και του κόστους λειτουργίας και για την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί ολοκλήρωση της αντίδρασης με άλλες διεργασίες. Πολυλειτουργικοί αντιδραστήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν, για παράδειγμα, για τη σύζευξη εξώθερμων και ενδόθερμων αντιδράσεων, ή για σύζευξη μονάδων αντίδρασης και διαχωρισμού. [1]

1. Συνδυασμένοι Αντιδραστήρες ή Αντιδραστήρας Διπλού Τύπου

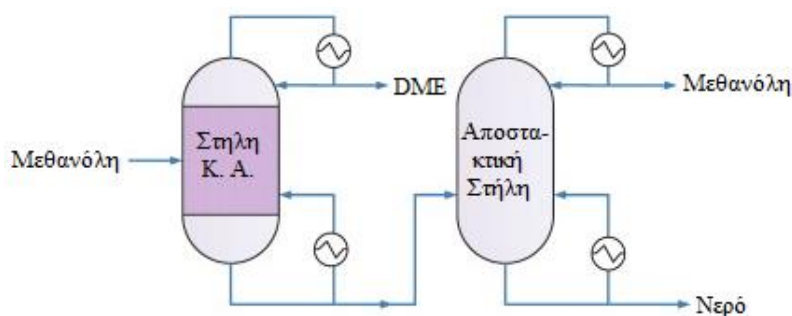
Σε αυτόν τον τύπο αντιδραστήρων, η εξώθερμη αντίδραση καθίσταται η πηγή θερμότητας για μια ή περισσότερες ενδόθερμες αντιδράσεις. Ένα παράδειγμα τέτοιας εφαρμογής αποτελεί η ταυτόχρονη σύνθεση DME και αφυδρογόνωση κυκλοεξανίου. Ο αντιδραστήρας, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 5, αποτελείται από δύο ξεχωριστές πλευρές για την εξώθερμη και την ενδόθερμη αντίδραση. Η καταλυτική αφυδρογόνωση κυκλοεξανίου για παραγωγή βενζολίου πραγματοποιείται στην πλευρά του κελύφους, ενώ, η αφυδάτωση μεθανόλης λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό του σωλήνα, με σταθερές κλίνες διαφορετικών καταλυτών στις δύο πλευρές. Η θερμότητα μεταφέρεται συνεχώς από την εξώθερμη προς την ενδόθερμη ζώνη αντίδρασης. Απεδείχθη ότι με τις κατάλληλες τιμές του αρχικού ρυθμού ροής και της θερμοκρασίας εισόδου των δύο πλευρών θα μπορούσε να παρέχεται η απαραίτητη θερμότητα για τη θέρμανση των μιγμάτων και για την οδήγηση της ενδόθερμης διαδικασίας. [1], [6]



Εικόνα 5. Αντιδραστήρας διπλού τύπου για τις αντιδράσεις παραγωγής DME και αφυδρογόνωσης κυκλοεξανίου [1], [6]

2. Σύζευξη Αντιδραστήρα και Μονάδας Διαχωρισμού

Η καταλυτική απόσταξη, Κ.Α. (catalytic distillation ή reactive distillation), είναι ένα άλλο παράδειγμα μιας ολοκληρωμένης διαδικασίας, όπου η στήλη απόσταξης και ο αντιδραστήρας συνδυάζονται, σχηματίζοντας μια ενιαία μονάδα. Στα πλεονεκτήματα της χρήσης καταλυτικής απόσταξης για αφυδάτωση μεθανόλης περιλαμβάνονται η υψηλότερη εκλεκτικότητα προς DME, η υψηλότερη μετατροπή, και το χαμηλότερο λειτουργικό κόστος σε σύγκριση με ένα μόνο αντιδραστήρα. Η καταλυτική απόσταξη απαιτεί μέτρια θερμοκρασία και πίεση λειτουργίας (40-180°C και 800-1200 kPa αντίστοιχα). Με δεδομένο ότι οι καταλύτες που έχουν μελετηθεί απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες, απαιτείται εκτεταμένη μελέτη προκειμένου η διαδικασία αυτή να λειτουργεί σε ηπιότερες συνθήκες. Μια τυπική στήλη καταλυτικής απόσταξης, που ακολουθείται από μια συνηθισμένη στήλη απόσταξης για την ανάκτηση της μεθανόλης, φαίνεται στην παρακάτω εικόνα: [1]



Εικόνα 6. Απλοποιημένο διάγραμμα μονάδας παραγωγής DME με καταλυτική απόσταξη [1]

3. Αντιδραστήρας Μembrάνης

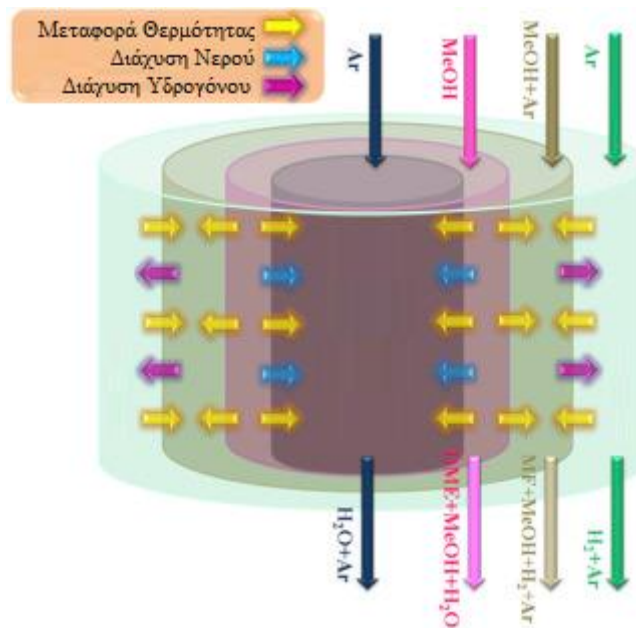
Οι μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φραγμοί επιλεκτικής διαπερατότητας ή ως καταλυτικά ενεργές επιφάνειες. Στην έμμεση σύνθεση DME από μεθανόλη, αν οι υδρατμοί, που παράγονται από την καταλυτική αντίδραση, απομακρύνονται επιλεκτικά από την ζώνη της αντίδρασης, μπορεί να αποτραπεί η μείωση της δραστηριότητας του καταλύτη και κατά συνέπεια, η αντίδραση μπορεί να έχει καλή απόδοση, ακόμη και σε ήπια θερμοκρασία. Επιπλέον, δεν απαιτούνται πρόσθετα βήματα για τον διαχωρισμό και τον καθαρισμό του DME. Η απομάκρυνση του νερού κατά την αφυδάτωση μεθανόλης με τη βοήθεια μεμβράνης μπορεί να μειώσει την απενεργοποίηση του καταλύτη με αποτέλεσμα την ενίσχυση της παραγωγικότητας. Ωστόσο, η υπερβολική απορρόφηση του νερού διαμέσου της μεμβράνης (δηλαδή σε υψηλότερους ρυθμούς ροής από το ρυθμό ξεπλύματος) έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ανεπιθύμητων υδρογονανθράκων. Κατά συνέπεια, πρέπει να επιλέγεται μια βέλτιστη τιμή στην ροή του νερού διαμέσου της μεμβράνης. [1]

Επί του παρόντος, οι διαθέσιμες μεμβράνες είναι από άμορφη πυριτία (amorphous silica), F-4SF, ZSM-5, MOR, SIL, καθώς και πολυμερικές μεμβράνες. Ωστόσο, εξακολουθούν να υποφέρουν από προβλήματα απόφραξης πόρων, θερμική και μηχανική σταθερότητα και η διάλυση (dilution) που προκαλείται από τα αέρια σάρωσης (sweep gases). Τα προβλήματα αυτά έχουν περιορίσει τη χρησιμότητα των συστημάτων αντιδραστήρων μεμβράνης. Ωστόσο, τα οφέλη των συστημάτων μεμβράνης αποδεικνύονται μέσα από ένα ευρύ αριθμό πειραματικών και θεωρητικών μελετών. [1]

Ένας άλλος τρόπος για να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης είναι η ελεγχόμενη προσθήκη αντιδραστήριων. Οι Rahimpour et al. [7] έδειξαν στην εργασία τους ότι η σωστή προσθήκη H_2 θα μπορούσε να ενισχύσει την παραγωγή DME από αέριο σύνθεσης.

4. Αντιδραστήρας Διπλού Τύπου με Μembrάνη

Ένα παράδειγμα συνδυασμού του μοντέλου αντιδραστήρα διπλού τύπου και του μοντέλου αντιδραστήρα με μεμβράνη αποτελεί η εργασία των Bakhtyari et al. [2], [8]. Στη εργασία αυτή, η θερμότητα της εξώθερμης αντίδρασης της αφυδάτωσης μεθανόλης προς DME χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της ενδόθερμης αντίδρασης αφυδρογόνωσης μεθανόλης προς παραγωγή μυρμηκικού μεθυλεστέρα. Τα παράπλευρα προϊόντα των δύο αντιδράσεων (H_2O από την αφυδάτωση και H_2 από την αφυδρογόνωση) απομακρύνονται από τους χώρους αντίδρασης με την βοήθεια μεμβρανών. Ως αέριο σάρωσης χρησιμοποιείται αργό. Ο αντιδραστήρας, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 7, αποτελείται από τέσσερις περιοχές, μία για την παραγωγή DME, μία για την παραγωγή μυρμηκικού μεθυλεστέρα και δύο για την απομάκρυνση του H_2O και του H_2 .



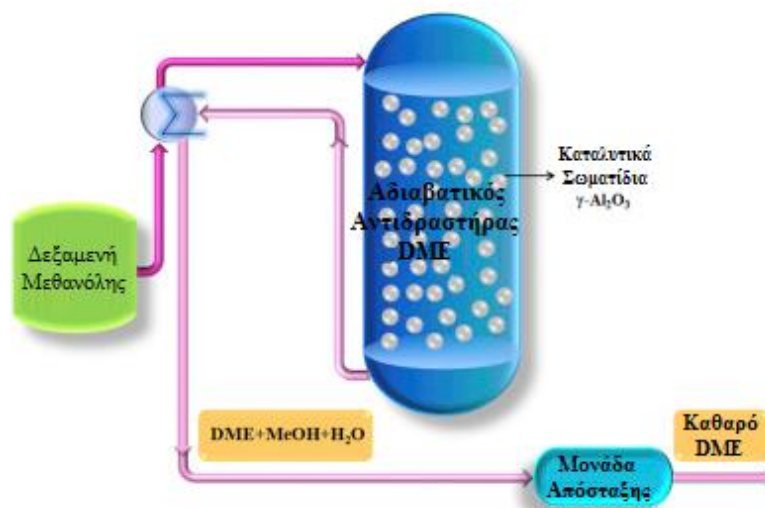
Εικόνα 7. Διάγραμμα αντιδραστήρα διπλού τύπου με μεμβράνη [2], [8]

B.1.4 Καταλύτες που Χρησιμοποιούνται στην Έμμεση Σύνθεση

Οι έρευνες έχουν δείξει ότι στερεοί όξινοι καταλύτες (solid acid catalysts), όπως η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, είναι κατάλληλοι για αντιδράσεις αφυδάτωσης.

Η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι ιδιαίτερα ελκυστική, δεδομένου ότι είναι οικονομικά αποδοτική και παρουσιάζει υψηλή ειδική επιφάνεια, εξαιρετική θερμική και μηχανική σταθερότητα, μηχανική αντοχή και υψηλή εκλεκτικότητα προς DME. Επιπλέον, έχει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα στο σχηματισμό DME λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς της σε πολύ όξινες θέσεις, οι οποίες είναι επί το πλείστον τύπου Lewis. Ωστόσο, η τάση της να προσροφάει ισχυρά το νερό, οδηγεί σε απώλεια δραστηριότητας. [1]

Το DME παράγεται από μεθανόλη, βιομηχανικά, κατά κύριο λόγο, σε έναν αδιαβατικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, πληρωμένο με σωματίδια καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, εξοπλισμένο με έναν εναλλάκτη θερμότητας τύπου κελύφους-σωλήνα. Ένα διάγραμμα ροής φαίνεται στην Εικόνα 8. Σε αυτή την εικόνα, παρουσιάζεται ένας πραγματικός βρόγχος έμμεσης σύνθεσης DME στις εγκαταστάσεις της Zagros Petrochemical. Όπως φαίνεται, το θερμό ρεύμα εξόδου χρησιμοποιείται για την προθέρμανση της τροφοδοσίας μεθανόλης σε έναν εναλλάκτη θερμότητας κελύφους-σωλήνα. [2], [8]



Εικόνα 8. Διάγραμμα βιομηχανικής μονάδας παραγωγής DME από μεθανόλη με καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2]

Οι συνθήκες λειτουργίας για την τυπική διαδικασία αφυδάτωσης μεθανόλης και τα χαρακτηριστικά του καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρατίθενται στον Πίνακα 2. [2], [8]

Πίνακας 2. Τυπικές συνθήκες λειτουργίας και χαρακτηριστικά καταλύτη για τη διαδικασία αφυδάτωσης της μεθανόλης με καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε βιομηχανική κλίμακα [2], [8]

Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
Τροφοδοσία		
<i>Σύσταση Τροφοδοσίας (γραμμομοριακά κλάσματα)</i>		
MeOH	0,936	–
DME	0,055	–
H ₂ O	0,009	–
Συνολική μοριακή ροή στον αντιδραστήρα	1558,28	mol s ⁻¹
Θερμοκρασία εισόδου	533	K
Πίεση εισόδου	18,18 · 10 ⁵	Pa
Εξοπλισμός		
Διάμετρος αντιδραστήρα	4	m
Μήκος αντιδραστήρα	8,08	m
Εσωτερική διάμετρος σωλήνων εναλλάκτη	0,038	m
Εξωτερική διάμετρος σωλήνων εναλλάκτη	0,0432	m
Θερμική αγωγιμότητα τοιχώματος εναλλάκτη	48	J m ⁻¹ K ⁻¹ s ⁻¹
Καταλυτικά Σωματίδια		
Πυκνότητα	2010	kg m ⁻³
Διάμετρος σωματιδίου	3,175 · 10 ⁻³	m
Ειδική επιφάνεια	673	m ² m ⁻³
Λόγος πορώδους προς δαιδαλώδες σωματιδίου	0,066	–
Πορώδες καταλυτικής κλίνης	0,5	–
Πυκνότητα καταλυτικής κλίνης	1005	kg m ⁻³

Οι Nazari et al. [9] μελέτησαν την παραγωγή DME από μεθανόλη με καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε αδιαβατικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 250 και 390°C, σε πιέσεις 1 έως 3 atm και σε ταχύτητα χώρου (WHSV) μεταξύ 15 και 45 $\text{g h}^{-1}/\text{g}_{\text{cat}}$. Η τροφοδοσία αποτελούνταν από καθαρή μεθανόλη και εισέρχονταν στον αντιδραστήρα με την βοήθεια HPLC αντλίας, ενώ το ρεύμα εξόδου αναλύονταν με αέριο χρωματογράφο (GC). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα είναι οι περισσότερο σημαντικές παράμετροι που ελέγχουν την διαδικασία, ενώ η βέλτιστη μετατροπή παρατηρήθηκε στους 310°C, θερμοκρασία στην οποία η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζει πολύ μεγάλη εκλεκτικότητα.

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά άλατα, τα οποία έχουν εκτεταμένη βιομηχανική χρήση ως καταλύτες. Βιβλιογραφικά εξάγεται το συμπέρασμα ότι ζεολιθικά υλικά σε θερμοκρασιακό εύρος 250-400°C και πιέσεις έως 18 bar είναι κατάλληλοι υποψήφιοι για να παίξουν το ρόλο του στερεού όξινου καταλύτη σε αντιδράσεις αφυδάτωσης όπως της μεθανόλης. [1]

Ένα ζεολιθικό υλικό που έχει χρησιμοποιηθεί σε αρκετές έρευνες ως καταλύτης είναι ο HZSM-5 (όξινη μορφή του ZSM-5 ή Zeolite Socony Mobil-5), ο οποίος συνήθως τροποποιείται με προσθήκη διαφόρων οξειδίων μετάλλων, ώστε να αυξηθεί η εκλεκτικότητα προς DME και η σταθερότητά του.

Στην εργασία τους, οι Hosseini et al. [10] συνέθεσαν τον ζεόλιθο HZSM-5 με υδροθερμική μέθοδο και προσδιόρισαν τις συνθήκες παρασκευής που οδηγούν σε βέλτιστη καταλυτική δράση. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, στους 300°C, σε ατμοσφαιρική πίεση και με $\text{WHSV}=26,07 \text{ g h}^{-1}/\text{g}_{\text{cat}}$.

Οι Jiang et al. [11] σύγκριναν την $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, τον HZSM-5 και την τροποποιημένη με NaH μορφή του (NaH-ZSM-5) ως προς την δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σε θερμοκρασιακό εύρος από 200 έως 380°C και σε $\text{WHSV}=4 \text{ g h}^{-1}/\text{g}_{\text{cat}}$. Οι ερευνητές έδειξαν ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσίαζε ενδιάμεση δραστηριότητα συγκρινόμενος με την $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και τον HZSM-5, αλλά μεγαλύτερη εκλεκτικότητα και σταθερότητα. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην μεγάλη μείωση του αριθμού των όξινων θέσεων (ιδιαίτερα των ισχυρών) που προκάλεσε η τροποποίηση με NaH.

Ο συνδυασμός $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM-5}$ για την αντίδραση αφυδάτωσης μεθανόλης χρησιμοποιήθηκε από τους Liwei et al. [12]. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με τροφοδοσία 70% μεθανόλη και 30% N_2 . Το N_2 χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο της μεθανόλης (carrier gas). Τα προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος από 190 έως 300°C και σε $\text{WHSV}=30 \text{ g h}^{-1}/\text{g}_{\text{cat}}$. Επιπλέον, εξετάστηκε η σταθερότητα του καταλύτη στους 235°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM-5}$ παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηριότητα από την καθαρή

Al₂O₃ και μεγαλύτερη σταθερότητα από τον καθαρό ζεόλιθο στις συνθήκες θερμοκρασίας και WHSV που μελετήθηκαν.

Οι Pedram et al. [13] χρησιμοποίησαν στα πειράματά τους τροποποιημένο HZSM-5 με MgO, Na, ZrO₂, Al₂O₃ σε συγκέντρωση 5% κατά βάρος και με ZnO₂ σε συγκεντρώσεις 5 έως 60% κατά βάρος. Οι καταλύτες που προέκυψαν αναλύθηκαν με μεθόδους NH₃-TPD, XRF και XRD, ενώ η καταλυτική τους δράση μετρήθηκε σε batch-slurry reactor, στους 230°C και στα 19 bar για χρόνο παραμονής 4 ώρες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης που τροποποιήθηκε με Zr (5% κατά βάρος) εμφάνισε την μεγαλύτερη μετατροπή μεθανόλης, ενώ, από τους καταλύτες που τροποποιήθηκαν με Zn, αυτός με συγκέντρωση 10% κατά βάρος εμφάνισε την μεγαλύτερη μετατροπή. Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης ψευδαργύρου η μετατροπή μειωνόταν. Συνολικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Επιπλέον, σε σύγκριση με τους κοινούς καταλύτες αφυδάτωσης, όπως την Al₂O₃, η ενέργεια ενεργοποίησης των συγκεκριμένων καταλυτών παρουσιάστηκε μειωμένη. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η απομάκρυνση των ισχυρών όξινων κέντρων (strong acid sites) και η μερική αντικατάσταση των ενεργών κατιόντων του πλέγματος του ζεόλιθου HZSM-5 βελτίωσαν την απόδοση της αντίδρασης και περιόρισαν την παραγωγή υδρογονανθράκων και άλλων παραπροϊόντων, όπως οι ολεφίνες (τα οποία δρουν ως πρόδρομες ενώσεις του coke), βελτιώνοντας παράλληλα την σταθερότητα του καταλύτη.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα των πειραμάτων των Pedram et al. (230°C, 19 bar, 4 h) [13]

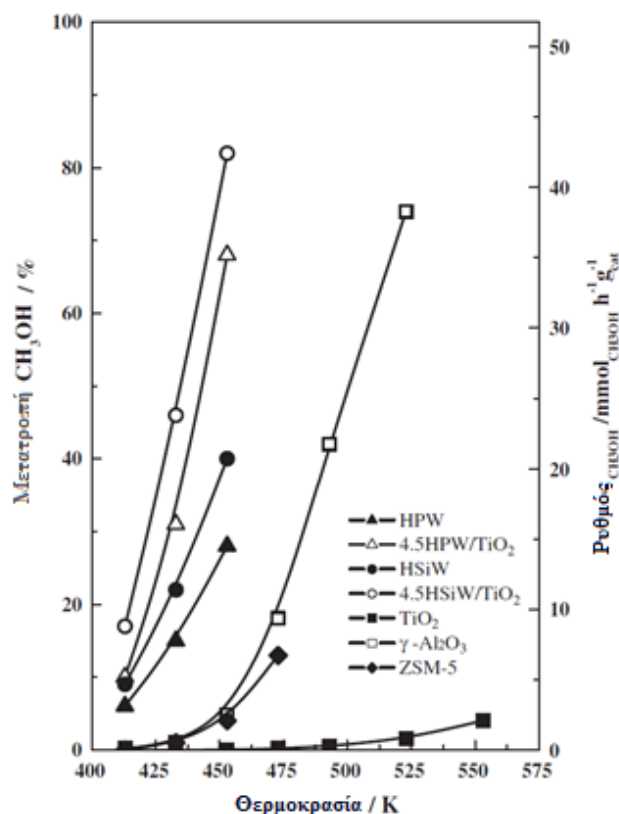
Καταλύτης	Μετατροπή μεθανόλης (%)
MgO/HZSM-5	78
Na/HZSM-5	84
ZrO ₂ /HZSM-5	91
Al ₂ O ₃ /HZSM-5	56
ZnO ₂ /HZSM (5%)	64
ZnO ₂ /HZSM (10%)	69
ZnO ₂ /HZSM (20%)	45
ZnO ₂ /HZSM (40%)	32
ZnO ₂ /HZSM (60%)	22

Άλλοι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι η τροποποιημένη με πυριτία αλούμινα, το TiO₂-ZrO₂ και ζεολιθικά υλικά όπως τα HY, AlPO₄, SAPOs και άλλα. Το εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας των υλικών αυτών, σε βιομηχανικό επίπεδο, είναι μεταξύ 250 και 360°C. [3]

Επιπλέον, είναι καλά τεκμηριωμένο το γεγονός ότι τα ετεροπολικά οξέα (Heteropoly acids ή HPAs) παρουσιάζουν πολύ υψηλή καταλυτική δραστηριότητα στις αντιδράσεις αφυδάτωσης της μεθανόλης. Τα HPAs παρουσιάζουν υψηλή οξύτητα τύπου Brønsted και κατά συνέπεια χρησιμοποιούνται για βασικές μελέτες καθώς και για βιομηχανικές εφαρμογές που αφορούν αφυδατώσεις αλκοολών. Για τη

σωστή κατανόηση της καταλυτικής απόδοσης των καταλυτών αυτών, είναι αναγκαίο να ληφθεί υπόψη ότι τα στερεά HPAs συνδυάζουν δύο τύπους όξινης κατάλυσης: επιφανειακή κατάλυση (surface-type catalysis) και ψευδο-υγρή κατάλυση (pseudo-liquid catalysis ή bulk-type catalysis). Η επιφανειακή κατάλυση αφορά την συμβατική ετερογενή κατάλυση, η οποία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών, συμπεριλαμβανομένων των τοιχωμάτων των πόρων του. Στην ψευδο-υγρή κατάλυση τα μόρια του αντιδρώντος απορροφώνται εντός του χώρου του ιοντικού κρυστάλλου, όπου και αντιδρούν. Σε αυτή την περίπτωση, το στερεό HPA συμπεριφέρεται σαν υγρό. Η πολικότητα και το μέγεθος των αντιδραστηρίων, όπως επίσης και οι συνθήκες αντίδρασης καθορίζουν ποιο είδος κατάλυσης κυριαρχεί σε κάθε διαδικασία. Τα μικρά πολικά μόρια όπως το νερό και οι αλκοόλες χαμηλού μοριακού βάρους έχουν την τάση να απορροφούνται εύκολα στα στερεά HPAs και κατά συνέπεια, οι καταλυτικές αντιδράσεις συχνά προχωρούν μέσω της ψευδο-υγρής κατάλυσης. Από την άλλη πλευρά, αντιδράσεις που περιλαμβάνουν μη πολικά μόρια πραγματοποιούνται πάνω στην επιφάνεια του στερεού HPA (επιφανειακή κατάλυση). Η ειδική επιφάνεια των καθαρών HPAs, όπως του $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) και του $H_4SiW_{12}O_{40}$ (HSiW) είναι μικρότερη από $10 \text{ m}^2/\text{g}$, κατά συνέπεια ο αριθμός των όξινων κέντρων που βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη αντιπροσωπεύει ένα μικρό κλάσμα του συνολικού αριθμού όξινων κέντρων. Έτσι, το γεγονός ότι τα HPAs παρουσιάζουν πολύ υψηλή καταλυτική δράση στις αντιδράσεις αφυδάτωσης αλκοολών οφείλεται στο ότι οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται, κατά κύριο λόγο, με τον μηχανισμό της ψευδο-υγρής κατάλυσης. [3]

Έχει επίσης αναφερθεί ότι οι συνδυασμένος καταλύτης HPW/TiO₂ εμφανίζει υψηλή δραστηριότητα για αντιδράσεις αφυδάτωσης αλκοολών. Η αυξημένη απόδοση του, υποστηριζόμενου με TiO₂, HPW εξηγείται από την αυξημένη διασπορά που παρουσιάζει ο καταλύτης. Με αυτόν τον τρόπο παρέχεται μεγαλύτερος αριθμός πρωτονίων του HPA που συμμετέχουν στην αντίδραση αφυδάτωσης καθώς και μεγαλύτερη προσβασιμότητα των μορίων του αντιδρώντος προς τα πρωτόνια του HPA. Οι Ladera et al. [3] πραγματοποίησαν πειράματα με HPW και HSiW, υποστηριζόμενα με TiO₂, σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε πίεση 1 bar με τροφοδοσία 13% κατά όγκο μεθανόλη σε N₂ και GHSV=14.400 cm³ h⁻¹/g_{cat}. Οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν υψηλότερη απόδοση, όσον αφορά την μετατροπή της μεθανόλης και την εκλεκτικότητα προς DME, σε σχέση με τους καταλύτες με βάση Al₂O₃ ή ZSM-5, σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα οι καταλύτες με βάση HPA είναι πολύ ενεργοί από τους 140°C, ενώ φτάνουν υψηλές μετατροπές ακόμα και στους 180°C. Στο παρακάτω διάγραμμα, που παραθέτουν οι ερευνητές, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των καταλυτών που μελέτησαν συγκριτικά με αποτελέσματα άλλων καταλυτών στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας:



Διάγραμμα 2. Μετατροπή και ρυθμός κατανάλωσης μεθανόλης συναρτήσει θερμοκρασίας (1 bar, 16,7% κατά όγκο μεθανόλη, 14.400 cm³ h⁻¹/g_{cat}) [3]

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται συνοπτικά οι καταλύτες και οι συνθήκες λειτουργίας που έχουν μελετηθεί για την έμμεση σύνθεση DME από μεθανόλη:

Πίνακας 4. Καταλύτες και συνθήκες που έχουν μελετηθεί για την παραγωγή DME από μεθανόλη

Ερευνητές	Καταλύτης	Αντιδραστήρας	Θερμοκρασία	Πίεση	Τροφοδοσία	Παροχή/Μάζα καταλύτη
Nazari et al. [9]	γ-Al ₂ O ₃	Σταθερής κλίνης	250-390°C	1-3 atm	Καθαρή μεθανόλη	15-45 g h ⁻¹ /g _{cat}
Hosseini et al. [10]	HZSM-5	Σταθερής κλίνης	300°C	1 atm	Μίγμα μεθανόλης/αερίου φορέα	26,07 g h ⁻¹ /g _{cat}
Jiang et al. [11]	γ-Al ₂ O ₃ , HZSM-5, NaH-ZSM-5	Σταθερής κλίνης	200-380°C	1 atm	Μίγμα μεθανόλης/N ₂	4 g h ⁻¹ /g _{cat}
Liwei et al. [12]	Al ₂ O ₃ -HZSM-5	Σταθερής κλίνης	190-300°C	Υψηλή πίεση	70% μεθανόλη/30% N ₂	30 g h ⁻¹ /g _{cat}
Pedram et al. [13]	Τροποποιημένος HZSM-5 με MgO, Na, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ & ZnO ₂	Διαλείποντος έργου υδαρούς φάσης (Batch-slurry reactor)	230°C	19 bar	Slurry solution (Διάλυμα μεθανόλης σε κηροζίνη)	Χρόνος παραμονής 4 h
Ladera et al. [3]	HPW και HSiW, υποστηριζόμενα με TiO ₂	Σταθερής κλίνης	140-180°C	1 bar	13% κατά όγκο μεθανόλη σε N ₂	14.400 cm ³ h ⁻¹ /g _{cat}

B.1.5 Καταλύτες που Χρησιμοποιούνται στην Άμεση Σύνθεση

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται κατά την άμεση σύνθεση DME από αέριο σύνθεσης είναι καταλύτες με διπλή λειτουργία (bi-functional catalysts) που αποτελούνται από έναν μεταλλικό καταλύτη, για την σύνθεση μεθανόλης και έναν στερεό όξινο καταλύτη, για το μετασχηματισμό της μεθανόλης σε DME. Πρέπει να σημειωθεί ότι η θερμική αγωγιμότητα των καταλυτών αυτών είναι χαμηλή, ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται σε μια θερμοκρασιακή περιοχή από 523 έως 673 K. Η μεταλλική τους λειτουργία πραγματοποιείται κυρίως από οξειδία όπως CuO, ZnO, Al₂O₃ και Cr₂O₃, ενώ ως όξινοι στερεοί καταλύτες έχουν μελετηθεί η γ-Al₂O₃, η τροποποιημένη με διοξείδιο του πυριτίου αλούμινα, ο TiO₂-ZrO₂, άργιλοι, ρητίνες εναλλαγής ιόντων, Boehmite (AlOOH) και διάφοροι ζεόλιθοι, όπως ο HZSM-5. Επιπλέον, οι όξινοι στερεοί καταλύτες μπορούν να τροποποιηθούν με θειικά άλατα, ζirkόνιο, σίδηρο, διοξείδιο του πυριτίου, φώσφορο, B₂O₃ και σπάνια μέταλλα για την απόκτηση σχετικής οξύτητας για υψηλότερη μετατροπή CO και περιορισμό του σχηματισμού παραπροϊόντων (ελαφριές ολεφίνες και βαρείς υδρογονάνθρακες). [1]

Στους καταλύτες CuO-ZnO-Al₂O₃, τα μεταλλικά συμπλέγματα του χαλκού αποτελούν δραστικές θέσεις τόσο για τη σύνθεση μεθανόλης όσο για τις αντιδράσεις WGS και μετατροπής του αερίου σύνθεσης σε μεθανόλη. Το ZnO διαδραματίζει έναν κεντρικό ρόλο στη διατήρηση του ενεργού μετάλλου του χαλκού σε βέλτιστη διασπορά, παρέχοντας έτσι ένα υψηλό αριθμό δραστικών θέσεων που εκτίθενται στα αέρια αντιδρώντα σώματα. [1]

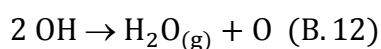
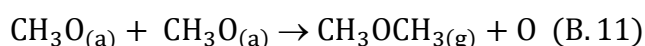
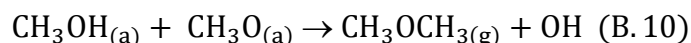
Οι Khoshbin et al. [14] πραγματοποίησαν πειράματα με νανοκαταλύτες CuO-ZnO-Al₂O₃ υποστηριζόμενους σε HZSM-5 σε συνθήκες λειτουργίας 10-40 bar, 225-300°C, GHSV=600 cm³ h⁻¹/g_{cat} και λόγο H₂/CO=2. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα στους 300°C και 40 bar. Επιπλέον, η απώλεια δραστηριότητας κρίθηκε αμελητέα κατά την διάρκεια περισσότερων από 700 λεπτών δοκιμών.

Μια σημαντική πρόκληση στη διαμόρφωση των δι-λειτουργικών καταλυτών και στο σχεδιασμό του αντιδραστήρα είναι η πρόληψη ή ο περιορισμός των φαινομένων απενεργοποίησης: πυροσυσσωμάτωση χαλκού, συσσώρευση κωκ στα όξινα κέντρα και μετανάστευση μεταλλικών ιόντων. Ιδιαίτερα, ένας καλός έλεγχος της θερμοκρασίας είναι αναγκαίος, λόγω του έντονα εξώθερμου χαρακτήρα της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη οφείλεται κυρίως στην απενεργοποίηση του τμήματος που είναι υπεύθυνο για την καταλυτική σύνθεση της μεθανόλης. [1]

B.1.6 Μηχανισμός και Κινητική της Αντίδρασης Αφυδάτωσης της Μεθανόλης

Ο μηχανισμός της χημικής αντίδρασης αφυδάτωσης μεθανόλης (B.1) σε καταλύτη γ-Al₂O₃ μελετήθηκε από τους Schiffino και Merrill [15], οι οποίοι πραγματοποίησαν παλμικές επιβολές στην τροφοδοσία ενός αντιδραστήρα μίνι-κλίμακας και

κατέγραφαν την απόκριση του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα με την βοήθεια online φασματογράφου μάζας (MS). Το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε ήταν από 230 έως 350°C. Ο πιθανότερος μηχανισμός της αντίδρασης αφυδάτωσης της μεθανόλης, που πρότειναν οι δύο ερευνητές, φαίνεται στο ακόλουθο κινητικό μοντέλο:



Το πρώτο στάδιο αποτελεί την αμφίδρομη προσρόφηση της μεθανόλης στην επιφάνεια του καταλύτη. Θεωρείται ότι η επιφάνεια καλύπτεται από το οξείδιο του αλουμινίου, το οποίο στο παραπάνω σχήμα υποδεικνύεται ως O. Το μόριο της μεθανόλης προσροφάται στην επιφάνεια και καλύπτει ένα ή περισσότερα οξείδια της επιφάνειας, δημιουργώντας μια μοριακά προσροφημένη μορφή. Στο δεύτερο στάδιο, η μοριακά προσροφημένη μεθανόλη αντιδρά με το οξείδιο και διασπάται, δημιουργώντας μια μεθοξυ-ομάδα και μια υδροξυ-ομάδα. Μία πιθανότητα είναι να αντιδράσει η μοριακά προσροφημένη μεθανόλη με τη μεθοξυ-ομάδα (τρίτο στάδιο), ενώ μια δεύτερη πιθανότητα είναι να πραγματοποιηθεί η αντίδραση μεταξύ δύο προσροφημένων μεθοξυ-ομάδων (τέταρτο στάδιο). Στα δύο αυτά στάδια παράγεται ως προϊόν το DME. Ο συνδυασμός των υδροξυ-ομάδων (πέμπτο στάδιο) παράγει νερό, το οποίο, σε αυτή την αλληλουχία της αντίδρασης, θεωρείται ότι απορροφάται αμέσως στην αέρια φάση. Είναι επίσης πιθανό το νερό να διατηρηθεί στην επιφάνεια σε μοριακή μορφή πριν εκροφηθεί. [15]

Όσον αφορά την περίπτωση που η αντίδραση καταλύεται από όξινους ζεόλιθους, έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί. Οι Blaszkowski και van Santen [16], στην εργασία τους, παραθέτουν δύο πιθανά μονοπάτια. Στο πρώτο, το οποίο περιλαμβάνει δύο στοιχειώδη στάδια, η μεθανόλη, αρχικά, προσροφάται στον ζεόλιθο και στη συνέχεια, με την μετακίνηση ενός ζεολιθικού πρωτονίου, σχηματίζεται το ιόν H_3COH_2^+ . Το ιόν αυτό αφυδατώνεται αφήνοντας μια μεθοξυ-ομάδα συνδεδεμένη με την επιφάνεια του ζεόλιθου. Αργότερα, οι μεθοξυ-ομάδες της επιφάνειας μπορούν να αντιδράσουν με ένα άλλο μόριο μεθανόλης για να σχηματίσουν DME.

Σύμφωνα με το δεύτερο πιθανό μονοπάτι, η αντίδραση της μεθανόλης λαμβάνει χώρα στις όξινες θέσεις κατά Brønsted και κατά Lewis του ζεόλιθου. Από την αντίδραση αυτή παράγονται δύο προσροφημένα είδη, το $[\text{CH}_3\cdot\text{OH}_2]^+$ και το $[\text{CH}_3\text{O}]^-$, τα οποία κατά τη συμπύκνωση δίνουν DME και νερό. [16]

Η κινητική της χημικής αντίδρασης αφυδάτωσης μεθανόλης (B.1) με καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ έχει μελετηθεί από τους Bercic και Levec [17]. Στα πειράματά τους οι ερευνητές χρησιμοποίησαν έναν διαφορικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σε πίεση 146 kPa και θερμοκρασιακό εύρος 290 έως 360°C. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε τριμμένη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ώστε οι αντιστάσεις μεταφοράς μάζας και θερμότητας στο εσωτερικό του σωματιδίου να μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αποτελούνταν από μίγμα μεθανόλης/νερού σε διάφορες συγκεντρώσεις, ενώ σαν φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε N_2 . Τα προϊόντα του αντιδραστήρα αναλύονταν με τη βοήθεια αερίου χρωματογράφου.

Τα αποτελέσματα των ερευνητών έδειξαν ότι ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης ανά μονάδα μάζας καταλύτη δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$-r_{\text{MeOH}}' = \frac{k'K_{\text{MeOH}}^2 \left(C_{\text{MeOH}}^2 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{DME}}}{K_{\text{eq}}} \right)}{\left(1 + 2\sqrt{K_{\text{MeOH}}C_{\text{MeOH}}} + K_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{H}_2\text{O}} \right)^4} \quad (\text{B. 13})$$

όπου C_i είναι η συγκέντρωση κάθε συστατικού, k' η κινητική σταθερά του ρυθμού, K_{eq} η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας και K_i οι σταθερές προσρόφησης κάθε συστατικού. [17]

Η παραπάνω εξίσωση υποδεικνύει ότι η χημική αντίδραση (B.1) είναι στοιχειώδης και αμφίδρομη (η προς τα δεξιά αντίδραση είναι δεύτερης τάξης ως προς τη μεθανόλη και η προς τα αριστερά πρώτης τάξης ως προς το νερό και ως προς το DME). Ο όρος που αφορά την αντίστροφη αντίδραση αποτελείται από τρεις παράγοντες: τις συγκεντρώσεις τους νερού και του DME και την θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας. Ο όρος αυτός είναι σημαντικός όταν η εξίσωση χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση ενός ολοκληρωμένου βιομηχανικού ή πιλοτικού αντιδραστήρα (όπου οι συγκεντρώσεις του νερού και του DME είναι ίσες) και ιδιαίτερα κοντά στην έξοδο του αντιδραστήρα, όπου η συγκέντρωση του νερού είναι μεγαλύτερη από την συγκέντρωση της μεθανόλης. Σε αυτή την περίπτωση ο όρος της αντίστροφης αντίδρασης αυξάνεται κατά μήκος του αντιδραστήρα και επομένως μειώνει τον ρυθμό της αντίδρασης. [17]

Η εξάρτηση των σταθερών της εξίσωσης (B.13) δίνεται στις παρακάτω σχέσεις: [18], [19]

$$k' = 5,35 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{17280}{T}\right) \quad (\text{B. 14})$$

$$K_{\text{MeOH}} = 5,39 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{8487}{T}\right) \quad (\text{B. 15})$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 8,47 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{5070}{T}\right) \quad (\text{B. 16})$$

$$K_{eq} = \exp \left(\frac{4019}{T} + 3,707 \cdot \ln T - 2,793 \cdot 10^{-3} \cdot T + \right. \\ \left. + 3,8 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - \frac{6,561 \cdot 10^4}{T^3} - 26,64 \right) \quad (B.17)$$

Μια απλούστερη προσέγγιση, που δεν περιλαμβάνει όρους προσρόφησης, περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση: [2], [8]

$$-r'_{MeOH} = k_f' \left(f_{MeOH}^2 - \frac{f_{H_2O} f_{DME}}{K_{eq}} \right) \quad (B.18)$$

όπου f_i είναι η τάση διαφυγής κάθε συστατικού. Στην παραπάνω εξίσωση οι κινητική και η θερμοδυναμική σταθερά υπολογίζονται από τις εξισώσεις (B.19) και (B.17), αντίστοιχα. [2], [8]

$$k_f' = 1457,024 \cdot \exp \left(-\frac{78072,55}{R_{gas} T} \right) \quad (B.19)$$

Τέλος, όσον αφορά την πραγματοποίηση της αντίδρασης σε τροποποιημένους ζεόλιθους, οι Pedram et al. [13] έδειξαν ότι τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους με τον τροποποιημένο με ZnO_2 HZSM-5, στα οποία έχει γίνει αναφορά παραπάνω, προσαρμόζονταν καλύτερα στο κινητικό μοντέλο των Bercic και Levec (B.13). Οι ερευνητές, αγνοώντας τον όρο της αντίστροφης αντίδρασης, υπολόγισαν τη συνολική φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης 75,42 kJ/mol.

B.2 Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας στο Εσωτερικό Πορώδους Σφαιρικού Καταλυτικού Σωματιδίου

Κατά τη διεξαγωγή ετερογενών αντιδράσεων, η μεταφορά μάζας των αντιδρώντων πραγματοποιείται, αρχικά, από την κύρια μάζα του ρευστού προς την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου. Τα αντιδρώντα διαχέονται, στη συνέχεια, από την εξωτερική επιφάνεια, μέσω των πόρων, προς το εσωτερικό του καταλύτη, ενώ η αντίδραση πραγματοποιείται μόνο στην καταλυτική επιφάνεια των πόρων. [20]

Στην ενότητα αυτή θα αναλυθεί η αντίσταση κατά την εσωτερική μεταφορά μάζας, η οποία λαμβάνει χώρα στο χώρο μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας ενός σφαιρικού σωματιδίου και του εσωτερικού του.

B.2.1 Φαινόμενα Διαχυτότητα

Οι πόροι του καταλυτικού σωματιδίου δεν είναι ούτε ευθείες, ούτε και απόλυτα κυλινδρικοί, αλλά αποτελούν ένα δαιδαλώδες δίκτυο πόρων, αλληλοσυνδεδεμένων μεταξύ τους, όπου η επιφάνεια διατομής του κάθε πόρου διαφέρει, με τυχαίο τρόπο, με τους υπόλοιπους πόρους του καταλυτικού σωματιδίου. Η περιγραφή της διάχυσης στο εσωτερικό κάθε πόρου είναι πολύ δύσκολο να πραγματοποιηθεί. Για το λόγο

αυτό ορίζεται ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης, με σκοπό την περιγραφή της μέσης διάχυσης που λαμβάνει χώρα σε οποιοδήποτε σημείο r στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου. Θα ληφθούν υπόψη μόνο οι ακτινικές μεταβολές της συγκέντρωσης. Η ακτινική ροή, $W(r)$, ανά μονάδα επιφάνειας, θα βασίζεται στην συνολική επιφάνεια (κενός χώρος συν στερεό), η οποία επιτρέπει τη μεταφορά της διάχυσης (δηλαδή $4\pi r^2$) αντί μόνο του κενού χώρου. Η συγκεκριμένη μέθοδος για τη ροή μπορεί να εφαρμοστεί αν οριστεί κατάλληλα η φαινόμενη διαχυτότητα, D_e . [20]

Η φαινόμενη διαχυτότητα αποτελεί ένα σημαντικό μέγεθος για την περιγραφή και την ανάλυση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου, γιατί: [20]

1. Δεν διατίθεται το σύνολο της επιφάνειας για τη διάχυση των μορίων.
2. Οι πόροι σχηματίζουν ένα δαιδαλώδες δίκτυο.
3. Οι πόροι έχουν μεταβαλλόμενη επιφάνεια διατομής.

Μια σχέση που συνδέει το D_e με τη διαχυτότητα στην κύρια μάζα ή διαχυτότητα Knudsen είναι η εξής: [20]

$$D_e = \frac{D \cdot \varepsilon \cdot \sigma_c}{\tau} \quad (\text{B. 20})$$

όπου τ το δαιδαλώδες, ε το πορώδες και σ_c ο παράγοντας στένωσης του σωματιδίου. Ο παράγοντας στένωσης αντιπροσωπεύει τη μεταβολή της επιφάνειας διατομής η οποία επιτρέπει τη διάχυση και είναι συνάρτηση του λόγου της μέγιστης προς την ελάχιστη επιφάνεια διατομής των πόρων στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου. Συνήθεις τιμές για τα παραπάνω μεγέθη είναι: $\sigma_c = 0,8$, $\tau = 3,0$ και $\varepsilon = 0,40$. [20]

B.2.2 Διαφορική Εξίσωση Περιγραφής της Διάχυσης και της Αντίδρασης

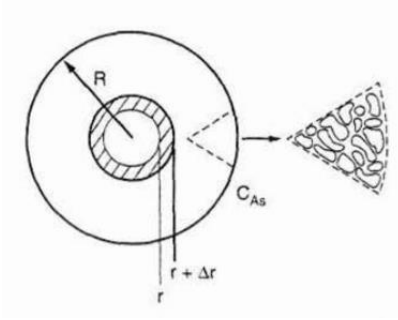
Στην συνέχεια, θα διατυπωθεί το ισοζύγιο μάζας, κατά mole, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, για το χημικό είδος A, που συμμετέχει στην μη αντιστρεπτή αντίδραση:



καθώς αυτό εισέρχεται, απομακρύνεται και αντιδρά σε ένα σφαιρικό καταλυτικό σωματίδιο, από τη θέση $r + \Delta r$ έως και r (Εικόνα 9): [20]

$$\begin{aligned} (\text{Είσοδος στο } r + \Delta r) - (\text{Έξοδος στο } r) - (\text{Κατανάλωση στο } \Delta r) &= 0 \\ W \cdot 4\pi r^2|_{r+\Delta r} - W \cdot 4\pi r^2|_r - -r_A''' \cdot 4\pi r_m^2 \Delta r &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B. 21})$$

όπου r_m είναι η μέση ακτίνα μεταξύ r και $r+\Delta r$.



Εικόνα 9. Εφαρμογή ισοζυγίου μάζας σε σφαιρικό καταλυτικό σωματίδιο [20]

Αφού διαιρέσουμε με $4\pi\Delta r$ και λάβουμε το όριο για $\Delta r \rightarrow 0$, παίρνουμε την εξής διαφορική εξίσωση:

$$\frac{d(W(r) \cdot r^2)}{dr} - (-r_A''')r^2 = 0 \quad (\text{B.22})$$

Ο παράγοντας $W(r)$ σε περίπτωση ισομοριακής αντιδιάχυσης ή όταν τα αέρια αντιδρώντα βρίσκονται σε αραιές συγκεντρώσεις, υπολογίζεται ως εξής:

$$W(r) = D_e \frac{dC_A}{dr}$$

Επιπλέον, υποθέτουμε ότι η αντίδραση είναι n-οστής τάξης ως προς την συγκέντρωση του A, δηλαδή:

$$-r_A''' = k_n''' \cdot C_A^n$$

Αντικαθιστώντας τα παραπάνω στην εξίσωση (B.22), παίρνουμε:

$$\frac{d\left(D_e \frac{dC_A}{dr} \cdot r^2\right)}{dr} - r^2 \cdot k_n''' \cdot C_A^n = 0 \quad (\text{B.23})$$

Τέλος, διαφορίζοντας τον πρώτο όρο και διαιρώντας με $r^2 D_e$, η εξίσωση (B.23) γράφεται: [20]

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) - \frac{k_n'''}{D_e} C_A^n = 0 \quad (\text{B.24})$$

Οι οριακές συνθήκες της παραπάνω διαφορικής εξίσωσης είναι: [20], [21]

1. Στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου, η συγκέντρωση είναι ίση με C_{As} .
2. Επειδή δεν υπάρχει ροή υλικού στην θέση $r = 0$, ισχύει $\frac{dC_A}{dr} \Big|_{r=0} = 0$.

B.2.3 Επίλυση της Διαφορικής Εξίσωσης για Αντίδραση Πρώτης Τάξης

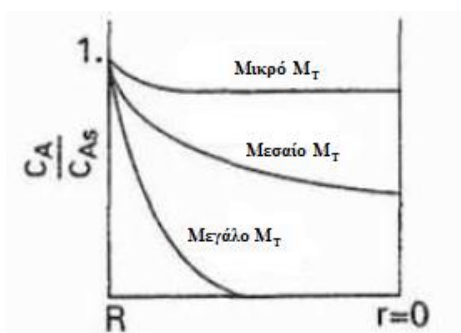
Στην περίπτωση αντίδρασης πρώτης τάξης, η διαφορική εξίσωση μπορεί να επιλυθεί εύκολα και έχει την παρακάτω λύση: [20], [21]

$$\frac{C_A(r)}{C_{AS}} = \frac{R \sinh\left(3 \cdot M_T \cdot \frac{r}{R}\right)}{r \sinh(3 \cdot M_T)} \quad (\text{B. 25})$$

όπου M_T το μέτρο Thiele (Thiele Modulus) για αντίδραση πρώτης τάξης: [20], [21]

$$M_T = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_1'''}{D_e}} \quad (\text{B. 26})$$

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η επίδραση της τιμής του M_T στην κατανομή της συγκέντρωσης στο καταλυτικό σωματίδιο: [20]



Διάγραμμα 3. Επίδραση του μέτρου Thiele στην κατανομή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος A στο σφαιρικό καταλυτικό σωματίδιο [20]

B.2.4 Παράγοντας Αποτελεσματικότητας

Για να υπολογιστεί πόσο μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης, λόγω της αντίστασης διάχυσης στους πόρους του καταλυτικού σωματιδίου, ορίζεται ο παράγοντας αποτελεσματικότητας, η , ως εξής: [20], [21]

$$\eta = \frac{\text{(Πραγματικός μέσος ρυθμός αντίδρασης στο σωματίδιο)}}{\text{(Ρυθμός αντίδρασης ανεπηρέαστος από διάχυση)}} \quad (\text{B. 27})$$

Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας υπολογίζεται, στην περίπτωση σφαιρικών καταλυτικών σωματιδίων, από το μέτρο Thiele, μέσω της εξίσωσης: [21]

$$\eta = \frac{1}{M_T} \left[\frac{1}{\tanh(3 \cdot M_T)} - \frac{1}{3 \cdot M_T} \right] \quad (\text{B. 28})$$

Στην περίπτωση αναντίστρεπτης αντίδρασης, n-οστής τάξης, το μέτρο Thiele υπολογίζεται από την σχέση: [21]

$$M_T = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{(n+1)k_n''' C_{As}^{n-1}}{2D_e}} \quad (\text{B.29})$$

B.3 Σπειροειδής Αντιδραστήρας Σειριακών Σωματιδίων

Ένας εργαστηριακός αντιδραστήρας μίνι-κλίμακας, που χρησιμοποιείται στην μελέτη καταλυτικών διεργασιών και στην εξαγωγή κινητικών δεδομένων, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων του, είναι ο σπειροειδής αντιδραστήρας (spiral reactor) σειριακών σωματιδίων.

Η δομή του, παρά την μικρή του κλίμακα, επιτρέπει την χρήση καταλυτικών σωματιδίων στις εμπορικές τους διαστάσεις, όπως αυτά χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές (με τυπικό μέγεθος 1-4 mm). Η γενική ιδέα του σπειροειδούς αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων βασίζεται στα πλεονεκτήματα που αναμένονται από ένα σύστημα που επιτρέπει σε όλα τα καταλυτικά σωματίδια να έρχονται σε επαφή με τις φάσεις που υπεισέρχονται στη διεργασία, επιτρέποντας, επίσης, υψηλές ταχύτητες ρευστών και εύκολη κατασκευή καταλυτικών κλινών. [22]

Ο σπειροειδής αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων, που παρουσιάζεται στην Εικόνα 10, που ακολουθεί, είναι ένας αντιδραστήρας δομημένης κλίνης, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε αντίδραση δύο ή τριών φάσεων που καταλύεται από στερεά σωματίδια. Περιλαμβάνει ένα σωλήνα με διάμετρο λίγο μεγαλύτερη από τη διάμετρο των σωματιδίων του καταλύτη, όπου τα στερεά σωματίδια εισάγονται διαδοχικά, ένα προς ένα, κατασκευάζοντας μία κλίνη όπου όλα τα σωματίδια βρίσκονται σε μια γραμμή. Έτσι, δημιουργείται μία σειριακή κλίνη σωματιδίων. Επειδή ο σωλήνας του αντιδραστήρα είναι αρκετά μακρύς, ώστε να περιέχει ικανοποιητική μάζα καταλύτη, για εξοικονόμηση χώρου και δυνατότητα ενσωμάτωσής του σε μικρούς τυπικούς φούρνους, μπορεί να περιστραφεί, ώστε να σχηματίσει έναν σπειροειδή αντιδραστήρα. [22], [23]



Εικόνα 10. Μορφή σπειροειδούς αντιδραστήρα [23]

Υπάρχουν ορισμένα πλεονεκτήματα στη χρήση σπειροειδών αντιδραστήρων για τη συλλογή κινητικών δεδομένων: [22], [23]

1. Οι επιφανειακές ταχύτητες υγρού και αερίου είναι πολύ υψηλότερες σε σχέση με τους κοινούς μικρούς και μίνι-κλίμακας αντιδραστήρες, λόγω της μικρής εσωτερικής διαμέτρου του αντιδραστήρα.
2. Λόγω της γεωμετρίας του σπειροειδούς αντιδραστήρα, τόσο η αέρια όσο η υγρή φάση αναγκάζονται να ρέουν πάνω από όλα τα καταλυτικά σωματίδια, αποφεύγοντας φαινόμενα παράκαμψης (bypassing), κανάλωσης (channeling) και μερικής διαβροχής (poor gas distribution), σε οποιοδήποτε ρυθμό ροής.
3. Η μάζα καταλύτη που χρησιμοποιείται είναι μικρότερη από 10 g.
4. Η κατασκευή των κλινών είναι πολύ εύκολη.
5. Το φόρτωμα του αντιδραστήρα είναι εύκολα αναπαραγωγίσιμο.
6. Αποφεύγονται τα θερμά σημεία (hot spots) και οι ακτινικές κατανομές θερμοκρασίας.
7. Η πτώση πίεσης είναι αμελητέα.
8. Η σταθερότητα της λειτουργίας του σπειροειδούς αντιδραστήρα είναι καλύτερη από εκείνη των κοινών αντιδραστήρων μίνι-κλίμακας, σε πολύ χαμηλές ταχύτητες αερίου και υγρού.

B.4 Μαθηματικά Εργαλεία

B.4.1 Μέθοδος Newton για μη-Γραμμικά Συστήματα

Ένα σύστημα $n \times n$ μη-γραμμικών εξισώσεων έχει την παρακάτω μορφή: [24]

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ \vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases}$$

ή σε διανυσματική μορφή:

$$\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0}$$

όπου $\vec{f} = (f_1, f_2, \dots, f_n)^T$ και $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$.

Η μέθοδος Newton για την επίλυση μη-γραμμικών συστημάτων βασίζεται στην μέθοδο των Newton-Raphson για μια απλή μη-γραμμική εξίσωση. [24]

Έστω $\vec{x}^{(k+1)}$ η τιμή του διανύσματος \vec{x} στην $(k+1)$ -επανάληψη της μεθόδου. Τότε θα ισχύει η επαναληπτική σχέση:

$$\vec{x}^{(k+1)} = \vec{x}^{(k)} + \delta\vec{x}^{(k)}, k = 0, 1, 2, \dots$$

Αν η $\vec{x}^{(k+1)}$ είναι μια βελτιωμένη προσέγγιση του \vec{x} , τότε θα είναι

$$\vec{f}(\vec{x}^{(k+1)}) \approx \vec{0} \text{ ή } \vec{f}(\vec{x}^{(k)} + \delta\vec{x}^{(k)}) \approx \vec{0}$$

Αν αναπτύξουμε την παραπάνω σχέση σε σειρά, εφαρμόζοντας το n-διάστατο ανάπτυγμα Taylor, θα προκύψει η σχέση:

$$\vec{f}(\vec{x}^{(k)} + \delta\vec{x}^{(k)}) = \vec{f}(\vec{x}^{(k)}) + \nabla\vec{f}(\vec{x}^{(k)})\delta\vec{x}^{(k)} + \dots$$

όπου ∇ είναι ένας διανυσματικός τελεστής μερικών παραγώγων ως προς κάθε ένα από τα n στοιχεία του διανύσματος \vec{x} . Παραλείποντας όλους τους όρους που περιέχουν δυνάμεις του $\delta\vec{x}^{(k)}$ μεγαλύτερες του 1 προκύπτει:

$$\vec{f}(\vec{x}^{(k)}) + J_k(\vec{x}^{(k)})\delta\vec{x}^{(k)} \cong \vec{0}$$

όπου $J_k(\vec{x}^{(k)}) = [\partial f_i(\vec{x}^{(k)}) / \partial x_j]$ για $i=1, 2, \dots, n$ και $j=1, 2, \dots, n$, είναι ο Ιακωβιανός (Jacobian) πίνακας. Ο δείκτης k δηλώνει ότι ο πίνακας υπολογίζεται στο σημείο $\vec{x}^{(k)}$. [24]

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ο επαναληπτικός τύπος της μεθόδου Newton:

$$\vec{x}^{(k+1)} = \vec{x}^{(k)} - J_k^{-1}(\vec{x}^{(k)}) \cdot \vec{f}(\vec{x}^{(k)}), k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{B.30})$$

Αν ο Ιακωβιανός πίνακας δεν είναι ομαλός, τότε δεν υπολογίζεται ο αντίστροφός του και επομένως, δεν μπορεί να εφαρμοστεί η (B.30). [24]

Στην πράξη, δεν αντιστρέφουμε άμεσα τον πίνακα $J_k(\vec{x}^{(k)})$, αλλά αντίθετα επιλύουμε το γραμμικό σύστημα:

$$J_k(\vec{x}^{(k)})\delta\vec{x}^{(k)} = -\vec{f}(\vec{x}^{(k)}) \quad (\text{B.31})$$

και εν συνεχεία, υπολογίζουμε την επόμενη προσέγγιση

$$\vec{x}^{(k+1)} = \vec{x}^{(k)} + \delta\vec{x}^{(k)} \quad (\text{B.32})$$

Με την έννοια αυτή, η μέθοδος Newton αντικαθιστά ένα σύστημα μη-γραμμικών εξισώσεων με ένα σύστημα γραμμικών εξισώσεων. Επειδή οι λύσεις των δύο συστημάτων γενικά δεν ταυτίζονται, η διαδικασία πρέπει να λαμβάνεται μέχρις ότου η προσεγγιστική λύση να έχει την επιθυμητή ακρίβεια. [24]

B.4.2 Μέθοδος Runge-Kutta 4ης Τάξης για Επίλυση Διαφορικής Εξίσωσης 1ης Τάξης

Ένα πρόβλημα αρχικών τιμών πρώτης τάξης έχει την ακόλουθη μορφή: [24]

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), a \leq x \leq b$$

$$y(a) = y_0$$

Έστω ο ακέραιος $n > 0$ και $h = (b-a)/n$. Διαιρούμε το διάστημα $[a, b]$ σε n υποδιαστήματα με τα σημεία:

$$x_i = a + i \cdot h, i = 1, 2, \dots, n$$

Έστω w_i η προσέγγιση της $y(x_i)$ για $i=1, 2, \dots, n$. Δηλαδή, η w_i θα προσεγγίζει την λύση $y(x)$ στο i -οστό σημείο x_i . Για την αρχική συνθήκη θέτουμε:

$$w_0 = y_0$$

Αν υποθέσουμε ότι η τιμή w_i έχει υπολογιστεί, τότε υπολογίζουμε και την τιμή w_{i+1} , ως εξής:

$$w_{i+1} = w_i + \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6} \quad (\text{B.33})$$

όπου:

$$\begin{bmatrix} k_1 = f(x_i, w_i) \cdot h \\ k_2 = f(x_i + \frac{h}{2}, w_i + \frac{k_1}{2}) \cdot h \\ k_3 = f(x_i + \frac{h}{2}, w_i + \frac{k_2}{2}) \cdot h \\ k_4 = f(x_i + h, w_i + k_3) \cdot h \end{bmatrix} \quad (\text{B.34})$$

για κάθε $i = 0, 1, 2, \dots, n - 1$.

Η μέθοδος που περιγράφηκε αποτελεί την μέθοδο Runge-Kutta 4^{ης} τάξης. [24]

B.4.3 Μέθοδος Αριστοποίησης Nelder-Mead (Simplex)

Η μέθοδος Nelder-Mead ή μέθοδος Simplex αποτελεί μια επαναληπτική μέθοδο ελαχιστοποίησης μιας πραγματικής συνάρτησης, f , με n μεταβλητές, χωρίς περιορισμούς. Έστω $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_{n+1}$, $n+1$ σημεία τα οποία ορίζουν τη μήτρα Simplex, $S = \{\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_{n+1}\}$. Σε κάθε σημείο \vec{x}_i η τιμή της συνάρτησης f είναι $f(\vec{x}_i) = f_i$. Σε κάθε επανάληψη της μεθόδου το χειρότερο διάνυσμα της μήτρας αντικαθίσταται με ένα καλύτερο, χρησιμοποιώντας μία από τις τρεις λειτουργίες: αντανάκλαση, συστολή και διαστολή. [25]

Στο πρώτο βήμα κάθε επανάληψης πραγματοποιείται ταξινόμηση των \vec{x}_i , έτσι ώστε να ισχύει:

$$f_1 \leq f_2 \leq \dots \leq f_{n+1}$$

Στην συνέχεια, υπολογίζεται το σημείο \vec{x}_0 , το οποίο αποτελεί το κεντροειδές των n καλύτερων σημείων, δηλαδή όλων των \vec{x}_i , με $i=1, \dots, n$:

$$\vec{x}_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \vec{x}_i \quad (\text{B. 35})$$

Το επόμενο βήμα είναι ο υπολογισμός του σημείου \vec{x}_r , που αποτελεί την αντανάκλαση (reflection) του σημείου \vec{x}_{n+1} και υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\vec{x}_r = (1 + \alpha) \cdot \vec{x}_0 - \alpha \cdot \vec{x}_{n+1} \quad (\text{B. 36})$$

όπου α είναι μια θετική σταθερά που ονομάζεται συντελεστής αντανάκλασης. [25]

Εάν η τιμή της συνάρτησης στο \vec{x}_r , f_r , βρίσκεται μεταξύ του f_1 και του f_n , τότε πραγματοποιείται αντικατάσταση του \vec{x}_{n+1} από το \vec{x}_r και ολοκληρώνεται η επανάληψη. [25]

Εάν το f_r είναι μικρότερο από το f_1 , τότε πραγματοποιείται διαστολή (expansion) μέσω του υπολογισμού του \vec{x}_e , σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\vec{x}_e = \gamma \cdot \vec{x}_r + (1 - \gamma) \cdot \vec{x}_0 \quad (\text{B. 37})$$

όπου γ είναι ο συντελεστής διαστολής, ο οποίος έχει τιμή μεγαλύτερη της μονάδας. Εάν το f_e είναι μικρότερο από το f_1 , τότε πραγματοποιείται αντικατάσταση του \vec{x}_{n+1} από το \vec{x}_e . Διαφορετικά, έχουμε αποτυχημένη διαστολή και το \vec{x}_{n+1} αντικαθιστάται από το \vec{x}_r . Και στις δύο περιπτώσεις μετά την αντικατάσταση ολοκληρώνεται η επανάληψη. [25]

Εάν το f_r είναι μεγαλύτερο από το f_n , τότε υπάρχουν δύο ενδεχόμενα: Το f_r να είναι μικρότερο ή μεγαλύτερο από το f_{n+1} . Στην πρώτη περίπτωση ($f_r < f_{n+1}$) πραγματοποιείται αντικατάσταση του \vec{x}_{n+1} από το \vec{x}_r , ενώ στην δεύτερη ($f_r > f_{n+1}$) δεν πραγματοποιείται κάποια αντικατάσταση. Και στις δύο περιπτώσεις πραγματοποιείται συστολή (contraction) μέσω του υπολογισμού του \vec{x}_c , σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

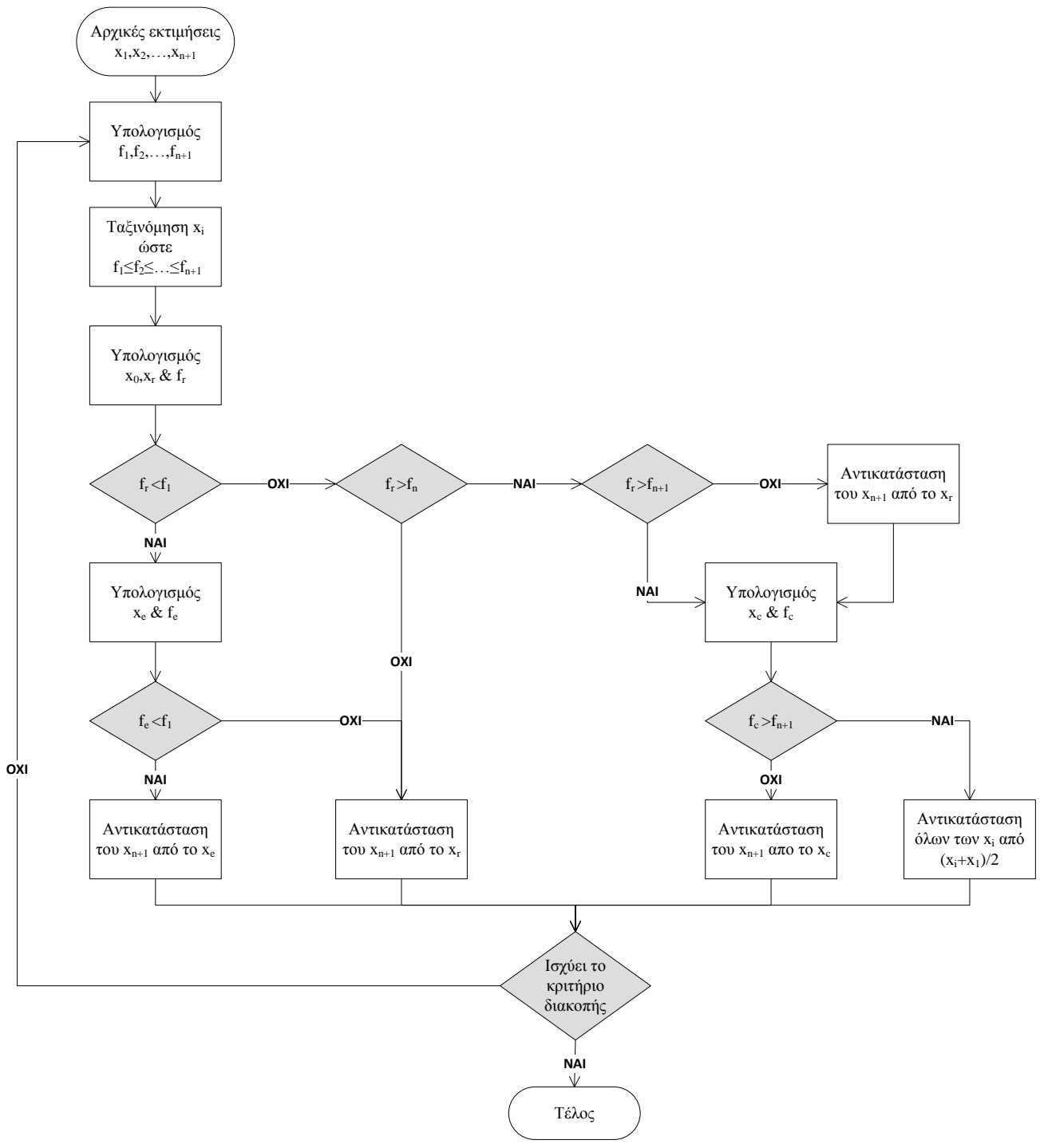
$$\vec{x}_c = \beta \cdot \vec{x}_{n+1} + (1 - \beta) \cdot \vec{x}_0 \quad (\text{B. 38})$$

όπου β είναι ο συντελεστής συστολής, ο οποίος ανήκει στο διάστημα μεταξύ 0 και 1. Στην συνέχεια, εάν το f_c είναι μικρότερο από το f_{n+1} , τότε το \vec{x}_{n+1} αντικαθιστάται από το \vec{x}_c και ολοκληρώνεται η επανάληψη. Σε αντίθετη περίπτωση απαιτείται η αντικατάσταση όλων των \vec{x}_i σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση, πριν την ολοκλήρωση της επανάληψης. [25]

$$\vec{x}_i = \frac{\vec{x}_i + \vec{x}_1}{2} \quad (\text{B. 39})$$

Οι Nelder και Mead [25] πρότειναν τις ακόλουθες τιμές για τους συντελεστές που αναφέρθηκαν παραπάνω: $\alpha=1$, $\gamma=2$ και $\beta=0,5$.

Στο σχήμα της επόμενης σελίδας παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της μεθόδου Simplex:



Εικόνα 11. Διάγραμμα ροής της μεθόδου Simplex

Γ Πειραματικό Μέρος

Όπως έχει αναφερθεί, σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη της διεργασίας καταλυτικής αφυδάτωσης της μεθανόλης προς σχηματισμό DME. Οι καταλύτες που εξετάστηκαν ήταν μία εμπορική και μία εργαστηριακά παρασκευασμένη Al_2O_3 καθώς και δύο εργαστηριακές $Al_2O_3-ZrO_2$, με συγκέντρωση Zr 5 και 10% κατά βάρος. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε μίνι-κλίμακας σπειροειδή αντιδραστήρα, με φέρον αέριο της υγρής τροφοδοσίας H_2 , το οποίο αναμένεται να έχει θετική επίδραση και στην αποδραστικοποίηση των καταλυτών. Η καταλυτική δραστηριότητα μελετήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος 220-325°C, σε πίεση 30 atm και σε εύρος παροχής υγρής και αέριας τροφοδοσίας 3-9 g/h και 0,5-2 NL/h, αντίστοιχα. Σε κάθε πείραμα, το σύστημα ερχόταν σε μόνιμη κατάσταση μετά από 3-4 ώρες παροχής υγρής τροφοδοσίας και στην συνέχεια, πραγματοποιούνταν δειγματοληψίες. Οι πρώτοι κύκλοι πειραμάτων είχαν στόχο την εύρεση της κατάλληλης διαδικασίας για τη συλλογή αξιόπιστων πειραματικών δεδομένων.

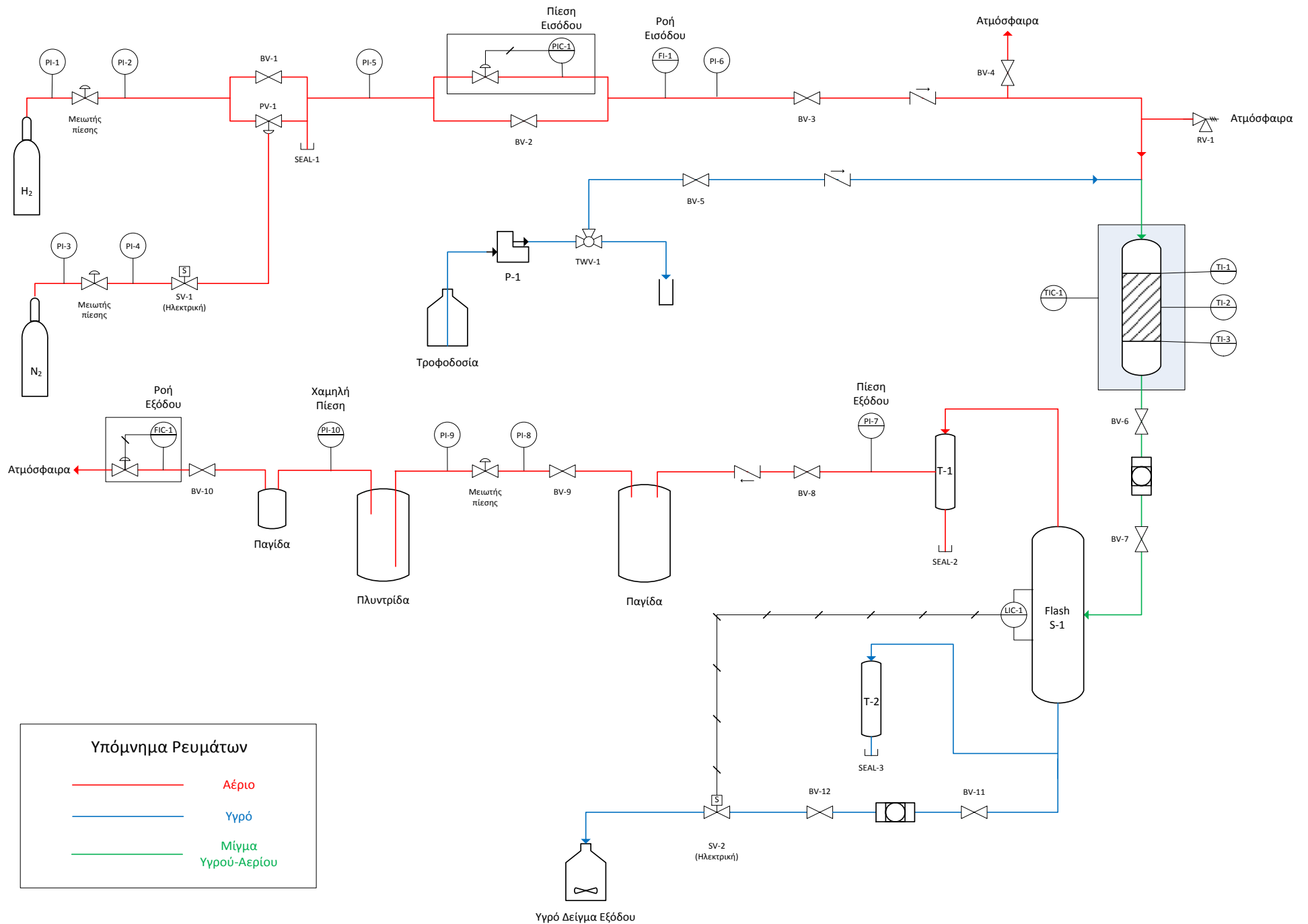
Γ.1 Πειραματική Διάταξη

Γ.1.1 Περιγραφή της Μονάδας

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η “Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας Μίνι-κλίμακας” της Μονάδας Μηχανικής Διεργασιών Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.. Το διάγραμμα ροής της μονάδας φαίνεται στην Εικόνα 12, παρακάτω.

Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται η μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας είναι ο σπειροειδής αντιδραστήρας, που βρίσκεται τοποθετημένος σε φούρνο, ο διαχωριστής αερίου-υγρού, στην έξοδο του αντιδραστήρα, η εμβολοφόρος αντλία και η φιάλη με συμπιεσμένο H_2 , που τροφοδοτούν τον αντιδραστήρα με υγρό και αέριο, αντίστοιχα και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής ελέγχου της μονάδας.

Η φιάλη του βιομηχανικού H_2 κατά τα πειράματα βρισκόταν στα 100 bar και περιλαμβάνει μειωτήρα πίεσης. Στην γραμμή του H_2 , αμέσως μετά την φιάλη, βρίσκεται η πνευματική βάνα PV-1. Η βάνα αυτή είναι συνδεδεμένη με την γραμμή του N_2 και είναι ανοικτή μόνο όταν είναι συμπιεσμένη με N_2 σε πίεση μεγαλύτερη από 5 bar. Ο χειρισμός της πνευματικής βάνας γίνεται μέσω της ηλεκτρικής βάνας SV-1, η οποία ελέγχεται από τον υπολογιστή ελέγχου. Κατά τη φυσιολογική λειτουργία της μονάδας, η βάνα SV-1 είναι ανοικτή, οπότε επιτρέπεται η συμπίεση της PV-1 με N_2 και επομένως η ροή H_2 . Η φιάλη του N_2 διαθέτει μειωτήρα πίεσης για ρύθμιση της πίεσης στα 5 bar και κατά τα πειράματα βρισκόταν στα 100 bar. Στην γραμμή του H_2 , αμέσως μετά τη βάνα PV-1, βρίσκεται μανόμετρο (PI-5) το οποίο μετράει την πίεση στο τμήμα μεταξύ του μειωτήρα της φιάλης H_2 και του ρυθμιστή πίεσης (PIC-1).



Εικόνα 12. Διάγραμμα ροής "Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας Μίνι-κλίμακας"

Η ρύθμιση της πίεσης λειτουργίας της μονάδας πραγματοποιείται στην είσοδο με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού ρυθμιστή πίεσης (PIC-1, Brooks) που διαθέτει σύστημα μέτρησης της κατωρευματικής πίεσης και βελονοειδή βάνια για τη ρύθμισή της. Ο ρυθμιστής πίεσης μπορεί να ρυθμίσει μέγιστη πίεση 90 bar, ενώ διαθέτει στοιχεία ρύθμισης P και I, στα οποία μπορεί να επέμβει ο χειριστής με κατάλληλη περιστροφή των αντίστοιχων κοχλιών για την επίτευξη καλύτερης απόκρισης της εισερχόμενης ροής H₂. Στην συνέχεια της γραμμής βρίσκονται τοποθετημένα, κατά σειρά, ένα ηλεκτρονικό μετρητικό μαζικής ροής H₂ (FI-1, Brooks), ένα μανόμετρο (PI-6) και μία βάνια (BV-3).

Η ρύθμιση της υγρής παροχής γίνεται μέσω της εμβολοφόρου αντλίας P-1 (Marathon I HPLC pump της εταιρίας Rigas Labs), η οποία έχει εύρος λειτουργίας 1-600 mL/h. Η υγρή τροφοδοσία βρίσκεται αποθηκευμένη σε γυάλινη φιάλη όγκου 250 mL, η οποία είναι καλυμμένη με ένα αδιαφανές άκαμπτο πλαστικό περίβλημα για προστασία. Το υγρό που τροφοδοτείται από την αντλία οδηγείται, μέσω της τρίοδης βάνιας TWV-1, είτε σε ειδικό δοχείο (κατά τον καθαρισμό της κεφαλής της αντλίας) είτε στο σημείο ανάμειξης με το αέριο ρεύμα, ακριβώς πριν την είσοδο του αντιδραστήρα (κατά την φυσιολογική λειτουργία της μονάδας).

Τόσο στην γραμμή του υγρού όσο και στην γραμμή το αερίου, πριν τα δύο ρεύματα συναντηθούν στο σημείο ανάμειξης, υπάρχουν τοποθετημένες ανεπίστροφες βάνες για την προστασία των ηλεκτρονικών οργάνων αερίου από επιστροφή υγρού και της αντλίας από επιστροφή αερίου.

Ο αντιδραστήρας αποτελείται από έναν σπειροειδή σωλήνα κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα SS316, εσωτερικής διαμέτρου 2,1 mm και συνολικού μήκους ανάλογου της μάζας καταλύτη και της φόρτωσης που ακολουθείται (0,9-1,1 m στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής). Για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα χρησιμοποιείται φούρνος που λειτουργεί με αντίσταση και αέρα. Η αντίσταση είναι ισχύος 2 kW, ενώ ο αέρας τροφοδοτείται μέσω ενός φυσητήρα. Κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης βρίσκονται τοποθετημένα τρία θερμοστοιχεία (TI-1 έως TI-3) που χρησιμοποιούνται για την καταγραφή της θερμοκρασίας και ένα θερμοστοιχείο (TIC-1) που χρησιμοποιείται από τον φούρνο ως ρυθμιστικό. Οι επαφές των θερμοστοιχείων σταθεροποιούνται στο εξωτερικό μέρος του σωλήνα-αντιδραστήρα ανάμεσα στις σπείρες του.

Το μίγμα των προϊόντων του αντιδραστήρα, μετά την έξοδό του από τον φούρνο, ψύχεται από το περιβάλλον και αφού διέλθει από φίλτρο, εισέρχεται στον διαχωριστή αερίου-υγρού (Flash S-1) που λειτουργεί στην ίδια πίεση με την έξοδο του αντιδραστήρα.

Το υγρό από τον πυθμένα του διαχωριστή εξέρχεται με το άνοιγμα μια ηλεκτρικής βάνιας (SV-2) η οποία είναι ρυθμισμένη να ανοίγει όταν η στάθμη του υγρού στον διαχωριστή είναι μεγαλύτερη από την επιθυμητή τιμή που ορίζεται από τον χειριστή. Το ύψος της στάθμης του υγρού στον διαχωριστή υπολογίζεται από την υδροστατική

πίεση η οποία μετριέται με τη βοήθεια ενός μετρητή διαφοράς πίεσης μεταξύ του πυθμένα και της κορυφής του διαχωριστή (η μέτρηση λαμβάνει χώρα στα δοχεία T-1 και T-2). Ανάμεσα στη βάνα BV-12 και την ηλεκτροβάνα SV-2 υπάρχει τριχοειδής σωλήνας εσωτερικής διαμέτρου 0,254 mm και μήκους 8 m για ανάπτυξη διαφοράς πίεσης και μείωσης της ροής του υγρού που εξέρχεται σε κάθε άνοιγμα της ηλεκτροβάνας.

Στην έξοδο της SV-2 βρίσκεται τοποθετημένο δοχείο συλλογής του υγρού δείγματος. Το περιεχόμενο του δοχείου κατά την διάρκεια πειραμάτων αναδεύεται με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα.

Το αέριο από την κορυφή του διαχωριστή οδηγείται σε παγίδα για τη συγκράτηση τυχόν σταγονιδίων και την προστασία των ηλεκτρονικών οργάνων. Η γραμμή μέχρι την παγίδα περιλαμβάνει ένα ηλεκτρονικό μανόμετρο (PI-7) και μία ανεπίστροφη βάνα. Μετά την παγίδα βρίσκεται μειωτήρας πίεσης, ο οποίος μειώνει την πίεση του αερίου στα 7 bar περίπου, μία πλυντρίδα, η οποία κατά την διάρκεια των πειραμάτων δεν περιέχει κάποιο υγρό και μια δεύτερη παγίδα, μικρότερου μεγέθους. Στην έξοδο της πλυντρίδας βρίσκεται ηλεκτρονικό μανόμετρο (PI-10).

Η μαζική παροχή εξόδου του H₂ προς την ατμόσφαιρα ρυθμίζεται σε μία επιθυμητή τιμή με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού ρυθμιστή μαζικής ροής H₂ (FIC-1, Brooks) ο οποίος περιλαμβάνει σύστημα μέτρησης της μαζικής ροής H₂ και βελονοειδή βάνα για την ρύθμισή της. Τελικά, το αέριο απορρίπτεται στην ατμόσφαιρα. Υπάρχει δυνατότητα συλλογής δείγματος από το αέριο εξόδου, με την βοήθεια σύριγγας.

Η πλειοψηφία των τμημάτων της μονάδας αυτής, όπως σωληνώσεις, συνδέσεις, αντιδραστήρας και παγίδες είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα SS316. Οι σωληνώσεις έχουν εξωτερική διάμετρο 1/8'' και εσωτερική διάμετρο 2,1 mm. Τα ασφαλή όρια που μπορεί να λειτουργήσει η μονάδα είναι 400°C και 90 bar.

Για τον έλεγχο της μονάδας και τη συλλογή δεδομένων χρησιμοποιούνται κάρτες Adam και το λογισμικό Adam View. Με το πρόγραμμα αυτό οι τιμές όλων των παραμέτρων λειτουργίας της μονάδας, όπως η πίεση εισόδου και εξόδου και η μαζική ροή του αερίου στην είσοδο και έξοδο, η πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα, η θερμοκρασία της κλίνης και το ύψος του διαχωριστή, καταγράφονται ανά δευτερόλεπτο.

Γ.1.2 Λειτουργία της Μονάδας

Ο Πίνακας 5 περιέχει τη φυσιολογική θέση κάθε βάνας, όταν η μονάδα είναι συμπιεσμένη:

Πίνακας 5. Φυσιολογική θέση κάθε βάνας της μονάδας

Βάνα	Κλειστή μονάδα	Φυσιολογική λειτουργία μονάδας	Βάνα	Κλειστή μονάδα	Φυσιολογική λειτουργία μονάδας
BV-1	κλειστή	κλειστή	BV-9	ανοικτή	ανοικτή
BV-2	κλειστή	κλειστή	BV-10	ανοικτή	ανοικτή
BV-3	κλειστή	ανοικτή	BV-11	κλειστή	ανοικτή
BV-4	κλειστή	κλειστή	BV-12	ανοικτή	ανοικτή
BV-5	κλειστή	ανοικτή	PV-1	κλειστή	ανοικτή
BV-6	ανοικτή	ανοικτή	RV-1	κλειστή	κλειστή
BV-7	ανοικτή	ανοικτή	SV-1	κλειστή	ανοικτή
BV-8	ανοικτή	ανοικτή	TWV-1	προς δοχείο	προς αντιδραστήρα

Για τη λειτουργία της μονάδας, όταν αυτή είναι συμπιεσμένη, ακολουθούνται οι παρακάτω διαδικασίες:

Διαδικασία έναρξης μονάδας

1. Άνοιγμα των τροφοδοτικών, της μονάδας των καρτών και του ηλεκτρονικού υπολογιστή
2. Άνοιγμα της βάνας BV-3
3. Άνοιγμα και εκτέλεση του προγράμματος ADAMView Runtime
4. Ορισμός της ροής εξόδου του αερίου στα 3-4 NL/h
5. Άνοιγμα του φυσητήρα του φούρνου
6. Προετοιμασία θερμοπρογράμματος του φούρνου
7. Αναμονή για σταθεροποίηση της ροής αερίου στην είσοδο
8. Ορισμός της ροής εξόδου του αερίου στην επιθυμητή τιμή
9. Αναμονή για σταθεροποίηση της ροής αερίου σε είσοδο και έξοδο
10. Ενεργοποίηση του φούρνου
11. Ρύθμιση των βανών BV-5 και TWV-1, ώστε η έξοδος της αντλίας να επικοινωνεί με το ειδικό δοχείο συλλογής
12. Ξέπλυμα της κεφαλής και απαερίωση της αντλίας με ροή τροφοδοσίας (λειτουργία PRIME)
13. Αναμονή για επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα
14. Ρύθμιση των βανών BV-5 και TWV-1, ώστε η έξοδος της αντλίας να επικοινωνεί με τον αντιδραστήρα
15. Ενεργοποίηση της αντλίας
16. Τοποθέτηση του προστατευτικού καλύμματος της αντλίας
17. Αναμονή για επίτευξη στάθμης στο διαχωριστή
18. Άνοιγμα της βάνας BV-11
19. Ορισμός επιθυμητής τιμής στάθμης στο διαχωριστή

Διαδικασία τερματισμού μονάδας

1. Κλείσιμο της αντλίας
2. Απενεργοποίηση φούρνου
3. Ορισμός επιθυμητής τιμής στάθμης στο διαχωριστή στα 20-40 mm
4. Ρύθμιση των βανών BV-5 και TWV-1, ώστε η έξοδος της αντλίας να επικοινωνεί με το ειδικό δοχείο συλλογής
5. Ξέπλυμα της κεφαλής της αντλίας με διαλύτη (λειτουργία PRIME)
6. Αναμονή για σταθεροποίηση της στάθμης
7. Ορισμός της επιθυμητής τιμής στάθμης στο διαχωριστή στα 350 mm
8. Κλείσιμο της βάνας BV-11
9. Αναμονή για μείωση θερμοκρασίας
10. Κλείσιμο της παροχής αερίου
11. Κλείσιμο του φυσητήρα του φούρνου
12. Τερματισμός και κλείσιμο του προγράμματος ADAMView Runtime
13. Κλείσιμο του υπολογιστή, της μονάδας καρτών και των τροφοδοτικών
14. Κλείσιμο της βάνας BV-3

Τα βήματα για συμπίεση και αποσυμπίεση της μονάδας περιγράφονται παρακάτω:

Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας

1. Ρύθμιση της στάθμης του διαχωριστή στα 10 mm περίπου
2. Ορισμός της επιθυμητής τιμής στάθμης στο διαχωριστή στα 350 mm
3. Κλείσιμο της βάνας BV-11
4. Κλείσιμο της παροχής αερίου
5. Τερματισμός και κλείσιμο του προγράμματος ADAMView Runtime
6. Άνοιγμα του προγράμματος ADANView Builder
7. Ορισμός της ράμπας πίεσης σε τιμή ατμοσφαιρικής πίεσης ως εξής:

Time	1,0	1,0
Pressure	1,00	1,00

8. Αποθήκευση και κλείσιμο του προγράμματος ADANView Builder
9. Άνοιγμα και εκτέλεση του προγράμματος ADAMView Runtime
10. Ορισμός της ροής εξόδου του αερίου στα 6-8 NL/h. Όταν η πίεση πέσει κάτω από 7-8 bar πρέπει να μειωθεί η ροή του αερίου, σε περίπτωση που το ρυθμιστικό ροής H₂, FIC-1 στην έξοδο δεν έχει το επιθυμητό ΔP για ρύθμιση τέτοιων υψηλών ροών.
11. Αναμονή για πτώση της πίεσης στα 1,8-1 bar
12. Κλείσιμο της παροχής αερίου
13. Τερματισμός του προγράμματος ADAMView Runtime
14. Κλείσιμο της βάνας BV-3
15. Άνοιγμα των SEAL-2 και SEAL-3

Διαδικασία συμπίεσης μονάδας (για αύξηση της πίεσης από 1 σε 30 bar σε 1 ώρα)

1. Άνοιγμα και εκτέλεση του προγράμματος ADAMView Runtime
2. Άνοιγμα της βάνας BV-3
3. Ορισμός της ράμπας πίεσης ως εξής:

Time	100	3700
Pressure	1,00	30,00

4. Αναμονή για επίτευξη επιθυμητής πίεσης
5. Τερματισμός και κλείσιμο του προγράμματος ADAMView Runtime
6. Άνοιγμα του προγράμματος ADANView Builder
7. Ορισμός της ράμπας πίεσης ως εξής:

Time	1,0	1,0
Pressure	30,00	30,00

8. Αποθήκευση και κλείσιμο του προγράμματος ADANView Builder

Γ.2 Καταλυτικές Κλίνες

Για τα πειράματα αφυδάτωσης της μεθανόλης χρησιμοποιήθηκαν οι εξής καταλύτες:

Πίνακας 6. Καταλύτες που μελετήθηκαν

Καταλύτης	Τύπος καταλύτη	Μέγεθος σωματιδίων
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Εμπορικός	0,315-0,5 mm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Εμπορικός	1,8 mm
m- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Zr:10 wt% b ₃ calcined 400°C)	Εργαστηριακά παρασκευασμένος	0,315-0,5 mm
m- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Zr:5 wt% b ₁ calcined 400°C)	Εργαστηριακά παρασκευασμένος	0,315-0,5 mm
m- Al_2O_3 (b ₆₋₃ calcined 400°C)	Εργαστηριακά παρασκευασμένος	0,315-0,5 mm

Οι εργαστηριακοί καταλύτες παρασκευάστηκαν από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Φώτη Κατσαρού του ερευνητικού κέντρου “Δημόκριτος”. Για την εργαστηριακά παρασκευασμένη m- Al_2O_3 υιοθετήθηκε η μέθοδος που περιγράφεται από τους Yuan et al [26]. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη συνεργετική αυτο-συνάθροιση υποκινούμενη από εξάτμιση (evaporation induced self-assembly ή EISA) με τη χρήση του μη ιοντικού συμπολυμερούς Pluronic P123 ως επιφανειοδραστικό μόριο. Μια ποσότητα 2 g P123 διαλύθηκε σε 40 mL αιθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, προστέθηκαν στο διάλυμα 3,2 mL νιτρικού οξέος, 65% κατά βάρος και 0,01 mol ισοπροποξειδίου του αργιλίου, υπό έντονη ανάδευση για 8 ώρες. Το λαμβανόμενο διάλυμα χύθηκε τελικά σε τρυβλίο Perti και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 60°C σε αέρα για 2-4 μέρες, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης και να

συμπυκνωθεί το υλικό. Για τους καταλύτες m- γ - Al_2O_3 - ZrO_2 στο αρχικό μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε οξυχλωριούχο ζirkόνιο ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Οι καταλύτες, που εξετάστηκαν, αναλύθηκαν από την ομάδα του ερευνητικού κέντρου “Δημόκριτος”. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα βασικά αποτελέσματα των αναλύσεων, ενώ στο Παράρτημα I.1 παρουσιάζονται οι αναλύσεις ποροσιμετρίας N_2 , XRD και SEM που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 7. Βασικά χαρακτηριστικά καταλυτών

Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	Συνολικός όγκος πόρων (cm^3/g)	Μέσο μέγεθος πόρων (nm)	Δομή
γ - Al_2O_3	210	0,52	9,96	κρυσταλλικός
m- Al_2O_3	344	0,48	5,50	άμορφος
m- γ - Al_2O_3 - ZrO_2 (Zr:5%)	250	0,27	4,37	άμορφος
m- γ - Al_2O_3 - ZrO_2 (Zr:10%)	179	0,24	5,35	άμορφος

Η εμπορική αλούμινα με μέγεθος σωματιδίων 0,315-0,5 mm παρασκευάστηκε με λειοτρίβηση σφαιρικών σωματιδίων διαμέτρου 1,8 mm και κοσκίνισμα για συλλογή του επιθυμητού κλάσματος. Επειδή οι εργαστηριακά παρασκευασμένοι καταλύτες είχαν προμηθευθεί σε μορφή σκόνης, συσσωματώθηκαν με συμπίεση και εν συνεχεία, λειοτριβήθηκαν στο επιθυμητό κλάσμα.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είχε σπειροειδή μορφή, ενώ, ένας από τους μελετώμενους φαίνεται στην παρακάτω εικόνα :



Εικόνα 13. Η κλίνη 4 και ένα κέρμα του 1 € για σύγκριση μεγέθους

Οι αντιδραστήρες, εκτός από τον καταλύτη, εκατέρωθεν της ενεργής καταλυτικής κλίνης, περιείχαν στρώματα από αδρανή κεραμικά υλικά και υαλοβάμβακα, ενώ, στις άκρες τους, για σταθεροποίηση της κλίνης και υποστήριξη των επιμέρους στρωμάτων, περιείχαν σύρμα. Η διαμόρφωση του αντιδραστήρα σε σπειροειδή μορφή έγινε με σταδιακή προσθήκη των διαφόρων στρωμάτων, ενώ η φόρτωση των σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αντλίας κενού. Συνολικά

κατασκευάστηκαν 6 καταλυτικές κλίνες, τα χαρακτηριστικά και η διαμόρφωση των οποίων, από την είσοδο προς την έξοδο, φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά και διαμόρφωση καταλυτικών κλινών

Κλίνη 1	
Καταλύτης: Εμπορική τριμμένη γ - Al_2O_3 (0,315-0,5 mm)	
Μάζα καταλύτη: 0,340 g	
Συνολικό μήκος: 104 cm	
Αριθμός σπειρών: 5	
Ημερομηνία φόρτωσης: 20/10/2016	
Στρώμα	Μήκος (cm)
σύρμα (σε ευθεία)	18
σύρμα (σε σπείρα)	12
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	7
κεραμικά σωματίδια 0,8mm	~0,7
κεραμικά σωματίδια 0,5mm	~0,4
υαλοβάμβακας	~0,3
Al_2O_3	17
υαλοβάμβακας	~0,3
κεραμικά σωματίδια 0,5mm	~0,4
κεραμικά σωματίδια 0,8mm	~0,7
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	7
υαλοβάμβακας	~0,3
σύρμα (σε σπείρα)	21,5
σύρμα (σε ευθεία)	18
Κλίνη 2	
Καταλύτης: m- γ - Al_2O_3 - ZrO_2 , Zr:10 wt% (0,315-0,5 mm)	
Μάζα καταλύτη: 0,255 g	
Συνολικό μήκος: 93 cm	
Αριθμός σπειρών: 4	
Ημερομηνία φόρτωσης: 20/3/2017	
Στρώμα	Μήκος (cm)
σύρμα (σε ευθεία)	17
σύρμα (σε σπείρα)	13
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	7
κεραμικά σωματίδια 0,8mm	1,4
κεραμικά σωματίδια 0,5mm	
υαλοβάμβακας	~0,4
Al_2O_3 - ZrO_2	9,5
υαλοβάμβακας	~0,2
κεραμικά σωματίδια 0,5mm	1,3
κεραμικά σωματίδια 0,8mm	
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	7
υαλοβάμβακας	~0,1
σύρμα (σε σπείρα)	17,5
σύρμα (σε ευθεία)	18,5

Κλίνη 3	
Καταλύτης: σφαιρικά σωματίδια εμπορικής $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,8 mm)	
Μάζα καταλύτη: 0,446 g	
Συνολικό μήκος: 106 cm	
Αριθμός σπειρών: 5	
Ημερομηνία φόρτωσης: 27/3/2017	
Στρώμα	Μήκος (cm)
σύρμα (σε ευθεία)	16,5
σύρμα (σε σπείρα)	14
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	6,5
Al_2O_3	27
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	6,5
σύρμα (σε σπείρα)	18,5
σύρμα (σε ευθεία)	16,5
Κλίνη 4	
Καταλύτης: Εμπορική τριμμένη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,315-0,5 mm)	
Μάζα καταλύτη: 0,340 g	
Συνολικό μήκος: 106 cm	
Αριθμός σπειρών: 5	
Ημερομηνία φόρτωσης: 5/5/2017	
Στρώμα	Μήκος (cm)
σύρμα (σε ευθεία)	18
σύρμα (σε σπείρα)	13
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	7
κεραμικά σωματίδια 0,8mm	~0,7
κεραμικά σωματίδια 0,5mm	~0,4
ναλοβάμβακας	~0,4
Al_2O_3	17,2
ναλοβάμβακας	~0,5
κεραμικά σωματίδια 0,5mm	~0,4
κεραμικά σωματίδια 0,8mm	~0,7
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	7
ναλοβάμβακας	~0,5
σύρμα (σε σπείρα)	22
σύρμα (σε ευθεία)	18

Κλίνη 5	
Καταλύτης: m-γ-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Zr:5 wt% (0,315-0,5 mm)	
Μάζα καταλύτη: 0,249 g	
Συνολικό μήκος: 91 cm	
Αριθμός σπειρών: 4	
Ημερομηνία φόρτωσης: 10/5/2017	
Στρώμα	Μήκος (cm)
σύρμα (σε ευθεία)	16
σύρμα (σε σπείρα)	14
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	7
κεραμικά σωματίδια 0,8mm	~0,8
κεραμικά σωματίδια 0,5mm	~0,5
υαλοβάμβακας	~0,5
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	9,5
υαλοβάμβακας	~0,5
κεραμικά σωματίδια 0,5mm	~0,5
κεραμικά σωματίδια 0,8mm	~0,8
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	7
υαλοβάμβακας	~0,5
σύρμα (σε σπείρα)	16
σύρμα (σε ευθεία)	17
Κλίνη 6	
Καταλύτης: m-Al ₂ O ₃ (0,315-0,5 mm)	
Μάζα καταλύτη: 0,250 g	
Συνολικό μήκος: 94 cm	
Αριθμός σπειρών: 4	
Ημερομηνία φόρτωσης: 23/5/2017	
Στρώμα	Μήκος (cm)
σύρμα (σε ευθεία)	18
σύρμα (σε σπείρα)	12
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	7
κεραμικά σωματίδια 0,8mm	~0,9
κεραμικά σωματίδια 0,5mm	~0,5
υαλοβάμβακας	~0,5
Al ₂ O ₃	11,5
υαλοβάμβακας	~0,5
κεραμικά σωματίδια 0,5mm	~0,5
κεραμικά σωματίδια 0,8mm	~0,9
κεραμικά έκβολα διαμέτρου 0,141 cm	7
υαλοβάμβακας	~0,3
σύρμα (σε σπείρα)	14
σύρμα (σε ευθεία)	20

Μετά την τοποθέτηση κάθε κλίνης στην μονάδα και πριν την έναρξη των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε θερμική επεξεργασία με παροχή H₂ 6 NL/h, στις 30 atm. Το τυπικό θερμοπρόγραμμα που ακολουθήθηκε αποτυπώνεται παρακάτω:

- Αύξηση της θερμοκρασίας από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 300°C σε 30 min.
- Παραμονή στους 300°C για 2 h.
- Ψύξη από τους 300°C σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μια διαφοροποίηση στην θερμική επεξεργασία της κλίνης 1, η οποία δεν αναμένεται να έχει επίδραση στην δραστηριότητα, ήταν ότι το στάδιο της αρχικής αύξησης της θερμοκρασίας στους 300°C πραγματοποιήθηκε σε 50 min.

Γ.3 Αναλύσεις σε Αέριο Χρωματογράφο

Η ανάλυση υγρών και των αέριων μιγμάτων πραγματοποιήθηκε με αέρια χρωματογραφία (GC). Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν Shimadzu GC 2010, με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και στήλη DB-5 της εταιρίας Agilent. Τα χαρακτηριστικά και οι παράμετροι λειτουργίας του χρωματογράφου φαίνονται παρακάτω:

Χαρακτηριστικά στήλης

- Σειριακός αριθμός: USD375813H
- Μήκος: 30,0 m
- Εσωτερική διάμετρος: 0,25 mm ID
- Πάχος φιλμ: 0,25 μm
- Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας: 300°C
- Χρόνος εξισορρόπησης: 3,0 min

Συνθήκες λειτουργίας split

- Θερμοκρασία: 170°C
- Μέθοδος έγχυσης: split
- Χρόνος δειγματοληψίας: 1,00 min
- Αέριος φορέας: He
- Λειτουργία ελέγχου ροής: γραμμική ταχύτητα
- Πίεση: 82,2 kPa
- Συνολική ροή: 199,4 mL/min
- Ροή στη στήλη: 0,98 mL/min
- Γραμμική ταχύτητα: 25,0 cm/s
- Ροή αερίου καθαρισμού: 3,0 mL/min
- Λόγος split: 200,0

Συνθήκες λειτουργίας FID

- Θερμοκρασία: 280°C
- Ρυθμός δειγματοληψίας: 40 ms
- Καθυστέρηση: 0,00 min
- Αέριο make up: He
- Ροή αερίου make up: 30,0 mL/min
- Ροή H₂: 40,0 mL/min
- Ροή αέρα: 400 mL/min

Για την ανάλυση υγρών δειγμάτων εισάγεται στον χρωματογράφο μια ποσότητα 0,4 μL δείγματος με την χρήση σύριγγας των 0,5 μL ή του 1,0 μL. Για να είναι όσο το δυνατόν ακριβέστερη η μέτρηση, η σύριγγα ξεπλένεται 10 φορές τουλάχιστον με το προς ανάλυση δείγμα, ενώ, μεταξύ μετρήσεων διαφορετικών δειγμάτων, ξεπλένεται με τον εκάστοτε διαλύτη. Για την ποιοτική ανάλυση αέριων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε σύριγγα αέριων χωρητικότητας 1,0 mL.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των υγρών δειγμάτων εφαρμόστηκε η τεχνική του εσωτερικού προτύπου. Συγκεκριμένα, το μίγμα που εισάγεται κάθε φορά στον χρωματογράφο προκύπτει από την ανάμειξη περίπου 1 g του προς ανάλυση δείγματος και 0,1 g διαλύματος εσωτερικού προτύπου. Ως εσωτερικά πρότυπα χρησιμοποιήθηκαν διάλυμα κανονικού-επτανίου/κανονικού-εξανίου, στην περίπτωση ανάλυσης οργανικών μιγμάτων και υδατικό διάλυμα κυκλοεξανόλης, στην περίπτωση ανάλυσης υδατικών μιγμάτων. Το άμεσα εξαγόμενο αποτέλεσμα του χρωματογράφου είναι τα εμβαδά των κορυφών κάθε ένωσης. Από τα εμβαδά αυτά προκύπτει ο λόγος των εμβαδών κάθε ένωσης προς το εμβαδόν του εσωτερικού προτύπου, ο οποίος μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης μετατρέπεται στη συγκέντρωση της ένωσης στο μίγμα.

Γ.4 Πειραματική Διαδικασία

Για τις ανάγκες της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν οι εξής 8 κύκλοι πειραμάτων:

1. Δοκιμαστική λειτουργία με καταλύτη τριμμένη εμπορική $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (κλίνη 1) και τροφοδοσία διάλυμα μεθανόλης σε κανονικό-εξάνιο.
2. Πειράματα με καταλύτη τριμμένη εμπορική $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (κλίνη 1) και τροφοδοσία διάλυμα μεθανόλης σε κανονικό-εξάνιο.
3. Πειράματα με καταλύτη τριμμένη εμπορική $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (κλίνη 1) και τροφοδοσία καθαρή μεθανόλη.
4. Πειράματα με τριμμένο καταλύτη $m\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Zr:10 wt%) από το ερευνητικό κέντρο “Δημόκριτος” (κλίνη 2) και τροφοδοσία καθαρή μεθανόλη.
5. Πειράματα με καταλυτικά σωματίδια εμπορικής $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (κλίνη 3) και τροφοδοσία καθαρή μεθανόλη.

6. Πειράματα με καταλύτη τριμμένη εμπορική $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, σε νέα καταλυτική κλίνη (κλίνη 4) και τροφοδοσία καθαρή μεθανόλη.
7. Πειράματα με τριμμένο καταλύτη $m\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Zr:5 wt%) από το ερευνητικό κέντρο “Δημόκριτος” (κλίνη 5) και τροφοδοσία καθαρή μεθανόλη.
8. Πειράματα με τριμμένο καταλύτη $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ από το ερευνητικό κέντρο “Δημόκριτος” (κλίνη 6) και τροφοδοσία καθαρή μεθανόλη.

Όπως φαίνεται, στους δύο πρώτους κύκλους πειραμάτων η τροφοδοσία ήταν διάλυμα μεθανόλης σε κ-εξάνιο. Λόγω κάποιων ασταθειών που προκύψαν στα μετρούμενα δείγματα κατά τα πειράματα με αυτή την τροφοδοσία, τα οποία θα αναλυθούν εκτενώς παρακάτω, τελικά, για την συλλογή αξιόπιστων πειραματικών δεδομένων ως τροφοδοσία επιλέχθηκε καθαρή μεθανόλη.

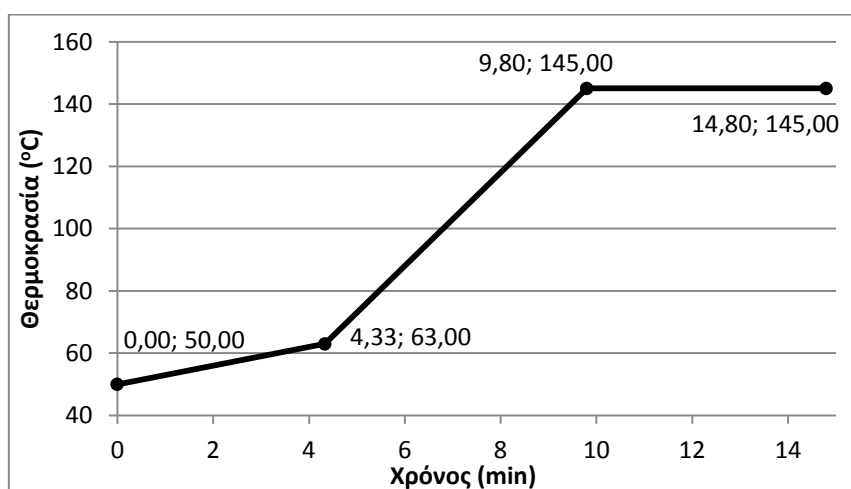
Για τις ανάγκες των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες χημικές ουσίες:

- Βιομηχανικό Υδρογόνο καθαρότητας 99%
- Μεθανόλη για ανάλυση της εταιρίας Merck (Emsure)
- Κανονικό-εξάνιο καθαρότητας 99,0% της εταιρίας Merck (Emsure)
- Κανονικό-επτάνιο καθαρότητας 99% της εταιρίας Carlo Erba
- Κυκλοεξανόλη καθαρότητας 99% της εταιρίας Merck

Γ.4.1 Ανάλυση Δειγμάτων-Βαθμονόμηση Χρωματογράφου

Πριν την έναρξη των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε μελέτη με σκοπό την εύρεση αξιόπιστης μεθοδολογίας για την ποσοτική ανάλυση μεθανόλης με αέρια χρωματογραφία και βαθμονόμηση του χρωματογράφου.

Το θερμοπρόγραμμα που καταρχήν επιλέχθηκε (συνολικού χρόνου 14,8 min, αρχικής θερμοκρασίας 50°C και τελικής θερμοκρασίας 145°C) φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4. Αρχικό θερμοπρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στον χρωματογράφο

Η πρώτη μελέτη αφορούσε την ποσοτική ανάλυση μεθανόλης σε μίγματα μεθανόλης/κανονικού-εξανίου στην περίπτωση που κατά τα πειράματα η μεθανόλη τροφοδοτούνταν σε μίγμα με κανονικό εξάνιο. Επομένως, η πρώτη βαθμονόμηση αφορούσε διαλύματα μεθανόλης σε κανονικό-εξάνιο, με εσωτερικό πρότυπο κανονικό-επτάνιο. Για τον σκοπό αυτό, παρασκευάστηκε διάλυμα εσωτερικού προτύπου κ-επτανίου σε κ-εξάνιο, συγκέντρωσης 2,061% και 4 πρότυπα διαλύματα μεθανόλης σε κ-εξάνιο με εύρος συγκεντρώσεων από 0,5 έως 5%.

Κατά την ανάλυση των πρότυπων διαλυμάτων, διαπιστώθηκε μια συνεχής μείωση στην τιμή του λόγου του εμβαδού της μεθανόλης προς το αντίστοιχο του κ-επτανίου, με κάθε επανάληψη της ένεσης στον χρωματογράφο, γεγονός που παρατηρήθηκε σε όλα τα πρότυπα διαλύματα.

Για να εξακριβωθεί εάν το πρόβλημα αυτό οφειλόταν σε ελαττωματική λειτουργία του χρωματογράφου, πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία με διαλύματα βενζολίου/κ-εξανίου και μεθανόλης/κ-επτανίου. Το φαινόμενο της ελάττωσης του λόγου των εμβαδών παρατηρήθηκε μόνο στο δεύτερο διάλυμα, ενώ στο πρώτο τα αποτελέσματα ήταν σταθερά, μέσα σε ένα εύρος μέγιστης απόκλισης 2%. Με αυτόν τον τρόπο, αποκλείστηκε το ενδεχόμενο δυσλειτουργίας του χρωματογράφου και προέκυψε το συμπέρασμα ότι τα διαλύματα μεθανόλης σε κ-εξάνιο ή κ-επτάνιο είναι ασταθή λόγω εξάτμισης. Η παρατήρηση αυτή δικαιολογείται από το γεγονός ότι το μίγμα μεθανόλης/κ-εξανίου είναι αζεοτροπικό ελάχιστης θερμοκρασίας βρασμού [27].

Για να αντιμετωπιστεί το παραπάνω πρόβλημα και για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί με ακρίβεια η μέτρηση της μεθανόλης ακολουθήθηκε η παρακάτω μεθοδολογία: Αρχικά, στο δείγμα μεθανόλης/κ-εξανίου προστίθεται γνωστή ποσότητα νερού, ώστε να προκύψει διφασικό μίγμα (με μία οργανική και μία υδατική φάση). Το δοχείο του μίγματος αναδεύεται έντονα με στόχο η μεθανόλη από την οργανική φάση να εκχυλιστεί στην υδατική και εν συνεχεία, παραμένει σε ηρεμία για 15 περίπου λεπτά ώστε οι δύο φάσεις να διαχωριστούν πλήρως. Τέλος, αναλύεται στον χρωματογράφο δείγμα της υδατικής φάσης, με εσωτερικό πρότυπο υδατικό διάλυμα κυκλοεξανόλης 2,590%.

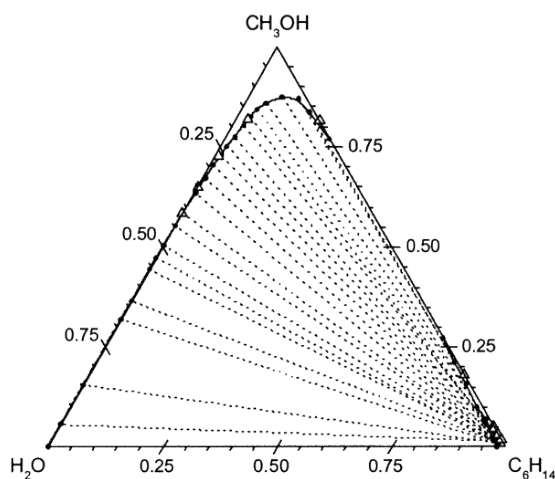
Τα κρίσιμα ζητήματα που προκύπτουν από την παραπάνω μεθοδολογία είναι τα ακόλουθα: Εάν τα υδατικά διαλύματα μεθανόλης είναι σταθερότερα από τα οργανικά και πόσες είναι οι ποσότητες μεθανόλης και κ-εξανίου που μεταφέρονται κατά την εκχύλιση στην υδατική φάση.

Με εφαρμογή της περιγραφείσας διαδικασίας και με ανάλυση στο χρωματογράφο τόσο της υδατικής, όσο και της οργανικής φάσης, που προέκυπταν κατά την εκχύλιση, διαπιστώθηκε ότι στα υδατικά διαλύματα δεν παρατηρείται το φαινόμενο της ελάττωσης του λόγου των εμβαδών με το χρόνο. Επίσης, προέκυψε ότι οι ποσότητες της μεθανόλης που παραμένει στην οργανική φάση και του κ-εξανίου που απορροφάται από την υδατική ήταν αμελητέες. Στις περισσότερες, μάλιστα,

περιπτώσεις οι ποσότητες αυτές δεν ήταν αρκετές για να ολοκληρωθούν τα εμβαδά των αντίστοιχων κορυφών από τον χρωματογράφο (Βλέπε Παράρτημα Ι.2).

Τέλος, για την επιβεβαίωση των παραπάνω παρατηρήσεων, χρησιμοποιήθηκαν τρία πρότυπα διαλύματα μεθανόλης σε νερό (συγκέντρωσης από 1 έως 3%) και τρία νέα πρότυπα διαλύματα μεθανόλης σε κ-εξάνιο (συγκέντρωσης από 0,5 έως 3%), στα οποία εφαρμόστηκε η μέθοδος της εκχύλισης. Η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε από τα πρότυπα υδατικά διαλύματα προέκυψε ίδια με εκείνη που προσδιορίστηκε από τα πρότυπα οργανικά επιβεβαιώνοντας την μεταφορά όλης της περιεχόμενης μεθανόλης από την οργανική φάση στην υδατική φάση. Η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε το διάστημα 12/10/2016-14/10/2016.

Η τεράστια εκλεκτικότητα που έχει η μεθανόλη στην υδατική φάση σε σχέση με την οργανική και η απουσία κ-εξανίου στην υδατική φάση, που διαπιστώθηκαν, επιβεβαιώνονται από το ακόλουθο τριγωνικό διάγραμμα του τριαδικού μίγματος, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος: [28]



Διάγραμμα 5. Τριγωνικό διάγραμμα του μίγματος μεθανόλη/νερό/κ-εξάνιο στους 298,15 K [28]

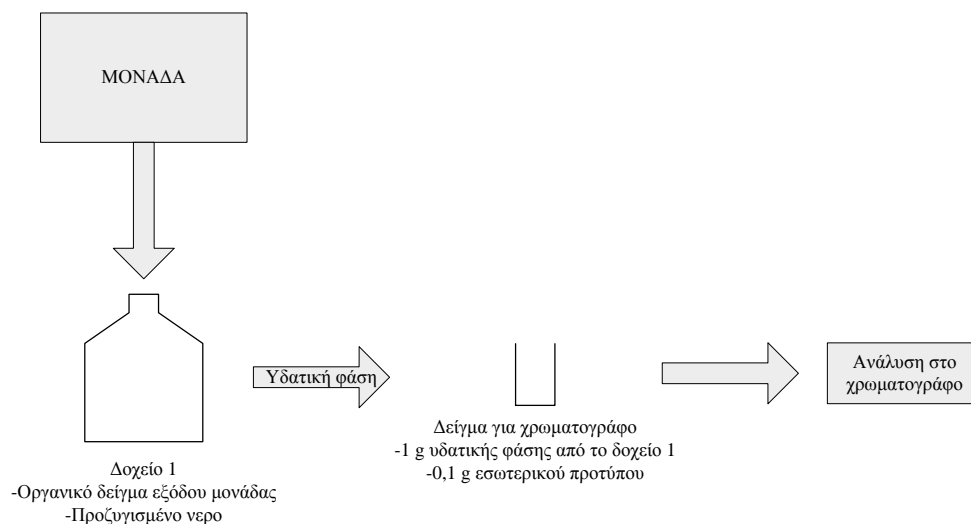
Γ.4.2 Δοκιμαστική Λειτουργία

Ο πρώτος κύκλος πειραμάτων πραγματοποιήθηκε το διάστημα από 24/10/2016 έως 31/10/2016. Κατά την διάρκειά του πραγματοποιήθηκαν 5 δοκιμαστικά πειράματα με την κλίνη 1 που είχαν σκοπό την διαμόρφωση της κατάλληλης πειραματικής μεθοδολογίας και τον εντοπισμό και επίλυση τυχών προβληματικών καταστάσεων.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τροφοδοσία διάλυμα μεθανόλης σε κ-εξάνιο, συγκέντρωσης 3% κατά βάρος, η οποία αναλυόταν στον χρωματογράφο πριν την έναρξη κάθε πειράματος. Εξαιτίας της διαπιστωμένης εξάτμισης του μίγματος μεθανόλης/κ-εξανίου, πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες ενέργειες:

- Η γυάλινη φιάλη που περιείχε την τροφοδοσία ήταν σφραγισμένη, κατά την διάρκεια του πειράματος, με ειδικό καπάκι, για να περιοριστεί η εξάτμιση.
- Η μέση παροχή τροφοδοσίας υπολογίζονταν από τη διαφορά της μάζας του δοχείου της, στην αρχή και στο τέλος του πειράματος. Στον υπολογισμό λαμβανόταν υπόψη η μάζα που απομακρύνονταν κατά τον καθαρισμό της κεφαλής της αντλίας, η οποία υπολογιζόταν από την καμπύλη βαθμονόμησης (μάζας-χρόνου λειτουργίας PRIME της αντλίας) που κατασκευάστηκε.
- Η έξοδος του υγρού δείγματος βρισκόταν βυθισμένη σε προζυγισμένη ποσότητα νερού που αναδευόταν συνεχώς, ώστε να πραγματοποιείται επιτόπου η εκχύλιση.
- Το διφασικό δείγμα που συλλεγόταν, αναδευόταν εκ νέου και κατόπιν αφήνονταν σε ηρεμία για 15 περίπου λεπτά πριν γίνει η ανάλυση της υδατικής φάσης.

Η διαδικασία ανάλυσης των υγρών δειγμάτων εξόδου της μονάδας παρουσιάζεται, σχηματικά, στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 14. Σχηματική αποτύπωση της διαδικασίας ανάλυσης υγρών δειγμάτων εξόδου στα πειράματα με τροφοδοσία διάλυμα μεθανόλης σε κ-εξάνιο

Στα πειράματα αυτά, η πίεση ήταν 30 atm, η ροή του αερίου ορίστηκε στα 0,5 NL/h, οι θερμοκρασίες που δοκιμάστηκαν ήταν 24°C (τυφλό πείραμα), 300°C και 360°C, ενώ, το ύψος της στάθμης του διαχωριστή είχε οριστεί στα 30-40 mm.

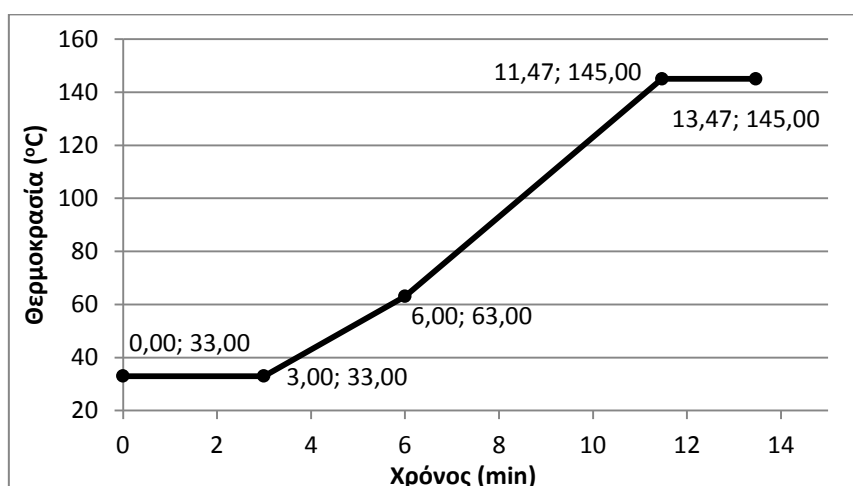
Κατά την διάρκεια αυτών των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν οι εξής αναλύσεις στο χρωματογράφο:

- Ποσοτική ανάλυση της μεθανόλης στην υδατική φάση του λαμβανόμενου δείγματος που προέκυψε μετά την εκχύλιση, με εσωτερικό πρότυπο κυκλοεξανόλης
- Ποιοτική ανάλυση της οργανικής φάσης του λαμβανόμενου δείγματος που προέκυψε μετά από την εκχύλιση
- Ποιοτική ανάλυση του αερίου ρεύματος εξόδου

- Ποιοτική ανάλυση των ατμών πάνω από το υγρό δείγμα εξόδου

Τα χρωματογραφήματα των οργανικών φάσεων παρουσίασαν μια κορυφή στην περιοχή έκλυσης της μεθανόλης (που δεν υπήρχε κατά την ανάλυση των πρότυπων μιγμάτων μεθανόλης), ενώ ορισμένα από τα χρωματογραφήματα των υδατικών φάσεων έδειξαν μια μη-φυσιολογική διπλή κορυφή στην ίδια περιοχή. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την απουσία καινούργιας κορυφής που να υποδείκνυε την παρουσία προϊόντος DME (Βλέπε Παράρτημα Ι.2), οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι χρόνοι έκλυσης της μεθανόλης και του DME, για το επιλεγόμενο θερμοπρόγραμμα στον χρωματογράφο, σχεδόν ταυτίζονται.

Για την αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος πραγματοποιήθηκε αλλαγή στο θερμοπρόγραμμα του χρωματογράφου. Συγκεκριμένα, μειώθηκε η αρχική θερμοκρασία στους 33°C από τους 50°C και προστέθηκε, στην αρχή, ένα ισοθερμοκρασιακό στάδιο διάρκειας 3 λεπτών. Η τελική θερμοκρασία παρέμεινε στους 145°C, ενώ το νέο θερμοπρόγραμμα, που φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα, είχε συνολικό χρόνο 13,47 λεπτά.



Διάγραμμα 6. Τελικό θερμοπρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στον χρωματογράφο

Το αποτέλεσμα της παραπάνω αλλαγής ήταν να διαχωριστούν οι κορυφές της μεθανόλης και του DME σε τέτοιο βαθμό που να είναι σε θέση ο χρωματογράφος να ολοκληρώνει ξεχωριστά τις δύο κορυφές και να υπολογίζει σωστά τα αντίστοιχα εμβαδά (Βλέπε Παράρτημα Ι.2). Παρόλα αυτά, σε τιμές μετατροπής μικρότερες από 15-20%, λόγω του μικρού μεγέθους της κορυφής του DME, ο αυτόματος διαχωρισμός παραμένει δύσκολος και πρέπει να γίνει με επέμβαση του χρήστη, με αποτέλεσμα η αξιοπιστία της ανάλυσης να περιορίζεται.

Μετά την αλλαγή του θερμοπρογράμματος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ενός πρότυπου υδατικού διαλύματος μεθανόλης και δεν διαπιστώθηκε μεταβολή στη βαθμονόμηση (31/10/2016).

Γ.4.3 Πειράματα με Τροφοδοσία Διάλυμα Μεθανόλης σε Κανονικό-Εξάνιο

Μετά την επίλυση του ζητήματος που διαπιστώθηκε κατά τη δοκιμαστική λειτουργία, ακολούθησε ο δεύτερος κύκλος πειραμάτων, ο οποίος πραγματοποιήθηκε σε δύο φάσεις, από 1/11/2016 έως 4/11/2016 και από 22/2/2017 έως 9/3/2017 και περιελάμβανε συνολικά 15 πειράματα. Τα πειράματα, αυτά πραγματοποιήθηκαν με την κλίνη 1 (η οποία επεξεργάστηκε εκ νέου θερμικά πριν την έναρξη της δεύτερης φάσης), με τροφοδοσία διάλυμα μεθανόλης σε κ-εξάνιο, συγκέντρωσης 3% κατά βάρος σε μεθανόλη, η οποία αναλυόταν στην αρχή και στο τέλος κάθε πειράματος. Η παροχή του αερίου ορίστηκε στα 0,5-1 NL/h, οι θερμοκρασίες που δοκιμάστηκαν ήταν από 160°C έως 300°C, η πίεση ήταν 30 atm, ενώ πραγματοποιήθηκαν και δύο πειράματα στους 120°C, ως τυφλά, καθώς σε αυτήν την θερμοκρασία δεν αναμενόταν να λαμβάνει χώρα αντίδραση. Η παροχή της υγρής τροφοδοσίας μελετήθηκε στο εύρος 6,5-10,2 g/h και το ύψος της στάθμης του διαχωριστή είχε οριστεί στα 30-40 mm.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων παρουσίαζαν πολύ μεγάλη μετατροπή (κοντά στο 90-95%) ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός μη αναμενόμενο με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Επιπλέον, σε ορισμένες περιπτώσεις προέκυπταν εξόχως ασταθή αποτελέσματα (ανεξέλικτη αυξομείωση της συγκέντρωσης εξόδου μέσα σε διάστημα μισής ώρα), ακόμα και συγκεντρώσεις εξόδου μεγαλύτερες της συγκέντρωσης τροφοδοσίας. Ασταθή αποτελέσματα εμφανίστηκαν και κατά την διάρκεια των δύο τυφλών πειραμάτων στους 120°C, όπου τα χρωματογραφήματα δεν έδειξαν παραγωγή DME, επιβεβαιώνοντας τη μη διεξαγωγή της αντίδρασης σε αυτή τη θερμοκρασία.

Δοκιμάστηκαν διάφορες αλλαγές στην πειραματική διαδικασία, με στόχο την αντιμετώπιση των παραπάνω προβληματικών καταστάσεων, όπως αύξηση της στάθμης του διαχωριστή στα 100-120 mm, για να πραγματοποιείται εξισορρόπηση του ρεύματος εξόδου, καθώς και αύξηση της ροής του αερίου στα 6 NL/h, χωρίς όμως αποτέλεσμα. Τελικά, τα πειράματα με τροφοδοσία διάλυμα μεθανόλης σε κ-εξάνιο εγκαταλείφθηκαν.

Γ.4.4 Πειράματα με Τροφοδοσία Καθαρή Μεθανόλη

Σε μια προσπάθεια να επιλυθούν τα προβλήματα που περιγράφηκαν παραπάνω, ως τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε καθαρή μεθανόλη και όχι σε μίγμα με κ-εξάνιο. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα πειράματα, στα πειράματα αυτά δεν παρατηρήθηκαν ανάλογα προβλήματα αστάθειας. Οπότε για την κινητική μελέτη αφυδάτωσης μεθανόλης στους εξεταζόμενους καταλύτες ως τροφοδοσία επιλέχθηκε η μεθανόλη.

Στα πειράματα αυτά, η ροή εισόδου του αερίου αυξήθηκε στα 1-2 NL/h, ενώ χρειάστηκε να γίνει επέμβαση στα στοιχεία P και I του ρυθμιστή της πίεσης, ώστε η απόκριση στη ροή H₂ εισόδου να έχει περισσότερο σταθερή μορφή. Η στάθμη του διαχωριστή ορίστηκε στα 80-120 mm. Το υγρό μίγμα εξόδου της μονάδας εισερχόταν

σε δοχείο με νερό και αναδευτήρα, με στόχο την αραίωσή του και την συγκράτηση όλης της ποσότητας μεθανόλης που περιείχε. Το δείγμα που λαμβανόταν, αφού αραιωνόταν περαιτέρω, ώστε η συγκέντρωσή του να φτάσει στα επίπεδα του 1% κατά βάρος (εντός του εύρους συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση), αναλύόταν στον χρωματογράφο με το εσωτερικό πρότυπο κυκλοεξανόλης.

Με αυτή τη μεθοδολογία πραγματοποιήθηκαν οι τελευταίοι 6 κύκλοι πειραμάτων με όλες τις καταλυτικές κλίνες (Πίνακας 9). Να σημειωθεί ότι πριν την έναρξη του τρίτου και του έκτου κύκλου πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν αναθεωρήσεις της καμπύλης βαθμονόμησης με πρότυπα υδατικά διαλύματα μεθανόλης συγκέντρωσης 0,1-3,1% κατά βάρος, ενώ, αναθεωρήθηκε και η βαθμονόμηση της λειτουργίας PRIME της αντλίας.

Πίνακας 9. Κύκλοι πειραμάτων με τροφοδοσία καθαρή μεθανόλη

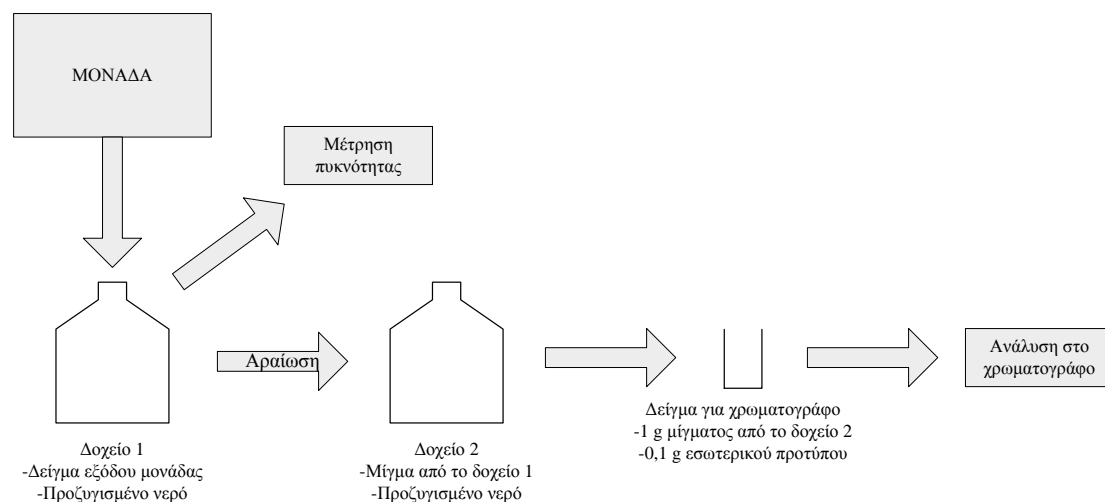
Πειραματικός κύκλος	Περίοδος	Κλίνη	Αριθμός πειραμάτων	Θερμοκρασία	Παροχή υγρού
3	10/3/2017-20/3/2017	1	7	220-320°C	4 και 6 g/h
4	22/3/2017-23/3/2017	2	2	300 και 325°C	3 g/h
5	28/3/2017-31/3/2017	3	4	275-320°C	4 g/h
6	9/5/2017-18/5/2017	4	8	275-320°C	4-9 g/h
7	22/5/2017-23/5/2017	5	2	300 και 325°C	3 g/h
8	25/5/2017-26/5/2017	6	2	300 και 325°C	3 g/h

Κατά την μελέτη των κλινών 1, 3 και 4, λάμβανε χώρα επανάληψη ενός πειράματος αναφοράς, για την προσδιορισμό της αποδραστικοποίησης με τον χρόνο των μελετώμενων καταλυτών.

Στα δύο πρώτα πειράματα του τρίτου πειραματικού κύκλου, δοκιμάστηκε, επιπρόσθετα με τις αναλύσεις στο χρωματογράφο και η μέθοδος υπολογισμού της συγκέντρωσης των δειγμάτων σε μεθανόλη με μέτρηση της πυκνότητας τους. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό πυκνόμετρο DMA 4500 της εταιρίας Anton Paar, το οποίο βαθμονομήθηκε με τρία πρότυπα υδατικά διαλύματα μεθανόλης 0 έως 16% κατά βάρος (10/3/2017). Ωστόσο, η μέθοδος αυτή εγκαταλείφθηκε και τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν λήφθηκαν υπόψη κατά την επεξεργασία, εξαιτίας μιας σειράς από λόγους, όπως τα τεχνικά προβλήματα που παρουσίασε το όργανο, η σχετικά μεγάλη ποσότητα δείγματος που χρειαζόταν κάθε ανάλυση και η ύπαρξη διαλυμένου DME αλλά και κ-εξανίου, από τα πειράματα των προηγούμενων κύκλων,

στα δείγματα εξόδου της μονάδας που επηρέαζαν σημαντικά την μετρούμενη πυκνότητα.

Η συνολική διαδικασία ανάλυσης των υγρών δειγμάτων εξόδου της μονάδας που ακολουθήθηκε στα παραπάνω πειράματα παρουσιάζεται, σχηματικά, στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 15. Σχηματική αποτύπωση της διαδικασίας ανάλυσης υγρών δειγμάτων εξόδου στα πειράματα με τροφοδοσία καθαρή μεθανόλη

Δ Αποτελέσματα

Οι βαθμονομήσεις του αέριου χρωματογράφου, του πυκνόμετρου και της λειτουργίας PRIME της αντλίας παρουσιάζονται στο Παράρτημα I.3. Επίσης, οι μέσες τιμές των λειτουργικών συνθηκών της μονάδας στους δύο πρώτους κύκλους πειραμάτων, με τροφοδοσία μίγμα μεθανόλης/κ-εξανίου, τα αποτελέσματα των οποίων δεν χρησιμοποιήθηκαν στην κινητική μοντελοποίηση της αφυδάτωσης μεθανόλης, φαίνονται στο Παράρτημα I.4. Τέλος, οι πρωτογενείς μετρήσεις των αναλύσεων των υγρών δειγμάτων στον αέριο χρωματογράφο και στο πυκνόμετρο, για τους πειραματικούς κύκλους 2 έως 8, με τροφοδοσία καθαρή μεθανόλη, παρουσιάζονται στο Παράρτημα I.5.

Στους πίνακες 10 έως 15, των επόμενων σελίδων, φαίνονται οι μέσες τιμές των λειτουργικών συνθηκών της μονάδας και η μετατροπή μεθανόλης που επιτεύχθηκε, κατά τους πειραματικούς κύκλους 3 έως 8.

Να σημειωθεί ότι, ως μέση θερμοκρασία λαμβάνεται ο μέσος όρος της ένδειξης των 3 καταγραφικών θερμοστοιχείων ΤΙ της κλίνης και ως μέση πίεση ο μέσος όρος της πίεσης εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα, όπως αυτές μετρώνται από τα μανόμετρα PIC-1 και PI-7, αντίστοιχα. Ο χρόνος λειτουργίας της μονάδας αντιστοιχεί στον χρόνο που λειτουργεί η αντλία της υγρής τροφοδοσίας. Η μέση ροή εισόδου της υγρής τροφοδοσίας, L_{in} , υπολογίζεται από τη διαφορά της μάζας του δοχείου αποθήκευσής της στην αρχή και στο τέλος του πειράματος, λαμβάνοντας υπόψη την μάζα που αφαιρείται κατά την απαερίωση της αντλίας με τη λειτουργία PRIME, ενώ, η ροή εξόδου του υγρού, L_{out} , εκτιμάται από την συνολική μάζα των υγρών δειγμάτων που συλλέχθηκαν και τον συνολικό χρόνο δειγματοληψίας κάθε πειράματος. Τέλος, η μετατροπή της μεθανόλης υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$x = \frac{L_{in} - L_{out} \cdot C}{L_{in}} \quad (\Delta.1)$$

όπου C η κατά βάρος συγκέντρωση της μεθανόλης στο υγρό δείγμα εξόδου. Η εφαρμογή της εξίσωσης (Δ.1) προϋποθέτει ότι όλη η ποσότητα μεθανόλης, που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, συλλέγεται στο υγρό δείγμα, γεγονός που θα δειχθεί, παρακάτω, κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων στην ενότητα Ε.1.

Η σταθερότητα της προσδιοριζόμενης συγκέντρωσης σε 4-5, χρονικώς ακόλουθα, δείγματα του υγρού ρεύματος εξόδου (με ενδεχόμενες πολύ μικρές αυξομειώσεις γύρω από μια μέση τιμή) καθόριζε την λειτουργία της μονάδας σε μόνιμες συνθήκες. Σε κάθε πειραματική συνθήκη, ως μετατροπή αποδιδόταν η μέση τιμή των μετρούμενων μετατροπών στα λαμβανόμενα υγρά δείγματα κατά την περίοδο λειτουργίας της μονάδας σε μόνιμες συνθήκες.

Για τον υπολογισμό του πειραματικού σφάλματος της συγκέντρωσης της μεθανόλης στο υγρό δείγμα εξόδου σε κάθε πειραματική συνθήκη εφαρμόστηκε ο

τύπος (Δ.2), για τα δείγματα που λήφθηκαν υπόψη για τον υπολογισμό της μέσης συγκέντρωσης, κατά το διάστημα μόνιμων συνθηκών της μονάδας:

$$\delta C = STDEV(C) \cdot t_{95} \text{ (Δ.2)}$$

όπου $STDEV(C)$ η τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης μεθανόλης, όπως αυτή μετρήθηκε από τις αναλύσεις στο χρωματογράφο και t_{95} η τιμή της κατανομής t-Student για διάστημα εμπιστοσύνης δύο όψεων 95% (συγκεκριμένα 2,776 για 4 και 2,571 για 5 μετρήσεις).

Τα πειράματα που παρουσιάζονται με σκίαση είναι τα πειράματα αναφοράς, που πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες συνθήκες και είχαν σαν στόχο την εκτίμηση της αποδραστικοποίησης των καταλυτικών κλινών.

Πίνακας 10. Αποτελέσματα τρίτου κύκλου πειραμάτων (εμπορική $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 0,315-0,5 mm, m=0,340 g)

A/A	Ημ/νία	Χρόνος λειτουργίας (h)	Θερμοκρασία, T (°C)	Πίεση, P (bar)	Ροή εισόδου αερίου, G (NL/h)	Ροή υγρής τροφοδοσίας, L_{in} (g/h)	Ροή υγρού εξόδου, L_{out} (g/h)	Συγκέντρωση υγρού εξόδου, C (g/g)	Σφάλμα συγκέντρωσης, δC (g/g)	Μετατροπή μεθανόλης, x (%)	Σφάλμα μετατροπής, δx (%)
3-1	10/3/2017	8,62	222,0	30,38	0,965	3,98	3,65	0,9351	0,0272	14,2	2,5
3-2	13/3/2017	6,43	251,6	30,36	0,966	4,03	3,74	0,9052	0,0277	16,0	2,6
3-3	14/3/2017	7,03	322,3	30,37	0,780	4,00	3,63	0,3400	0,0599	69,1	5,4
3-4	15/3/2017	7,00	302,3	30,36	1,650	4,04	3,50	0,5442	0,0271	52,9	2,4
3-5	16/3/2017	6,62	301,8	30,36	1,712	6,07	5,57	0,5890	0,0127	46,0	1,2
3-6	17/3/2017	6,00	276,9	30,36	1,804	3,93	3,78	0,7391	0,0246	28,9	2,4
3-7	20/3/2017	6,97	322,6	30,38	0,752	4,00	3,43	0,3375	0,0277	71,1	2,4

Πίνακας 11. Αποτελέσματα τέταρτου κύκλου πειραμάτων (m- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, Zr:10 wt%, 0,315-0,5 mm, m=0,255 g)

A/A	Ημ/νία	Χρόνος λειτουργίας (h)	Θερμοκρασία, T (°C)	Πίεση, P (bar)	Ροή εισόδου αερίου, G (NL/h)	Ροή υγρής τροφοδοσίας, L_{in} (g/h)	Ροή υγρού εξόδου, L_{out} (g/h)	Συγκέντρωση υγρού εξόδου, C (g/g)	Σφάλμα συγκέντρωσης, δC (g/g)	Μετατροπή μεθανόλης, x (%)	Σφάλμα μετατροπής, δx (%)
4-1	22/3/2017	7,32	303,1	30,33	1,881	3,00	2,88	0,8624	0,0209	17,2	2,0
4-2	23/3/2017	6,95	328,2	30,33	1,835	3,00	2,76	0,7760	0,0122	28,6	1,1

Πίνακας 12. Αποτελέσματα πέμπτου κύκλου πειραμάτων (σφαιρικά σωματίδια εμπορικής $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1,8 mm, m=0,446 g)

A/A	Ημ/νία	Χρόνος λειτουργίας (h)	Θερμοκρασία, T (°C)	Πίεση, P (bar)	Ροή εισόδου αερίου, G (NL/h)	Ροή υγρής τροφοδοσίας, L _{in} (g/h)	Ροή υγρού εξόδου, L _{out} (g/h)	Συγκέντρωση υγρού εξόδου, C (g/g)	Σφάλμα συγκέντρωσης, δC (g/g)	Μετατροπή μεθανόλης, x (%)	Σφάλμα μετατροπής, δx (%)
5-1	28/3/2017	6,63	323,2	30,38	1,612	4,01	3,13	0,2270	0,0142	82,3	1,1
5-2	29/3/2017	6,88	303,1	30,38	1,552	4,00	3,24	0,3703	0,0124	70,0	1,0
5-3	30/3/2017	6,70	278,2	30,39	1,653	3,99	3,58	0,6158	0,0171	44,7	1,5
5-4	31/3/2017	6,65	323,7	30,39	1,458	4,00	3,16	0,2453	0,0373	80,6	2,9

Πίνακας 13. Αποτελέσματα έκτου κύκλου πειραμάτων (εμπορική $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 0,315-0,5 mm, m=0,340 g)

A/A	Ημ/νία	Χρόνος λειτουργίας (h)	Θερμοκρασία, T (°C)	Πίεση, P (bar)	Ροή εισόδου αερίου, G (NL/h)	Ροή υγρής τροφοδοσίας, L _{in} (g/h)	Ροή υγρού εξόδου, L _{out} (g/h)	Συγκέντρωση υγρού εξόδου, C (g/g)	Σφάλμα συγκέντρωσης, δC (g/g)	Μετατροπή μεθανόλης, x (%)	Σφάλμα μετατροπής, δx (%)
6-1	9/5/2017*	9,50	304,4	30,39	1,640	-	-	-	-	-	-
6-2	10/5/2017	8,10	303,6	30,37	1,517	3,97	3,11	0,4162	0,0229	67,4	1,8
6-3	11/5/2017	7,35	302,8	30,36	1,440	6,01	5,09	0,4937	0,0202	58,2	1,7
6-4	12/5/2017	7,00	302,1	30,36	1,491	8,88	7,77	0,5619	0,0370	50,8	3,2
6-5	15/5/2017	7,45	304,6	30,38	1,434	3,98	3,05	0,4171	0,0264	68,0	2,0
6-6	16/5/2017	9,47	323,3	30,40	1,287	3,95	2,87	0,2644	0,0141	80,8	1,0
6-7	17/5/2017	7,05	277,2	30,39	1,480	3,97	3,63	0,6786	0,0127	38,0	1,2
6-8	18/5/2017	6,85	303,9	30,38	1,517	3,98	3,28	0,4157	0,0207	65,7	1,7

* Πραγματοποιήθηκε καθαρισμός μονάδας με μικρή (~4 g/h) και εν συνεχεία μεγάλη (~10 g/h) παροχή μεθανόλης

Πίνακας 14. Αποτελέσματα εβδομομ κύκλου πειραμάτων (m-γ-Al₂O₃-ZrO₂, Zr:5 wt%, 0,315-0,5 mm, m=0,249 g)

A/A	Ημ/νία	Χρόνος λειτουργίας (h)	Θερμοκρασία, T (°C)	Πίεση, P (bar)	Ροή εισόδου αερίου, G (NL/h)	Ροή υγρής τροφοδοσίας, L _{in} (g/h)	Ροή υγρού εξόδου, L _{out} (g/h)	Συγκέντρωση υγρού εξόδου, C (g/g)	Σφάλμα συγκέντρωσης, δC (g/g)	Μετατροπή μεθανόλης, x (%)	Σφάλμα μετατροπής, δx (%)
7-1	22/5/2017	7,55	303,7	30,38	1,905	2,99	2,89	0,9040	0,0292	12,6	2,8
7-2	23/5/2017	7,38	328,3	30,39	1,810	2,98	2,78	0,8116	0,0333	24,3	3,1

Πίνακας 15. Αποτελέσματα όγδοου κύκλου πειραμάτων (m-Al₂O₃, 0,315-0,5 mm, m=0,250 g)

A/A	Ημ/νία	Χρόνος λειτουργίας (h)	Θερμοκρασία, T (°C)	Πίεση, P (bar)	Ροή εισόδου αερίου, G (NL/h)	Ροή υγρής τροφοδοσίας, L _{in} (g/h)	Ροή υγρού εξόδου, L _{out} (g/h)	Συγκέντρωση υγρού εξόδου, C (g/g)	Σφάλμα συγκέντρωσης, δC (g/g)	Μετατροπή μεθανόλης, x (%)	Σφάλμα μετατροπής, δx (%)
8-1	25/5/2017	8,03	302,7	30,39	1,877	3,00	2,81	0,8603	0,0303	19,4	2,8
8-2	26/5/2017	7,83	328,4	30,40	1,733	2,98	2,63	0,7480	0,0168	34,0	1,5

Οι μετρούμενες μετατροπές κυμάνθηκαν στο εύρος 13% έως 83%. Όπως προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα, το πειραματικό σφάλμα προσδιορίστηκε μικρότερο από 3,2% εκτός από μια τιμή που άγγιξε το 5,4%.

Ε Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Στην ενότητα αυτή θα πραγματοποιηθεί η κινητική μοντελοποίηση της αντίδρασης αφυδάτωσης της μεθανόλης στον εμπορικό καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Για τον σκοπό αυτό θα αξιοποιηθούν τα αποτελέσματα των πειραματικών κύκλων 3, 5 και 6. Επίσης, από τα αποτελέσματα των πειραματικών κύκλων 4, 7 και 8, που αφορούν δοκιμές με τους εργαστηριακά παρασκευασμένους καταλύτες, θα διαπιστωθεί η επίδραση της συγκέντρωσης Zr στην καταλυτική δραστηριότητα των καταλυτών $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Ε.1 Ισορροπία Φάσεων στα Κρίσιμα Σημεία της Μονάδας

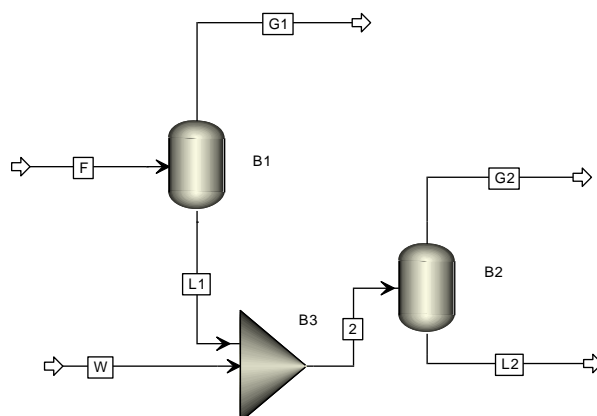
Απαραίτητη προϋπόθεση για την διατύπωση του ισοζυγίου μάζας στον εργαστηριακό αντιδραστήρα και για την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων είναι η διερεύνηση των συνθηκών που επικρατούν στα κρίσιμα τμήματα της μονάδας. Συγκεκριμένα, πρέπει να εξεταστεί εάν το μίγμα στον αντιδραστήρα είναι μονοφασικό ή διφασικό και να υπολογιστεί η ανάκτηση της μεθανόλης στο υγρό μίγμα του διαχωριστή υψηλής πίεσης και στο δοχείο συλλογής υγρού δείγματος.

Για τους παραπάνω λόγους, πραγματοποιήθηκε μια σειρά από προσομοιώσεις ισορροπίας φάσεων με το λογισμικό Aspen Plus V8.8. Επειδή το μίγμα αντιδρώντων-προϊόντων αποτελείται από πολικές ουσίες και βρίσκεται, ως επί το πλείστον, σε υψηλές πιέσεις, ως θερμοδυναμικό μοντέλο επιλέχθηκε η UNIQUAC. Για τις προσομοιώσεις επιλέχθηκαν τυπικές τιμές παροχών υγρής και αέριας τροφοδοσίας που εξετάστηκαν στα πειράματα και συγκεκριμένα, 4 g/h μεθανόλη και 1 NL/h H_2 .

Αρχικά, μελετήθηκε η κατάσταση του μίγματος στον αντιδραστήρα. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ήταν 200°C και 30 bar, ενώ εξετάστηκαν οι ακραίες περιπτώσεις μηδενικής μετατροπής και μετατροπής 90%. Η επίλυση της ισορροπίας φάσεων έδειξε ότι και στις δύο τιμές μετατροπής, το μίγμα στον αντιδραστήρα βρίσκεται εξ' ολοκλήρου στην αέρια φάση και άρα το ίδιο ισχύει και στις υψηλότερες θερμοκρασίες.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε το σύστημα του διαχωριστή αερίου-υγρού υψηλής πίεσης και του δοχείου συλλογής του υγρού δείγματος στην έξοδο της μονάδας. Το σύστημα αυτό προσομοιώθηκε με ένα σύστημα δύο δοχείων ισορροπίας (flash) σε σειρά, όπου το υγρό ρεύμα εξόδου του πρώτου εισέρχεται, αφού αναμειχθεί με ένα ρεύμα νερού, στο δεύτερο. Η ανάμειξη του υγρού του πρώτου δοχείου με το ρεύμα νερού πραγματοποιήθηκε, ώστε να προσομοιωθούν καλύτερα οι πραγματικές συνθήκες των πειραμάτων, κατά τα οποία, η εκροή του υγρού από τη μονάδα βρισκόταν βυθισμένη σε δοχείο με νερό. Οι συνθήκες λειτουργίας των δύο δοχείων που επιλέχθηκαν ήταν 20°C και 30 bar για το πρώτο (προσομοιώνοντας τον διαχωριστή) και 20°C και 1 bar για το δεύτερο (προσομοιώνοντας το δοχείο συλλογής

υγρού δείγματος). Με αυτή τη διάταξη, εξετάστηκαν οι περιπτώσεις 0, 10, 50 και 90% μετατροπής και παροχής νερού 0 και 80 g/h. Η δεύτερη τιμή παροχής νερού επιλέχθηκε ώστε να προσομοιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στα περισσότερα πειράματα κατά την οποία συλλεγόταν δείγμα εξόδου για περίπου μισή ώρα σε δοχείο που περιείχε περίπου 40 g νερό. Το διάγραμμα ροής του συστήματος, όπως αυτό προσομοιώθηκε στο Aspen Plus παρουσιάζεται παρακάτω:



Εικόνα 16. Διάγραμμα ροής που χρησιμοποιήθηκε για τη προσομοίωση του συστήματος του διαχωριστή και του δοχείου συλλογής της μονάδας

Οι προσομοιώσεις έδειξαν ότι η ποσότητα της μεθανόλης που καταλήγει στην αέρια φάση στο πρώτο δοχείο (διαχωριστή) είναι αμελητέα, περίπου 0,15-0,35% της ποσότητας που εισέρχεται. Επίσης, οι απώλειες της μεθανόλης στην έξοδο της μονάδας είναι σημαντικές μόνο σε υψηλές τιμές μετατροπής και μόνο στην περίπτωση που δεν υπάρχει νερό στο δοχείο συλλογής. Αντίθετα, η ύπαρξη νερού εξασφαλίζει ότι όλη η ποσότητα της μεθανόλης που υπάρχει στο ρεύμα εξόδου παραμένει στην υγρή φάση που συλλέγεται.

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που περιγράφηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Ι.6.

Ε.2 Θερμοδυναμική Σταθερά Ισορροπίας της Αντίδρασης

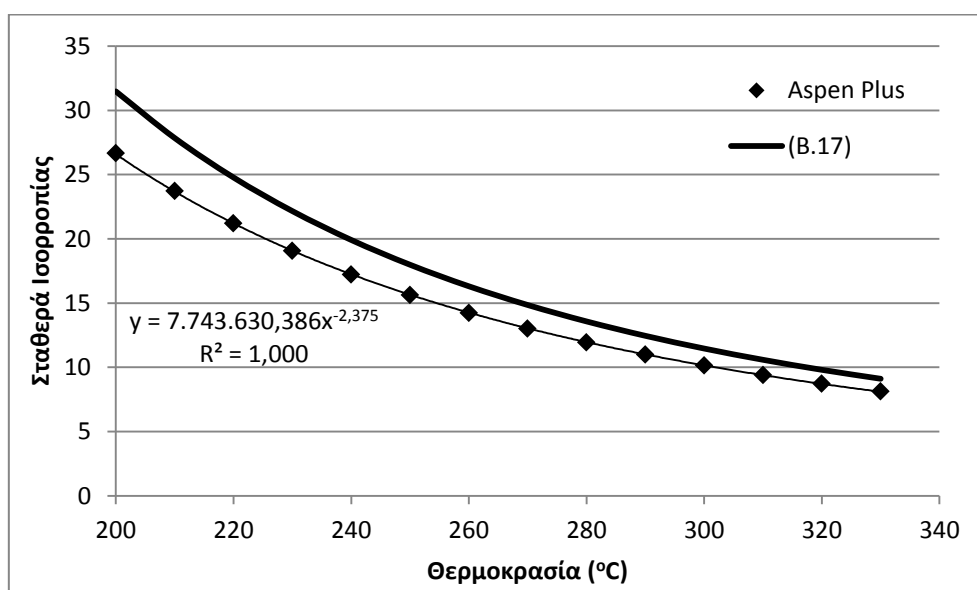
Στην ενότητα αυτή πραγματοποιείται η εκτίμηση της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας, K_{eq} , της αντίδρασης αφυδάτωσης της μεθανόλης, για να χρησιμοποιηθεί κατά την προσαρμογή των κινητικών μοντέλων στα πειραματικά αποτελέσματα. Μία εξίσωση, που έχει προταθεί από τη βιβλιογραφία και δίνει την εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από τη θερμοκρασία έχει αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος και είναι η (B.17).

Για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ο υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας πραγματοποιήθηκε μέσω προσομοίωσης στο λογισμικό Aspen

Plus V8.8 και συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο του αντιδραστήρα RGibbs. Ως θερμοδυναμικό μοντέλο επιλέχθηκε και πάλι η UNIQUAC. Στον αντιδραστήρα εισέρχεται ένα ρεύμα 100 mol/h μεθανόλης και από τη σύσταση του ρεύματος ισορροπίας υπολογίζεται η σταθερά ισορροπίας μέσω της εξίσωσης:

$$K_{eq} = \frac{C_{H_2O,eq} \cdot C_{DME,eq}}{C_{MeOH,eq}^2} \quad (E. 1)$$

Τα αποτελέσματα της παραπάνω προσομοίωσης, σε αντιπαράβολή με την εξίσωση (B.17), φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 7. Θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης αφυδάτωσης μεθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας

Όπως φαίνεται, η σταθερά ισορροπίας, όπως αυτή υπολογίστηκε μέσω της προσομοίωσης, διαφέρει, γενικά, από αυτή που υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης (B.17), κυρίως στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου, λόγω της υψηλής μετατροπής, ο όρος της αντίστροφης αντίδρασης δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος, η απόκλιση των δύο εκτιμήσεων είναι μικρότερη. Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων λαμβάνεται υπόψη η συσχέτιση που προέκυψε από την προσομοίωση.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται, αναλυτικότερα, στο Παράρτημα Ι.6.3.

E.3 Μαθηματικό Μοντέλο

E.3.1 Κινητική Έκφραση Ρυθμού Αντίδρασης

Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων εξετάστηκαν τρία διαφορετικά κινητικά μοντέλα:

$$-r_{\text{MeOH}}' = k_1' \left(C_{\text{MeOH}}^2 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{DME}}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (\text{E. 2})$$

$$-r_{\text{MeOH}}' = \frac{k_1' \left(C_{\text{MeOH}}^2 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{DME}}}{K_{\text{eq}}} \right)}{1 + k_2 C_{\text{MeOH}}} \quad (\text{E. 3})$$

$$-r_{\text{MeOH}}' = \frac{k_1' \left(C_{\text{MeOH}}^2 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{DME}}}{K_{\text{eq}}} \right)}{(1 + k_2 C_{\text{MeOH}})^2} \quad (\text{E. 4})$$

Η εξίσωση (E.2) αποτελεί μια απλοποιημένη έκφραση, αμφίδρομης αντίδρασης, που δεν περιλαμβάνει όρους ανάσχεσης, ενώ οι εξισώσεις (E.3) και (E.4) αποτελούν κινητικές εκφράσεις με ανάσχεση μεθανόλης, τύπου Langmuir-Hinshelwood.

Λόγω του μικρού αριθμού των πειραματικών δεδομένων, θεωρήθηκε ότι η σταθερά k_2 είναι σταθερή στο θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Επιπλέον, η εξάρτηση της σταθεράς k_1' από τη θερμοκρασία θεωρήθηκε ότι περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$k_1' = k_{1,0} \exp\left(\frac{-E_a}{R_{\text{gas}} T}\right) \quad (\text{E. 5})$$

E.3.2 Ισοζύγιο Μάζας στον Εργαστηριακό Αντιδραστήρα

Για τη διατύπωση του ισοζυγίου μάζας στον εργαστηριακό αντιδραστήρα, γίνονται οι παρακάτω παραδοχές:

- Μόνιμη κατάσταση
- Εμβολική ροή
- Σταθερή θερμοκρασία και πίεση σε όλο το μήκος της καταλυτικής κλίνης
- Το αέριο μίγμα στον αντιδραστήρα έχει συμπεριφορά ιδανικού αερίου
- Η επίδραση των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς είναι αμελητέα

Επειδή κατά την αντίδραση αφυδάτωσης μεθανόλης, από 2 mol αερίου παράγονται 2 mol αερίου, ο παράγοντας διόγκωσης είναι 0. Επομένως, επειδή η τροφοδοσία δεν περιλαμβάνει κάποιο από τα προϊόντα της αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων εκφράζονται συναρτήσει της μετατροπής της μεθανόλης ως εξής:

$$\begin{bmatrix} C_{\text{MeOH}} = C_{\text{MeOH},0}(1-x) \\ C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{MeOH},0} \cdot \frac{x}{2} \\ C_{\text{DME}} = C_{\text{MeOH},0} \cdot \frac{x}{2} \end{bmatrix} \quad (\text{E. 6})$$

Με βάση τα παραπάνω, το ισοζύγιο μάζας της μεθανόλης σε έναν στοιχειώδη όγκο του εργαστηριακού αντιδραστήρα που περιέχει μια στοιχειώδη μάζα καταλύτη, dm , στην περίπτωση της κινητικής εξίσωσης (E.2) διατυπώνεται ακολούθως:

$$\begin{aligned} \frac{dF_{\text{MeOH}}}{dm} &= r_{\text{MeOH}}' = k_1' \left(-C_{\text{MeOH}}^2 + \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{DME}}}{K_{\text{eq}}} \right) = \\ &= k_1' \left[-C_{\text{MeOH},0}^2(1-x)^2 + \frac{C_{\text{MeOH},0}^2 \cdot \frac{x^2}{4}}{K_{\text{eq}}} \right] = k_1' \cdot C_{\text{MeOH},0}^2 \left[-(1-x)^2 + \frac{x^2}{4 \cdot K_{\text{eq}}} \right] \Rightarrow \\ &\Rightarrow Q \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dm} = k_1' \cdot C_{\text{MeOH},0}^2 \left[-(1-x)^2 + \frac{x^2}{4 \cdot K_{\text{eq}}} \right] \Rightarrow \\ &\Rightarrow Q \cdot C_{\text{MeOH},0} \frac{d(1-x)}{dm} = k_1' \cdot C_{\text{MeOH},0}^2 \left[-(1-x)^2 + \frac{x^2}{4 \cdot K_{\text{eq}}} \right] \Rightarrow \\ &\Rightarrow -Q \frac{dx}{dm} = k_1' \cdot C_{\text{MeOH},0} \left[-(1-x)^2 + \frac{x^2}{4 \cdot K_{\text{eq}}} \right] \Rightarrow \\ &\frac{dx}{dm} = \frac{k_1' \cdot C_{\text{MeOH},0}}{Q} \left[(1-x)^2 - \frac{x^2}{4 \cdot K_{\text{eq}}} \right] \quad (\text{E. 7}) \end{aligned}$$

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί τη διαφορική μορφή του ισοζυγίου μάζας. Η ολοκλήρωσή της δίνει:

$$\int_0^x \frac{1}{(1-x)^2 - \frac{x^2}{4 \cdot K_{\text{eq}}}} dx = \frac{k_1' \cdot C_{\text{MeOH},0}}{Q} m \quad (\text{E. 8})$$

Αντίστοιχα, η διαφορική και η ολοκληρωμένη μορφή του ισοζυγίου μάζας στην περίπτωση των κινητικών εξισώσεων (E.3) και (E.4) φαίνονται παρακάτω:

$$\frac{dx}{dm} = \frac{k_1' \cdot C_{\text{MeOH},0}}{Q} \left[\frac{(1-x)^2 - \frac{x^2}{4 \cdot K_{\text{eq}}}}{1 + k_2 C_{\text{MeOH},0}(1-x)} \right] \quad (\text{E. 9})$$

$$\int_0^x \frac{1 + k_2 C_{\text{MeOH},0}(1-x)}{(1-x)^2 - \frac{x^2}{4 \cdot K_{\text{eq}}}} dx = \frac{k_1' \cdot C_{\text{MeOH},0}}{Q} m \quad (\text{E. 10})$$

και

$$\frac{dx}{dm} = \frac{k_1' \cdot C_{\text{MeOH},0}}{Q} \left[\frac{(1-x)^2 - \frac{x^2}{4 \cdot K_{\text{eq}}}}{[1 + k_2 C_{\text{MeOH},0}(1-x)]^2} \right] \quad (\text{E. 11})$$

$$\int_0^x \frac{[1 + k_2 C_{\text{MeOH},0}(1-x)]^2}{(1-x)^2 - \frac{x^2}{4 \cdot K_{\text{eq}}}} dx = \frac{k_1' \cdot C_{\text{MeOH},0}}{Q} m \quad (\text{E. 12})$$

Να σημειωθεί ότι, στη συνέχεια, όποτε χρησιμοποιείται κάποια από τις ολοκληρωμένες εκφράσεις των ισοζυγίων (E.8), (E.10) και (E.12), ο υπολογισμός του ορισμένου ολοκληρώματος γίνεται με το λογισμικό Mathcad.

Τέλος, οι όροι Q και $C_{\text{A}0}$, που εμφανίζονται στα ισοζύγια μάζας, μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει μετρήσιμων μεγεθών ως εξής:

$$Q = \frac{F_{\text{ολ}} \cdot R_{\text{gas}} \cdot T}{P} \quad (\text{E. 13})$$

$$C_{\text{MeOH},0} = \frac{y_{\text{MeOH},0} \cdot P}{R_{\text{gas}} \cdot T} \quad (\text{E. 14})$$

E.4 Προσδιορισμός της Εγγενούς Κινητικής στον Εμπορικό

Καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Για την μελέτη της εγγενούς κινητικής της αντίδρασης αφυδάτωσης της μεθανόλης στον εμπορικό καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ λαμβάνονται υπόψη τα αποτελέσματα του τρίτου και έκτου πειραματικού κύκλου, που πραγματοποιήθηκαν με δύο κλίνες με τριμμένο καταλύτη μεγέθους 0,315-0,5 mm. Γίνεται η παραδοχή ότι στα σωματίδια αυτού του μεγέθους δεν υφίστανται περιορισμοί διάχυσης. Όπως φαίνεται από τους πίνακες πειραματικών αποτελεσμάτων της ενότητας Δ, οι μετατροπές που παρατηρήθηκαν στον τρίτο πειραματικό κύκλο ήταν μειωμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες του έκτου κύκλου, προφανώς λόγω της αποδραστικοποίησης που προκλήθηκε κατά τους δύο πρώτους πειραματικούς κύκλους που προηγήθηκαν. Η αποδραστικοποίηση αυτή λαμβάνεται υπόψη κατά την επεξεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα, φαίνονται τα δευτερογενή αποτελέσματα των πειραματικών κύκλων 3 και 6, που απαιτούνται για την εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων, μέσω του ισοζυγίου μάζας:

Πίνακας 16. Δευτερογενή αποτελέσματα τρίτου και έκτου πειραματικού κύκλου

A/A	T(°C)	K _{eq}	Q (L/h)	C _{MeOH,0} (mol/L)
Κλίνη 1				
3-1	222,0	20,72	0,227	0,548
3-2	251,6	15,39	0,243	0,519
3-3	322,3	8,55	0,260	0,480
3-4	302,3	9,95	0,315	0,401
3-5	301,8	9,99	0,419	0,453
3-6	276,9	12,26	0,306	0,401
3-7	322,6	8,53	0,258	0,484
Κλίνη 4				
6-2	303,6	9,85	0,303	0,410
6-3	302,8	9,91	0,397	0,473
6-4	302,1	9,97	0,542	0,512
6-5	304,6	9,77	0,298	0,418
6-6	323,3	8,48	0,295	0,419
6-7	277,2	12,23	0,286	0,434
6-8	303,9	9,83	0,303	0,410

E.4.1 Έλεγχος της Απλοποιημένης Κινητικής Εξίσωσης

Για να διαπιστωθεί εάν η απλοποιημένη κινητική εξίσωση (E.2) προσαρμόζεται ικανοποιητικά στα πειραματικά αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της κινητικής σταθεράς k_1' από τα πειράματα 6-2 έως 6-5 που διεξήχθησαν σε παρόμοια θερμοκρασία, αλλά διαφορετικές παροχές. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η ολοκληρωμένη σχέση του ισοζυγίου μάζας (E.8). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 17. Υπολογισμός κινητικής σταθεράς με βάση την απλοποιημένη κινητική εξίσωση

A/A	T (K)	$k_1' \left(\frac{L^2}{\text{mol} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}} \right)$
6-2	576,8	4,661
6-3	576,0	3,499
6-4	575,3	3,244
6-5	577,8	4,646

Όπως προκύπτει, η διαφορά στις υπολογιζόμενες τιμές της κινητικής σταθεράς είναι μεγάλη, συγκεκριμένα της τάξης του 25-30%, και δεν δικαιολογείται από πτώση δραστηριότητας του καταλύτη, όπως φαίνεται από το ζεύγος πειραμάτων 6-2 και 6-5. Επομένως, το απλοποιημένο κινητικό μοντέλο (E.2) δεν περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα.

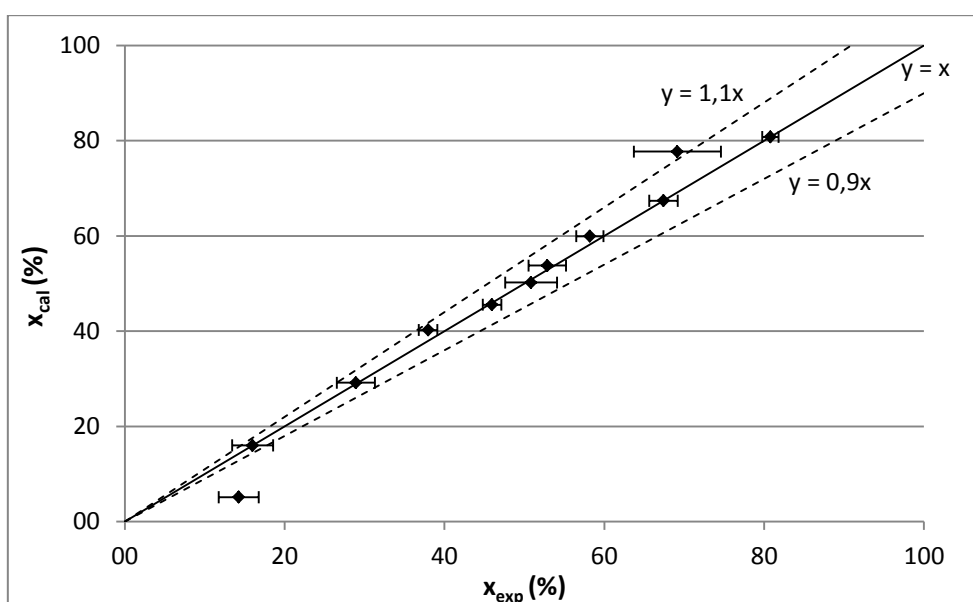
Ε.4.2 Προσαρμογή Κινητικών Εξισώσεων με Ανάσχεση Μεθανόλης

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή του πρώτου κινητικού μοντέλου με ανάσχεση μεθανόλης (με παρανομαστή $1+k_2C_{MeOH}$, που περιγράφεται από την εξίσωση (E.3)) στα πειραματικά δεδομένα των πειραματικών κύκλων 3 και 6. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος αριστοποίησης Nelder-Mead. Η αντικειμενική συνάρτηση που χρησιμοποιήθηκε ήταν το άθροισμα των απολύτων τιμών των σχετικών διαφορών μεταξύ της πειραματικής και της προβλεπόμενης από το μοντέλο τιμή της μετατροπής. Με εφαρμογή της μεθόδου αυτής προέκυψαν οι κινητικές παράμετροι $k_{1,0}$, E_a και k_2 , καθώς και η σχετική δραστηκότητα του καταλύτη κατά την έναρξη των δύο πειραματικών κύκλων. Ο κώδικας αριστοποίησης αναπτύχθηκε σε γλώσσα Fortran 90 και μια σύντομη περιγραφή του παρατίθεται στο παράρτημα Ι.7.1.

Ο αλγόριθμος τροφοδοτήθηκε με τα αποτελέσματα των πειραμάτων των δύο κύκλων, εκτός από τα πειράματα αναφοράς 3-7, 6-5 και 6-8, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν μόνο για τον προσδιορισμό της καμπύλης αποδραστικοποίησης των καταλυτών και κατ' επέκταση την εκτίμηση της δραστηκότητας σε κάθε πείραμα. Τα αποτελέσματα της αριστοποίησης φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, ενώ, στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 18. Αποτελέσματα αριστοποίησης (πρώτο μοντέλο με ανάσχεση μεθανόλης, εξ. (E.3))

$k_{1,0} \left(\frac{L^2}{\text{mol} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}} \right)$	$4,48 \cdot 10^9$
E_a (kJ/mol)	94,02
k_2 (L/mol)	8,81
Σχετική δραστηκότητα	0,69



Διάγραμμα 8. Προσαρμογή πρώτου μοντέλου με ανάσχεση μεθανόλης, εξ. (E.3)

Παρατηρείται ότι το σημείο που αντιστοιχεί στο πείραμα 3-1, με τη χαμηλότερη μετατροπή, δεν μπορεί να προβλεφθεί από το μοντέλο. Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στην περιορισμένη ακρίβεια της πειραματικής μεθόδου στις περιπτώσεις χαμηλών μετατροπών, όπως έχει συζητηθεί στην ενότητα Γ.4.2. Το μέσο σχετικό σφάλμα της πρόβλεψης του μοντέλου όταν περιληφθούν όλα τα πειραματικά σημεία είναι 8,19%, ενώ γίνεται μόλις 1,52% αν αγνοηθούν τα δύο κακώς προβλεπόμενα σημεία με μετατροπές 14,2 και 69,1%.

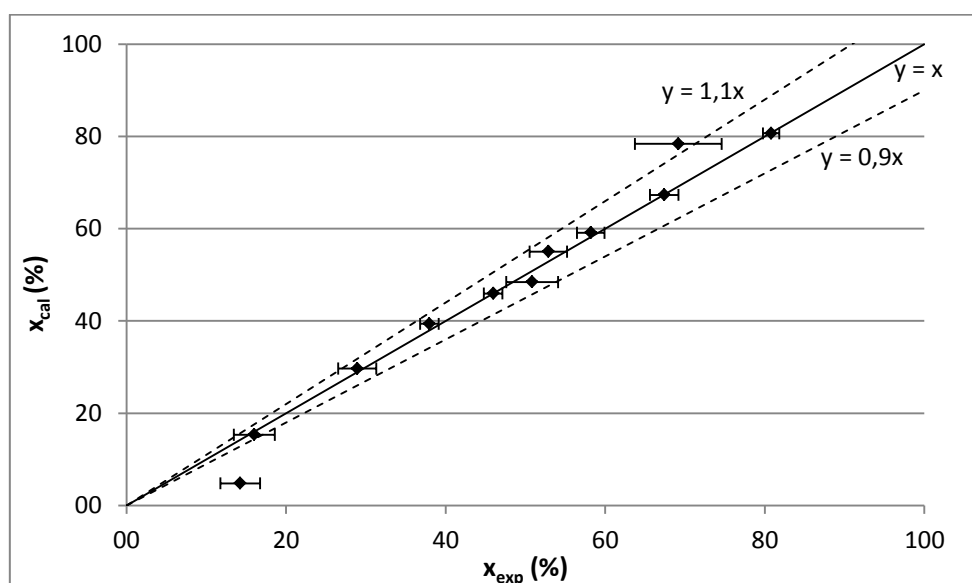
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή του δεύτερου κινητικού μοντέλου με ανάσχεση μεθανόλης (με παρανομαστή $(1+k_2C_{MeOH})^2$, που περιγράφεται από την εξίσωση (E.4)) στα πειραματικά δεδομένα. Τα αποτελέσματα της αριστοποίησης φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 19. Αποτελέσματα αριστοποίησης (δεύτερο μοντέλο με ανάσχεση μεθανόλης, εξ. (E.4))

$k_{1,0} \left(\frac{L^2}{\text{mol} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}} \right)$	$3,11 \cdot 10^9$
E_a (kJ/mol)	93,13
k_2 (L/mol)	2,53
Σχετική δραστηριότητα	0,73

Οι τιμές των σταθερών αντίδρασης $k_{1,0}$ που παρουσιάζονται στους Πίνακες 18 και 19, για τα δυο κινητικά μοντέλα, αναφέρονται σε αρχική καταλυτική δραστηριότητα ίση με 1.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Και πάλι, το αποτέλεσμα του πειράματος 3-1, με τη χαμηλότερη μετατροπή, δεν μπορεί να προβλεφθεί ικανοποιητικά, ενώ, σε αυτή τη περίπτωση το μέσο σχετικό σφάλμα της πρόβλεψης είναι 9,18% ή 2,36% αν αγνοηθούν τα δύο κακώς προβλεπόμενα σημεία.

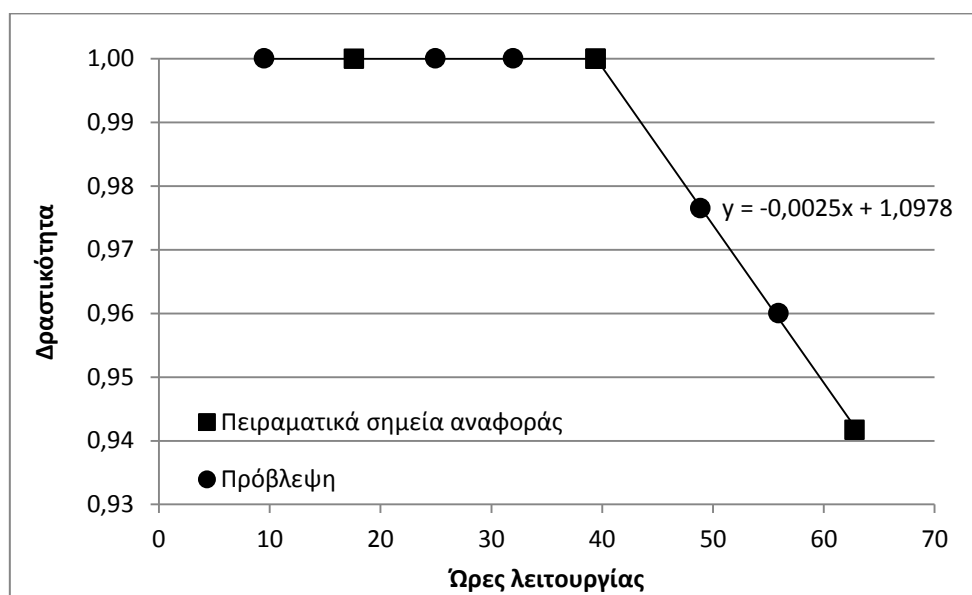


Διάγραμμα 9. Προσαρμογή δεύτερου μοντέλου με ανάσχεση μεθανόλης, εξ. (E.4)

Η πρόβλεψη των πειραματικών αποτελεσμάτων από τα δύο μοντέλα κρίνεται ικανοποιητική.

Για την εκτίμηση της αποδραστικοποίησης των καταλυτικών κλινών, υπολογίστηκε η πειραματική τιμή της κινητικής σταθεράς k_1 στα πειράματα αναφοράς, μέσω των ολοκληρωμένων εκφράσεων του ισοζυγίου μάζας (E.10) και (E.12), θεωρώντας τις τιμές της κινητικής σταθεράς k_2 που προέκυψαν από τη βέλτιστη προσαρμογή των δύο κινητικών μοντέλων.

Και με τα δύο κινητικά μοντέλα η πτώση δραστηριότητας των δύο κλινών προέκυψε η ίδια. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της δραστηριότητας της κλίνης 4 με το χρόνο λειτουργίας της κλίνης, όπως αυτή προέκυψε από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αναφοράς. Να σημειωθεί ότι έχει γίνει παραδοχή γραμμικής πτώσης δραστηριότητας με το χρόνο ανάμεσα στα πειραματικά σημεία αναφοράς, ώστε να αποδοθεί η δραστηριότητα στα ενδιάμεσα πειραματικά δεδομένα. Επειδή δεν παρατηρήθηκε αποδραστικοποίηση μεταξύ των πειραμάτων 6-2 και 6-5, έγινε η θεώρηση ότι η δραστηριότητα και στο πρώτο πείραμα 6-1 είναι 1. Τέλος, η δραστηριότητα της κλίνης 1, για το χρονικό διάστημα που διεξήχθησαν τα πειράματα του τρίτου πειραματικού κύκλου, δεν παρουσίασε κάποια σημαντική μεταβολή μεταξύ των πειραμάτων αναφοράς και για αυτό θεωρήθηκε σταθερή σε όλο τον πειραματικό κύκλο.



Διάγραμμα 10. Καμπύλη δραστηριότητας της κλίνης 4 κατά τον έκτο πειραματικό κύκλο

E.5 Μελέτη Εσωτερικών Φαινομένων Μεταφοράς Μάζας στον Εμπορικό Καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Για την μελέτη των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας αξιοποιούνται τα αποτελέσματα του πειραματικού κύκλου 5 που πραγματοποιήθηκε με καταλύτη

σφαιρικά σωματίδια εμπορικής $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, διαμέτρου 1,8 mm. Τα δευτερογενή αποτελέσματα του κύκλου αυτού φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

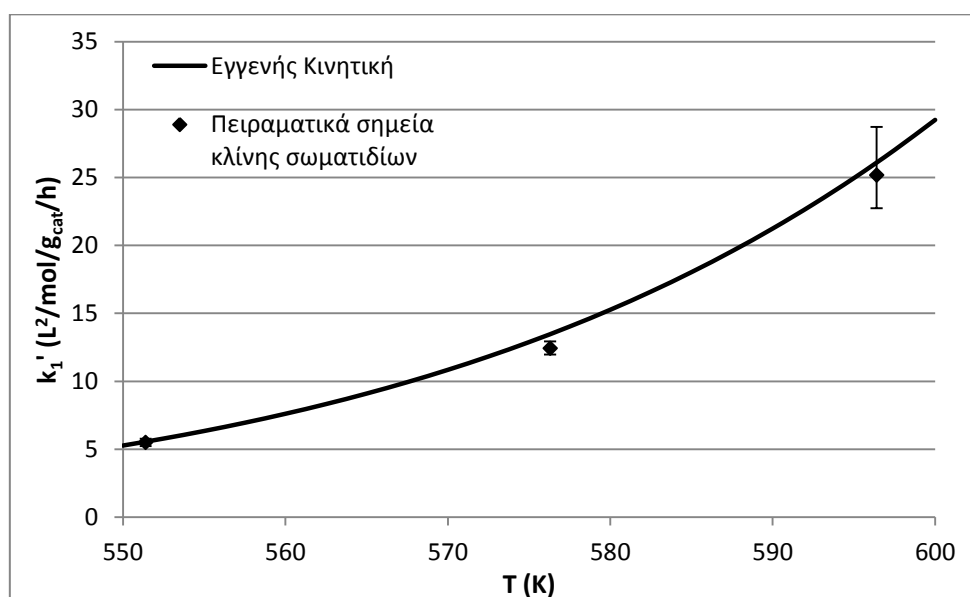
Πίνακας 20. Δευτερογενή αποτελέσματα πέμπτου πειραματικού κύκλου

A/A	T(°C)	K_{eq}	Q (L/h)	$C_{MeOH,0}$ (mol/L)
5-1	323,2	8,49	0,322	0,389
5-2	303,1	9,89	0,306	0,408
5-3	278,2	12,12	0,299	0,417
5-4	323,7	8,46	0,310	0,403

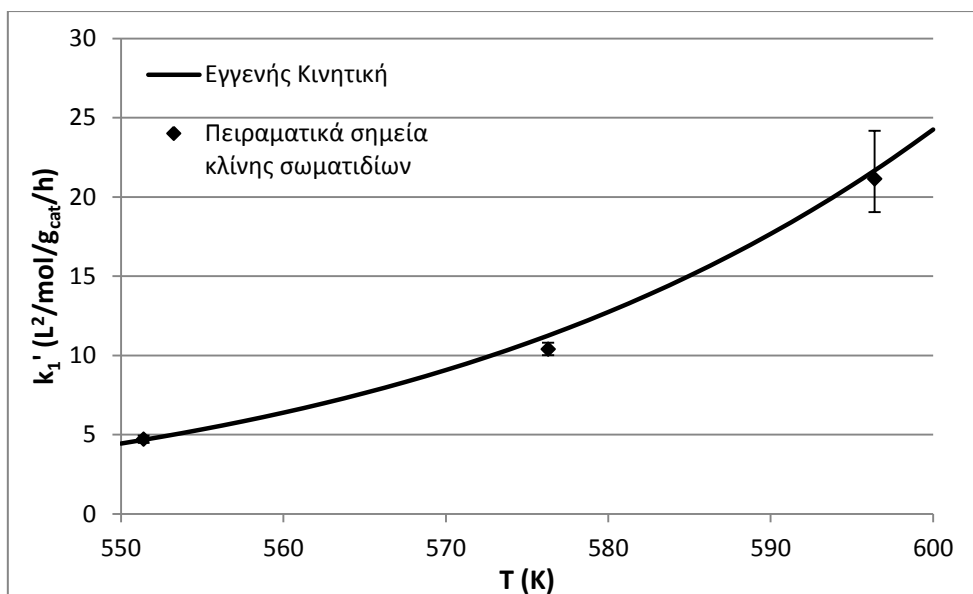
Η εκτίμηση του μέσου παράγοντα αποτελεσματικότητας πραγματοποιήθηκε με σύγκριση της εγγενούς κινητικής σταθεράς k_1 , που προέκυψε στην προηγούμενη ενότητα και της πειραματικής τιμής που υπολογίζεται από τα παραπάνω πειράματα. Έγινε η παραδοχή ότι η κινητική σταθερά k_2 εξαρτάται από το υλικό του καταλύτη και όχι από τη μορφή του, οπότε, είναι η ίδια και στα πειράματα του πέμπτου κύκλου. Τα αποτελέσματα και για τα δυο κινητικά μοντέλα που δοκιμάστηκαν παρουσιάζονται παρακάτω, στον Πίνακα 21 και στα Διαγράμματα 11 και 12.

Πίνακας 21. Υπολογισμός μέσου παράγοντα αποτελεσματικότητας

T(K)	Κινητικό μοντέλο (E.3)			Κινητικό μοντέλο (E.4)		
	$\frac{k_{1,εγγ'}}{L^2}$ ($\frac{\text{mol}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_{cat}}{\text{L}^2}$)	$\frac{k_{1,exp'}}{L^2}$ ($\frac{\text{mol}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_{cat}}{\text{L}^2}$)	$\eta = \frac{k_{1,exp'}}{k_{1,εγγ'}}$	$\frac{k_{1,εγγ'}}{L^2}$ ($\frac{\text{mol}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_{cat}}{\text{L}^2}$)	$\frac{k_{1,exp'}}{L^2}$ ($\frac{\text{mol}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_{cat}}{\text{L}^2}$)	$\eta = \frac{k_{1,exp'}}{k_{1,εγγ'}}$
596,4	26,09	25,17	0,96	21,67	21,13	0,98
576,3	13,47	12,43	0,92	11,25	10,40	0,92
551,4	5,55	5,49	0,99	4,68	4,72	1,01



Διάγραμμα 11. Προσδιορισμός κινητικής σταθεράς k_1' από τα πειράματα του πέμπτου κύκλου (πρώτο μοντέλο με ανάσχεση μεθανόλης, εξ. (E.3))

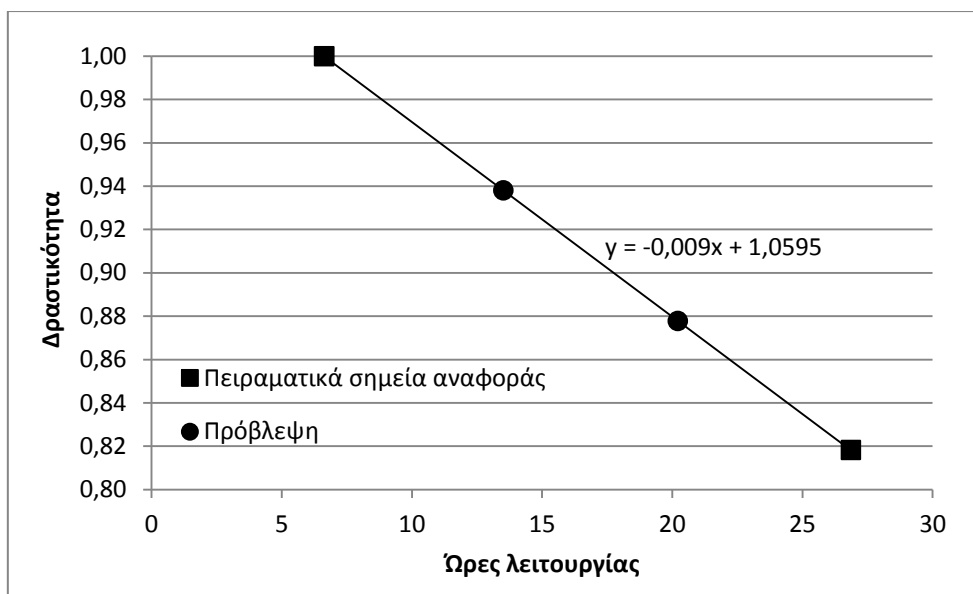


Διάγραμμα 12. Προσδιορισμός κινητικής σταθεράς k_1' από τα πειράματα του πέμπτου κύκλου (δεύτερο μοντέλο με ανάρχεση μεθανόλης, εξ (E.4))

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέσος παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι πολύ κοντά στη μονάδα, γεγονός που υποδεικνύει ότι στα καταλυτικά σωματίδια που εξετάστηκαν δεν υφίστανται διαχυτικοί περιορισμοί.

Ως συνέχεια της μελέτης των φαινομένων διάχυσης στα καταλυτικά σωματίδια, στα πλαίσια της διπλωματικής, αναπτύχθηκε ένας κώδικας σε γλώσσα Fortran 90 για την πρόβλεψη του παράγοντα αποτελεσματικότητας και της κατανομής της συγκέντρωσης της μεθανόλης εντός του καταλυτικού σωματιδίου, μέσω της αριθμητικής επίλυσης του ισοζυγίου μάζας στο καταλυτικό σωματίδιο, όπως αυτό ορίζεται από την εξίσωση (B.21). Ο κώδικας αυτός καθώς και μια αναλυτική παρουσίαση του αλγορίθμου που χρησιμοποιεί παρατίθενται στο παράρτημα I.7.2.

Η κλίνη 3 παρουσίασε αποδραστηκοποίηση 18% μέσα σε 27 ώρες λειτουργίας (που υπολογίστηκε παρόμοια και με τα δύο κινητικά μοντέλα). Η καμπύλη δραστηκότητας με το χρόνο λειτουργίας της κλίνης φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 13. Καμπύλη δραστικότητας της κλίνης 3 κατά τον πέμπτο πειραματικό κύκλο

Ε.6 Επίδραση της Συγκέντρωσης Zr στη Δραστικότητα των

Καταλυτών $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Οι πειραματικοί κύκλοι 4, 7 και 8 πραγματοποιήθηκαν με εργαστηριακά παρασκευασμένους καταλύτες $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, με συγκεντρώσεις σε Zr 0, 5 και 10% κατά βάρος. Τα δευτερογενή αποτελέσματα των παραπάνω κύκλων φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 22. Δευτερογενή αποτελέσματα τέταρτου, έβδομου και όγδοου πειραματικού κύκλου

A/A	T(°C)	Q (L/h)	$C_{\text{MeOH},0}$ (mol/L)
Καταλύτης: m- γ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Zr:10 wt%)			
4-1	303,1	0,281	0,334
4-2	328,2	0,289	0,324
Καταλύτης: m- γ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Zr:5 wt%)			
7-1	303,7	0,282	0,332
7-2	328,3	0,286	0,326
Καταλύτης: m- Al_2O_3 (Zr:0 wt%)			
8-1	302,7	0,280	0,335
8-2	328,4	0,280	0,332

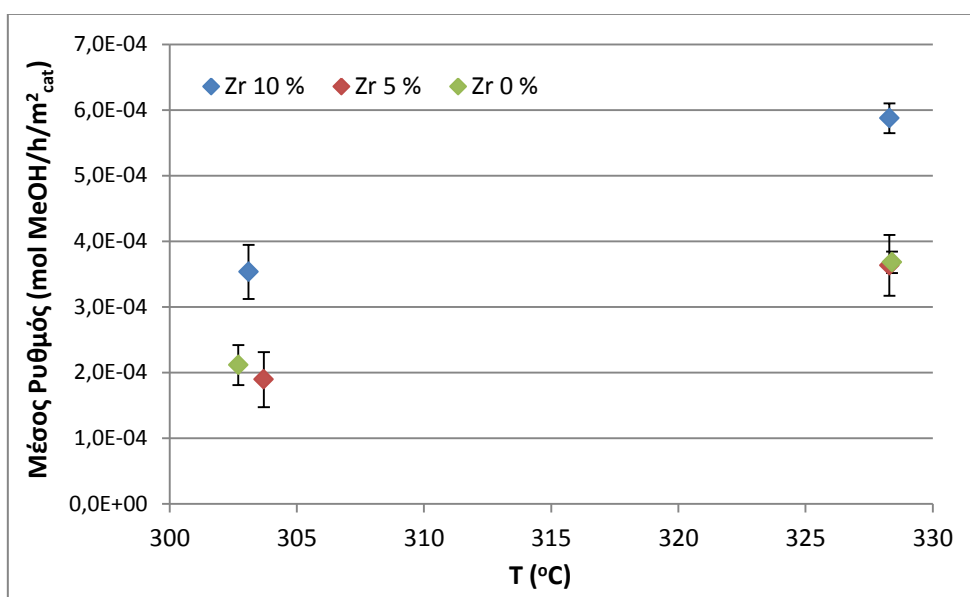
Για την εκτίμηση της σχετικής δραστικότητας των καταλυτών υπολογίστηκε ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης στις μελετώμενες πειραματικές συνθήκες. Επιλέχθηκε ο ρυθμός να εκφραστεί ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη, λόγω των μεγάλων διαφορών στην ειδική επιφάνεια που παρουσιάζουν οι τρεις καταλύτες. Επειδή οι τιμές της μετατροπής, της ογκομετρικής παροχής και της αρχικής συγκέντρωσης της μεθανόλης στα 6 πειράματα είναι παραπλήσιες και οι παρατηρούμενες μετατροπές

μακριά από τη χημική ισορροπία, η σύγκριση του μέσου ρυθμού ανά μονάδα καταλυτικής επιφάνειας μπορεί να οδηγήσει σε αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικής δραστηριότητας.

Ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί μέσω του ισοζυγίου μάζας στον εργαστηριακό αντιδραστήρα:

$$\begin{aligned}
 r_{\text{MeOH}}'' &= \frac{dF_{\text{MeOH}}}{dA} = \frac{Q \cdot dC_{\text{MeOH}}}{dA} \Rightarrow \\
 &\Rightarrow r_{\text{MeOH}}'' \cdot dA = Q \cdot dC_{\text{MeOH}} \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \frac{\int_0^A r_{\text{MeOH}}'' \cdot dA}{A} = \frac{\int_{C_{\text{MeOH},0}}^{C_{\text{MeOH}}} Q \cdot dC_{\text{MeOH}}}{A} \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \frac{-\int_0^A r_{\text{MeOH}}'' \cdot dA}{A} = \frac{Q \cdot \Delta C_{\text{MeOH}}}{m \cdot \alpha} \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \overline{|r_{\text{MeOH}}''|} = \frac{-\int_0^A r_{\text{MeOH}}'' \cdot dA}{A} = \frac{Q \cdot C_{\text{MeOH},0} \cdot X}{m \cdot \alpha} \quad (\text{E. 15})
 \end{aligned}$$

Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνονται οι μέσοι ρυθμοί που υπολογίστηκαν και για τους τρεις μελετώμενους καταλύτες.



Διάγραμμα 14. Μέσος ρυθμός αντίδρασης ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη στους πειραματικούς κύκλους 4, 7 και 8

Παρατηρείται ότι ο μέσος ρυθμός αντίδρασης είναι ο ίδιος στους καταλύτες με συγκέντρωση Zr 0 και 5% και σαφώς μικρότερος από τον καταλύτη με συγκέντρωση 10% και στις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

ΣΤ Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τη διπλωματική εργασία είναι τα ακόλουθα:

Αρχικά, όσον αφορά την πειραματική διαδικασία, η χρήση διαλύματος μεθανόλης σε κανονικό-εξάνιο ως τροφοδοσία οδήγησε σε ασταθή αποτελέσματα που δεν μπορούσαν να αξιοποιηθούν. Αντίθετα, με τη χρήση καθαρής μεθανόλης δεν παρατηρήθηκαν αντίστοιχα προβλήματα.

Ο εμπορικός καταλύτης $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ που δοκιμάστηκε παρουσιάζει σημαντική καταλυτική δραστηριότητα στην αντίδραση αφυδάτωσης της μεθανόλης στο θερμοκρασιακό εύρος 275-320°C στη μελετώμενη πίεση των 30 atm. Η κινητική μελέτη της αντίδρασης, στον καταλύτη αυτό, έδειξε ότι το απλοποιημένο κινητικό μοντέλο (E.2), που δεν περιλαμβάνει όρους ανάσχεσης, δεν μπορεί να περιγράψει τα πειραματικά αποτελέσματα. Αντίθετα, τα δύο κινητικά μοντέλα με ανάσχεση μεθανόλης (E.3) και (E.4), που εξετάστηκαν, προσφέρουν ικανοποιητική ακρίβεια στο θερμοκρασιακό εύρος 250-320°C. Μεταξύ των δυο μοντέλων δεν μπορεί να γίνει διάκριση, καθώς τα μέσα σχετικά σφάλματα πρόβλεψης απέχουν ελάχιστα.

Οι κινητικές παράμετροι που προέκυψαν από την διαδικασία βελτιστοποίησης είναι $E_a=94,02$ kJ/mol, $k_{1,0}=4,48 \cdot 10^9$ L²/mol/h/g_{cat} και $k_2=8,81$ L/mol για το πρώτο κινητικό μοντέλο με ανάσχεση και $E_a=93,13$ kJ/mol, $k_{1,0}=3,11 \cdot 10^9$ L²/mol/h/g_{cat} και $k_2=2,53$ L/mol για το δεύτερο.

Όσον αφορά τη μελέτη των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας στα σφαιρικά, καταλυτικά σωματίδια εμπορικής $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, διαμέτρου 1,8 mm, διαπιστώθηκε ότι δεν υφίστανται διαχυτικοί περιορισμοί στη καταλυτική διαδικασία στο μελετώμενο θερμοκρασιακό εύρος 275-320°C.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τους εργαστηριακά παρασκευασμένους καταλύτες, στο θερμοκρασιακό εύρος 300-325°C, έδειξαν ότι η τροποποίηση της Al_2O_3 με ZrO_2 , σε συγκέντρωση Zr 5% κατά βάρος, δεν προκαλεί κάποια μεταβολή στην καταλυτική δραστηριότητα. Αντίθετα, αύξηση της συγκέντρωσης του Zr στο 10% οδηγεί σε αύξηση της δραστηριότητας. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η εργαστηριακά παρασκευασμένη Al_2O_3 παρουσίασε πολύ μικρότερη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με την εμπορική. Μια πιθανή εξήγηση για τη διαφοροποίηση αυτή, που προκύπτει από τις αναλύσεις των καταλυτών που πραγματοποιήθηκαν, είναι ο διαφορετικός τρόπος με τον οποίο διατάσσονται τα μόρια στα δύο υλικά, καθώς η εμπορική Al_2O_3 είναι κρυσταλλική, ενώ, η εργαστηριακή άμορφη.

Z Προτάσεις

Στην παρούσα διπλωματική εργασία προέκυψαν ενδιαφέροντα αποτελέσματα, αλλά δημιουργήθηκαν και ορισμένα ερωτήματα, τα οποία αξίζει να απαντηθούν σε επόμενες εργασίες.

Όσον αφορά την πειραματική διαδικασία, για να διαπιστωθεί εάν οι αστάθειες, που παρατηρήθηκαν στα πειράματα με τροφοδοσία διάλυμα μεθανόλης σε κανονικό-εξάνιο, οφείλονται στην καταλυτική κλίση ή σε κάποιο άλλο παράγοντα, προτείνεται η διεξαγωγή ενός πειράματος στους 120°C σε αντιδραστήρα χωρίς καταλύτη.

Επιπλέον, επειδή όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πίεση 30 atm, θα ήταν χρήσιμο να διαπιστωθεί εάν τα κινητικά μοντέλα που προέκυψαν προβλέπουν πειραματικά αποτελέσματα σε χαμηλότερες πιέσεις.

Τα πειράματα με τους καταλύτες $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ δεν έδωσαν μια ολοκληρωμένη εικόνα για την επίδραση της συγκέντρωσης Zr στην καταλυτική δραστηριότητα. Για το λόγο αυτό προτείνεται η μελέτη καταλυτών $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ με συγκέντρωση Zr μεγαλύτερη του 10% κατά βάρος, καθώς και ενός καταλύτη ZrO_2 .

Τέλος, οι δύο καταλύτες Al_2O_3 που χρησιμοποιήθηκαν, ο εμπορικός και ο εργαστηριακά παρασκευασμένος, παρουσίασαν διαφορετική δραστηριότητα. Είναι πιθανό η υποβαθμισμένη συμπεριφορά του εργαστηριακά παρασκευασμένου καταλύτη να σχετίζεται με την έλλειψη κρυσταλλικότητας. Επομένως, μία πρόταση, προκειμένου να επιβεβαιωθεί η εικασία αυτή, είναι να παρασκευαστεί μια κρυσταλλική μορφή του εργαστηριακού καταλύτη και να συγκριθεί η δραστηριότητά του με αυτή των δύο καταλυτών που εξετάστηκαν.

Η Ονοματολογία

Λατινικοί Χαρακτήρες

C	Συγκέντρωση μεθανόλης στο υγρό δείγμα εξόδου της μονάδας [g/g]
C_i	Συγκέντρωση του συστατικού i στον αντιδραστήρα [mol/L]
\bar{C}_1	Μέση συγκέντρωση του συστατικού i μεταξύ r και r+ Δr [mol/cm ³]
$C_{i,0}$	Συγκέντρωση του συστατικού i στην είσοδο του αντιδραστήρα [mol/L]
$C_{i,eq}$	Συγκέντρωση του συστατικού i στη χημική ισορροπία [mol/L]
C_{is}	Συγκέντρωση του συστατικού i στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου [mol/cm ³]
D	Διαχυτότητα στην κύρια μάζα του ρευστού [cm ² /s]
D_e	Φαινόμενη διαχυτότητα [cm ² /s]
E_a	Ενέργεια ενεργοποίησης κινητικής σταθεράς k_1' [J/mol] ή [kJ/mol]
f_i	Τάση διαφυγής του συστατικού i [Pa]
F_{MeOH}	Γραμμομοριακή παροχή μεθανόλης [mol/h]
$F_{ολ}$	Ολική γραμμομοριακή παροχή [mol/h]
G	Ροή H ₂ στην είσοδο του αντιδραστήρα [NL/h]
k'	Κινητική σταθερά ρυθμού αντίδρασης ανά μονάδα μάζας καταλύτη [mol/g _{cat} /h]
k_1'	Κινητική σταθερά ρυθμού αντίδρασης ανά μονάδα μάζας καταλύτη [L ² /mol/g _{cat} /h]
$k_{1,0}$	Προεκθετικός παράγοντας κινητικής σταθεράς k_1' [L ² /mol/g _{cat} /h]
$k_{1,exp}'$	Κινητική σταθερά ρυθμού αντίδρασης ανά μονάδα μάζας καταλύτη υπολογισμένη από πειραματικά δεδομένα [L ² /mol/g _{cat} /h]
$k_{1,εγγ}'$	Κινητική σταθερά εγγενούς ρυθμού αντίδρασης ανά μονάδα μάζας καταλύτη [L ² /mol/g _{cat} /h]
k_2	Κινητική σταθερά ρυθμού αντίδρασης [L/mol]
K_{eq}	Θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας χημικής αντίδρασης [-]
k_f'	Κινητική σταθερά ρυθμού αντίδρασης ανά μονάδα μάζας καταλύτη [mol/Pa ² /g _{cat} /h]
K_i	Σταθερά προσρόφησης του συστατικού i [L/mol]
k_n'''	Κινητική σταθερά ρυθμού αντίδρασης n-οστής τάξης ανά μονάδα όγκου καταλύτη [(cm ³) ⁿ /cm ³ _{cat} /h/mol ⁿ⁻¹]
L_{in}	Ροή υγρού στην είσοδο της μονάδας [g/h]
L_{out}	Ροή υγρού στην έξοδο της μονάδας [g/h]
m	Μάζα καταλύτη [g]
M_T	Μέτρο Thiele [-]
P	Πίεση [bar]
Q	Ογκομετρική παροχή [L/h]
R	Συνολική ακτίνα καταλυτικού σωματιδίου [cm]
r	Ακτίνα [cm]
r_A'''	Εγγενής ρυθμός αντίδρασης ανά μονάδα όγκου καταλύτη [mol/cm ³ _{cat} /s]

R_{gas}	Παγκόσμια σταθερά ιδανικών αερίων [J/mol/K] ή [L·atm/mol/K]
r_m	Μέση ακτίνα μεταξύ r και $r+\Delta r$ [cm]
r_{MeOH}'	Ρυθμός αντίδρασης ανά μονάδα μάζας καταλύτη [mol/g _{cat} /h]
r_{MeOH}''	Ρυθμός αντίδρασης ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη [mol/m ² _{cat} /h]
$\overline{r_{\text{MeOH}}''}$	Μέσος ρυθμός αντίδρασης ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη [mol/m ² _{cat} /h]
T	Θερμοκρασία [K] ή [°C]
t_{95}	Τιμή της κατανομής t-Student για διάστημα εμπιστοσύνης δύο όψεων 95% [-]
W	Ακτινική ροή ανά μονάδα επιφάνειας [mol/cm ² /s]
w_i	Σχετικό βάρος του πειράματος i στον αλγόριθμο αριστοποίησης [-]
x	Μετατροπή μεθανόλης [-]
x_{exp}	Πειραματική τιμή μετατροπής μεθανόλης [-]
x_{cal}	Υπολογιζόμενη από το κινητικό μοντέλο τιμή μετατροπής μεθανόλης [-]
$y_{\text{MeOH},0}$	Γραμμομοριακό κλάσμα της μεθανόλης στην είσοδο του αντιδραστήρα [-]

Ελληνικοί χαρακτήρες

A	Ολική επιφάνεια καταλύτη [m ²]
α	Ειδική επιφάνεια καταλύτη [m ² /g _{cat}]
ΔH°	Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης [kJ/mol] ή [J/mol]
ε	Πορώδες καταλυτικού σωματιδίου [-]
η	Παράγοντας αποτελεσματικότητας [-]
σ_c	Παράγοντας στένωσης [-]
τ	Δαιδαλώδες καταλυτικού σωματιδίου [-]

Ακρωνύμια

GHSV	Ταχύτητα χώρου αερίου [cm ³ /g _{cat} /h]
STDEV	Τυπική απόκλιση
WHSV	Ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα [g/g _{cat} /h]

Θ Βιβλιογραφία

- [1] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian and M. R. Rahimpour, "Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges", *Chemical Engineering and Processing*, vol. 82, pp. 150-172, 2014.
- [2] A. Bakhtyari, M. Parhoudeh and M. R. Rahimpour, "Optimal conditions in converting methanol to dimethyl ether, methyl formate, and hydrogen utilizing a double membrane heat exchanger reactor", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 28, pp. 31-45, 2016.
- [3] R. M. Ladera, J. L. G. Fierro, M. Ojeda and S. Rojas, "TiO₂-supported heteropoly acids for low-temperature synthesis of dimethyl ether from methanol", *Journal of Catalysis*, vol. 312, pp. 195-203, 2014.
- [4] T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada and Y. Ohno, "Direct Dimethyl Ether Synthesis", *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 12, pp. 219-227, 2003.
- [5] M. T. Luu, D. Milani, M. Wake and A. Abbas, "Analysis of di-methyl ether production routes: Process performance evaluations at various syngas compositions", *Chemical Engineering Science*, vol. 149, pp. 143-155, 2016.
- [6] M. Khademi, M. Farsi, M. Rahimpour and A. Jahanmiri, "DME synthesis and cyclohexane dehydrogenation reaction in an optimized thermally coupled reactor", *Chemical Engineering and Processing*, vol. 50, pp. 113-123, 2011.
- [7] P. Parvasi, A. K. Mostafazadeh and M. Rahimpour, "Dynamic modeling and optimization of a novel methanol synthesis loop with hydrogen-permselective membrane reactor", *International journal of hydrogen energy*, vol. 34, pp. 3717-3733, 2009.
- [8] A. Bakhtyari, M. Mohammadi and M. R. Rahimpour, "Simultaneous production of dimethyl ether (DME), methyl formate (MF) and hydrogen from methanol in an integrated thermally coupled membrane reactor", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 26, pp. 595-607, 2015.
- [9] M. Nazari, R. M. Behbahani, A. Goshtasbi and M. Ghavipour, "Optimizing the Operating Parameters for DME Production", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 37, pp. 766-774, 2015.
- [10] S. Hosseini, M. Taghizadeh and A. Eliassi, "Optimization of hydrothermal synthesis of H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether using full factorial design", *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21, pp. 344-351, 2012.
- [11] S. Jiang, J.-S. Hwang, T. Jin, T. Cai, W. Cho, Y. s. Baek and S.-E. Park, "Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over ZSM-5 Zeolite", *Bull. Korean Chem. Soc*, vol. 25, pp. 185-189, 2004.

- [12] Z. Liwei, W. Junhua, W. Pei, H. Zhaoyin, F. Jinhua and Z. Xiaoming, "Synthesis of Dimethyl Ether via Methanol Dehydration over Combined Al₂O₃-HZSM-5 Solid Acids", *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 31, pp. 987-992, 2010.
- [13] M. Z. Pedram, M. Kazemeini, M. Fattahi and A. Amjadian, "A Physicochemical Evaluation of Modified HZSM-5 Catalyst Utilized for Production of Dimethyl Ether From Methanol", *Petroleum Science and Technology*, vol. 32, pp. 904-911, 2014.
- [14] R. Khoshbin, M. Haghghi and P. Margan, "Combustion dispersion of CuO–ZnO–Al₂O₃ nanocatalyst over HZSM-5 used in DME production as a green fuel: Effect of citric acid to nitrate ratio on catalyst properties and performance", *Energy Conversion and Management*, vol. 120, pp. 1-12, 2016.
- [15] R. S. Schiffimo and R. P. Merrill, "A Mechanistic Study of the Methanol Dehydration Reaction on γ -Alumina Catalyst", *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 6425-6435, 1993.
- [16] S. R. Blaszkowski and R. A. van Santen, "The Mechanism of Dimethyl Ether Formation from Methanol Catalyzed by Zeolitic Protons", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 5152-5153, 1996.
- [17] G. Bercic and J. Levec, "Intrinsic and Global Reaction Rate of Methanol Dehydration over γ -Al₂O₃ Pellets", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 31, pp. 1035-1040, 1992.
- [18] G. Bercic and J. Levec, "Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether. Kinetic Investigation and Reactor Simulation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32, pp. 2478-2484, 1993.
- [19] M. Alavi, H. Jazayeri-rad and R. M. Behbahani, "Optimizing the Feed Conditions in a DME Production Process to Maximize the Methanol Conversion", *Science and Technology*, vol. 3 (2), pp. 61-66, 2013.
- [20] S. H. Fogler, *Μηχανική Χημικών Αντιδράσεων & Σχεδιασμός Αντιδραστήρων (Μετάφραση)*, 4η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2009.
- [21] O. Levenspiel, *Μηχανική Χημικών Διεργασιών (Μετάφραση)*, Εκδόσεις Κωσταράκη, 2011.
- [22] L. E. Kallinikos and N. G. Papayannakos, "Operation of a Miniscale String Bed Reactor in Spiral Form at Hydrotreatment Conditions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 5531-5535, 2007.
- [23] L. E. Kallinikos and N. G. Papayannakos, "Fluid dynamic characteristics of a structured bed spiral mini-reactor", *Chemical Engineering Science*, vol. 62, pp. 5979-5988, 2007.
- [24] Γ. Σ. Σοφριανός and Ε. Θ. Τυχόπουλος, *Αριθμητική Ανάλυση*, Αθήνα: Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., 2005.

- [25] J. A. Nelder and R. Mead, "A simplex method for function minimization", *The Computer Journal*, vol. 7, pp. 308-313, 1965.
- [26] Q. Yuan, A.-X. Yin, C. Luo, L.-D. Sun , Y.-W. Zhang , W.-T. Duan , H.-C. Liu and C.-H. Yan , "Facile Synthesis for Ordered Mesoporous γ -Aluminas with High Thermal Stability", *Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 3465-3472, 2008.
- [27] M. Goral, P. Oracz and S. Warycha, "Vapour-liquid equilibria XIII. The ternary system cyclohexane-methanol-hexane at 303.15 K", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 152, pp. 109-120, 1998.
- [28] J. Liu, Z. Qin and J. Wang, "Liquid-Liquid Equilibria for Methanol + Water + Hexane Ternary Mixtures", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 47, pp. 1243-1245, 2002.

I Παράρτημα

I.1 Αναλύσεις Καταλυτών από το Ερευνητικό Κέντρο “Δημόκριτος”

Στο παράρτημα αυτό παρατίθεται οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Φώτη Κατσαρού στους καταλύτες που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

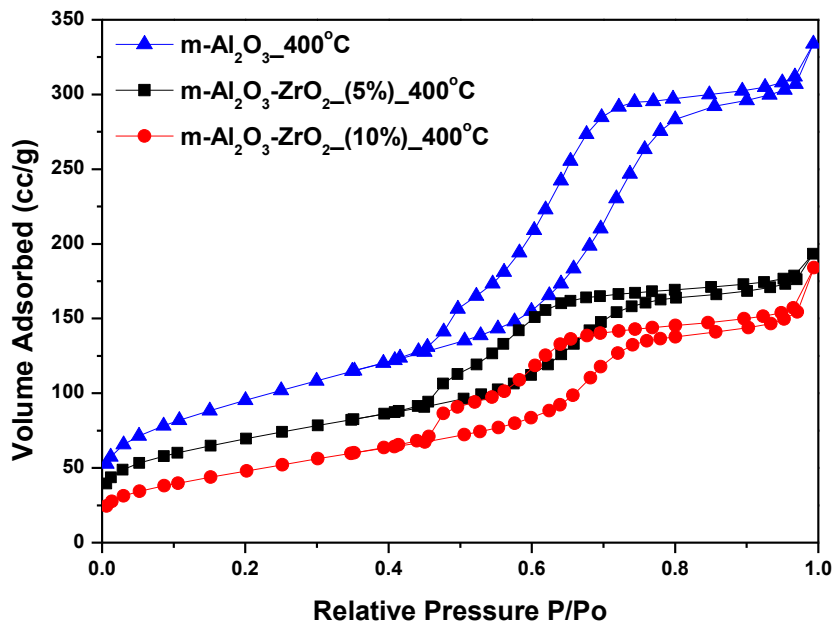
Οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης N₂ προέκυψαν στους 77 K σε αυτοματοποιημένο ογκομετρικό σύστημα (AUTOSORB-1-Krypton version-Quantachrome Instruments). Πριν από τις μετρήσεις, τα δείγματα απαερώθηκαν υπό κενό περίπου στους 230°C για 24 ώρες. Η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET). Η κατανομή μεγέθους πόρων υπολογίστηκε από τις ισόθερμες καμπύλες ρόφησης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Τα αποτελέσματα για τους μελετώμενους καταλύτες φαίνονται στα Διαγράμματα 15 έως 18.

Οι αναλύσεις XRD (σε μικρές και μεγάλες γωνίες) πραγματοποιήθηκαν σε γεννήτρια ακτίνων X περιστροφικής ανόδου Rigaku που λειτουργεί σε 50 kV, 100mA και ακτινοβολία CuKα1 φιλτραρισμένη με νικέλιο. Τα δείγματα σφραγίστηκαν σε τριχοειδή αγγεία Lindemann. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τους μελετώμενους καταλύτες φαίνονται στα Διαγράμματα 19 έως 22.

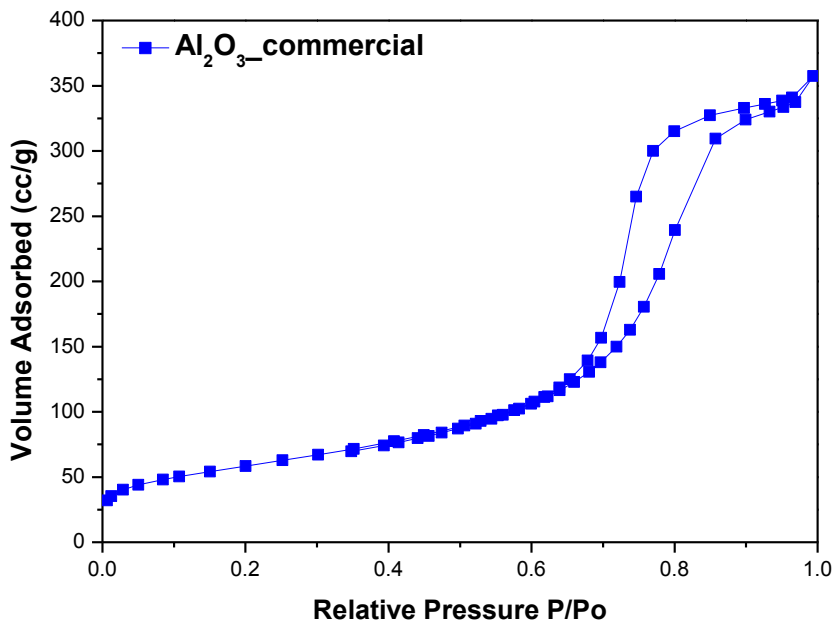
Η μορφολογική μελέτη των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) Jeol JSM 7401F Field Scanning Electrons, εξοπλισμένο με λειτουργία Gentle Beam. Η εφαρμοζόμενη τάση επιτάχυνσης ήταν 2 kV και τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε μεταλλικά (ορειχάλκινα) υποστρώματα χρησιμοποιώντας μια διπλά επικαλυμμένη ταινία με αγωγούς άνθρακα. Ενδεικτικά αποτελέσματα της μελέτης αποτυπώνονται τις Εικόνες 17 έως 20.

Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των τριών εργαστηριακών καταλυτών σε μικρές γωνίες προκύπτει πως όλα τα υλικά έχουν περιοδικά διατεταγμένους πόρους, με την m-Al₂O₃ να παρουσιάζει την καλύτερη οργάνωση πόρων και έπειτα να ακολουθεί ο καταλύτης Al₂O₃-ZrO₂ (Zr:10% wt). Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των εργαστηριακών καταλυτών σε μεγάλες γωνίες συμπεραίνεται ότι και τα 3 υλικά είναι άμορφα.

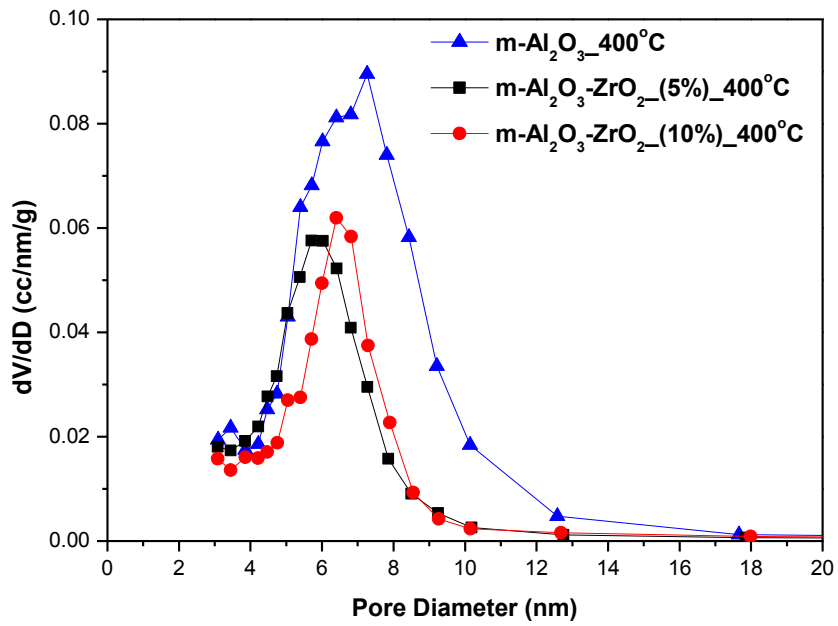
Ο εμπορικός καταλύτης Al₂O₃ παρουσιάζει αρκετά πορώδη δομή με πόρους ομοιόμορφου μεγέθους και σχήματος (όπως φαίνεται από τις μεγάλες μεγεθύνσεις στο SEM και όπως προκύπτει από την στενή κατανομή μεγέθους πόρων) αλλά χωρίς να είναι περιοδικά διατεταγμένοι (αποδεικνύεται από την εμφάνιση μίας μόνο κορυφής με μεγάλο εύρος στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X στις μικρές γωνίες). Απαρτίζεται κυρίως από ραδβόμορφα σωματίδια ή συσσωματώματα και είναι κρυσταλλικός, όπως προκύπτει από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σε μεγάλες γωνίες.



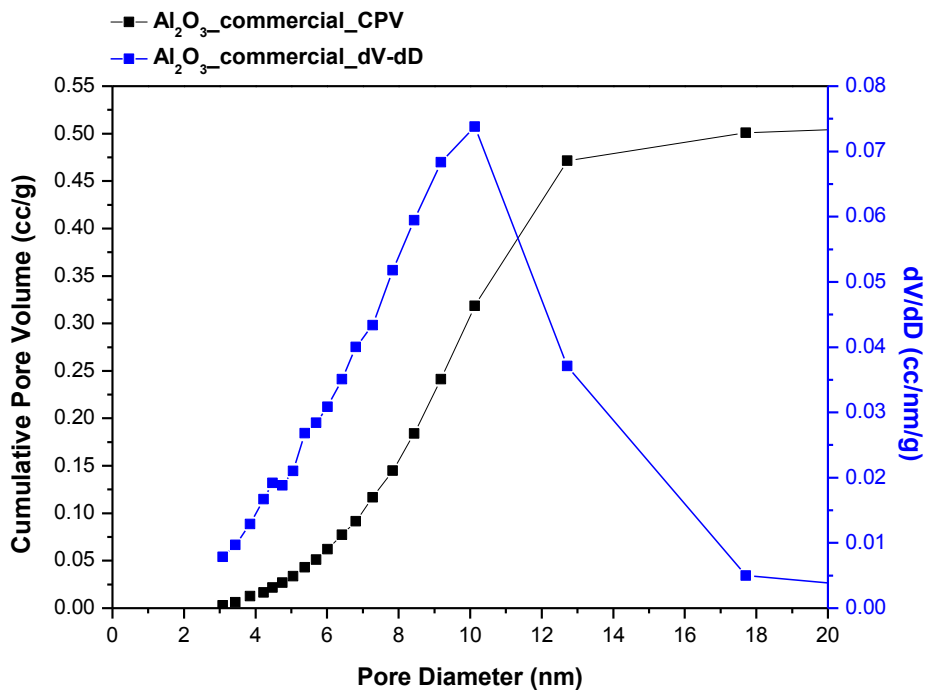
Διάγραμμα 15. Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης/εκρόφησης εργαστηριακών καταλυτών



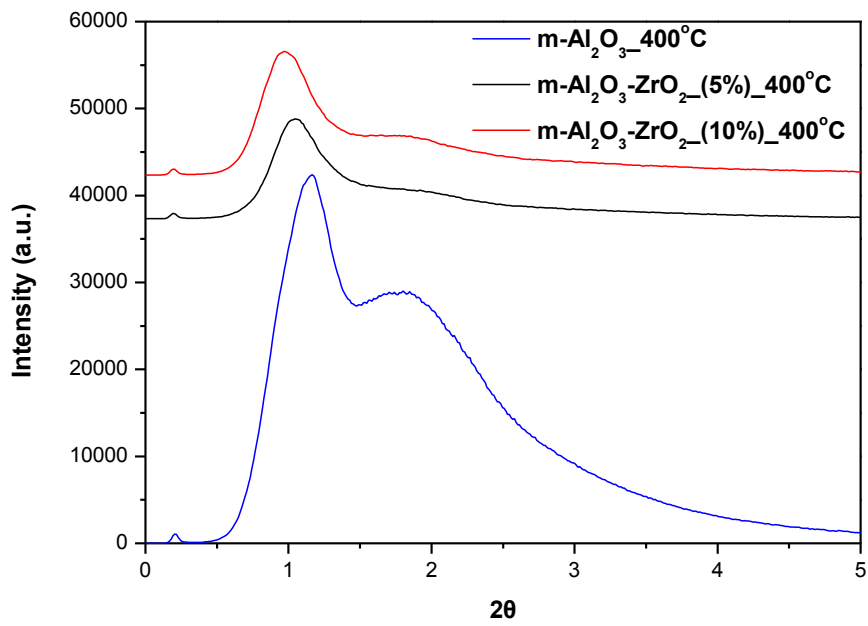
Διάγραμμα 16. Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης/εκρόφησης του εμπορικού καταλύτη Al₂O₃



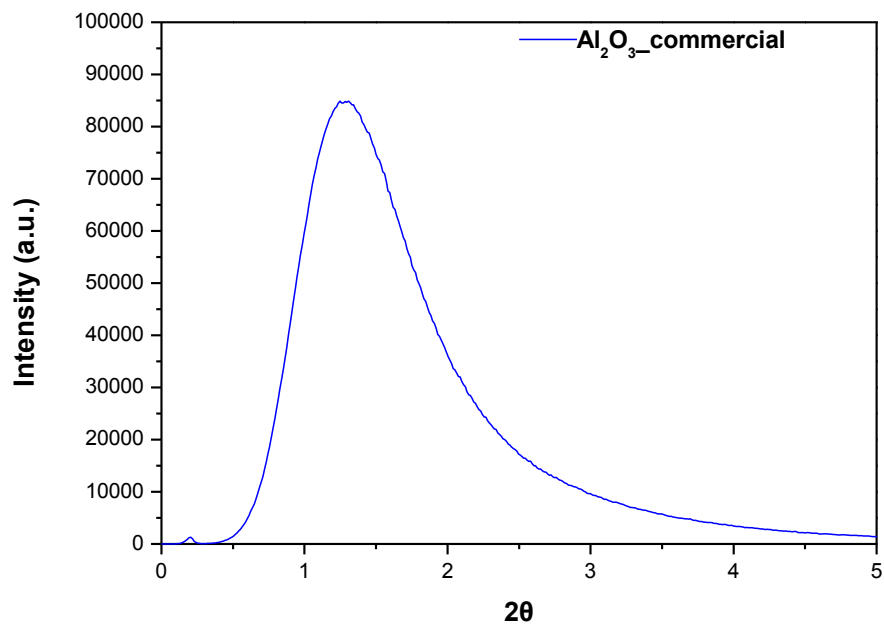
Διάγραμμα 17. Κατανομές μεγέθους πόρων εργαστηριακών καταλυτών



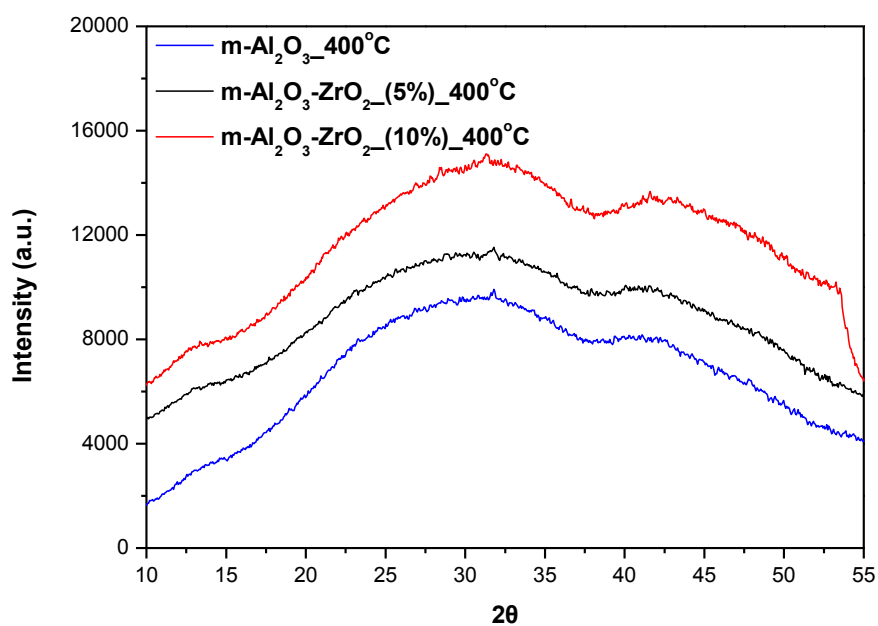
Διάγραμμα 18. Κατανομή μεγέθους πόρων εμπορικού καταλύτη Al₂O₃



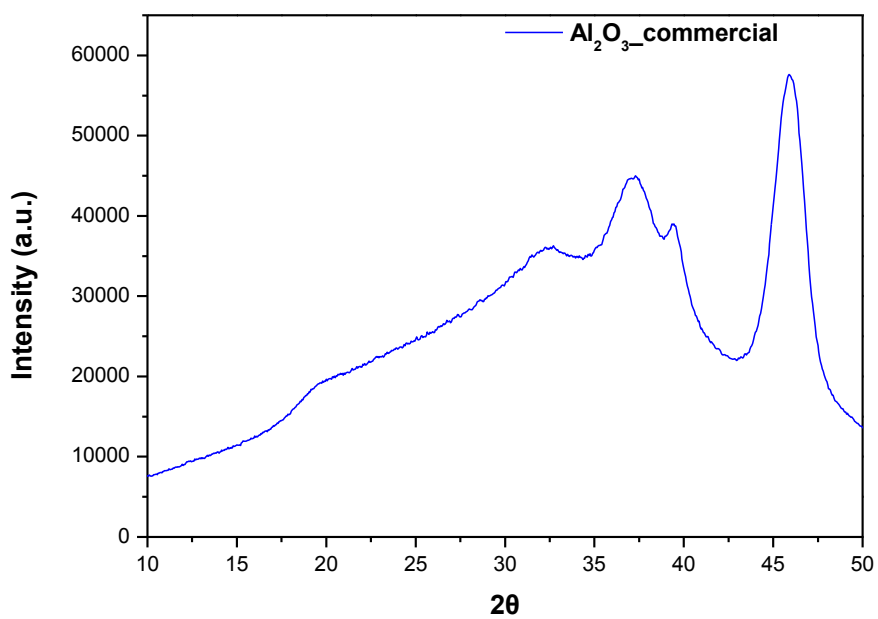
Διάγραμμα 19. Περίθλαση ακτίνων Χ εργαστηριακών καταλυτών (μικρές γωνίες)



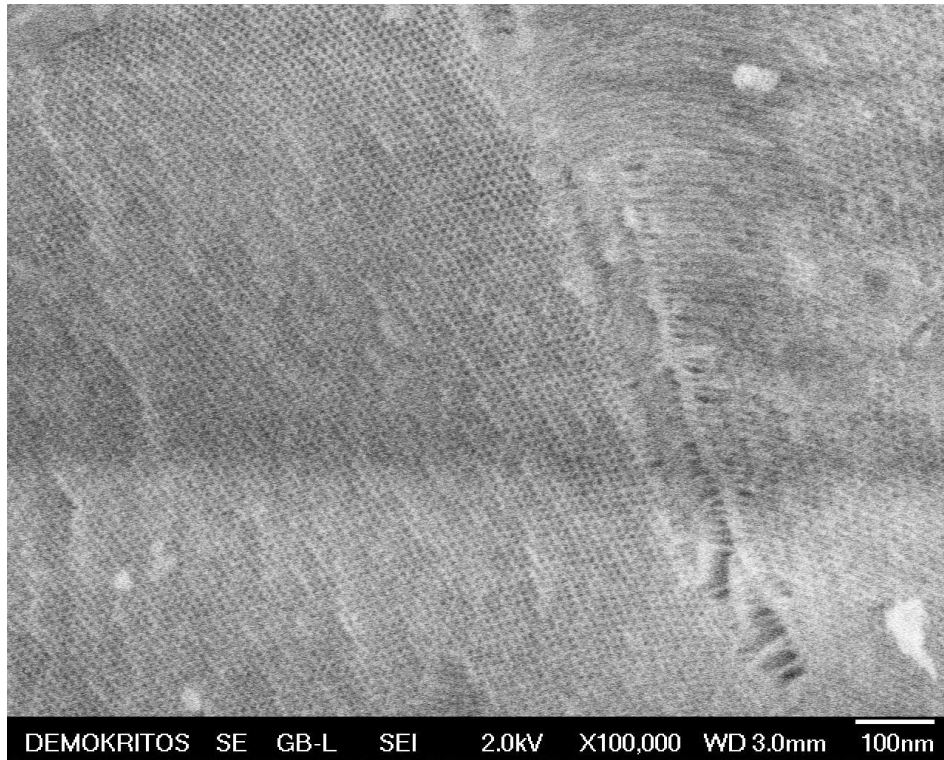
Διάγραμμα 20. Περίθλαση ακτίνων Χ εμπορικού καταλύτη Al₂O₃ (μικρές γωνίες)



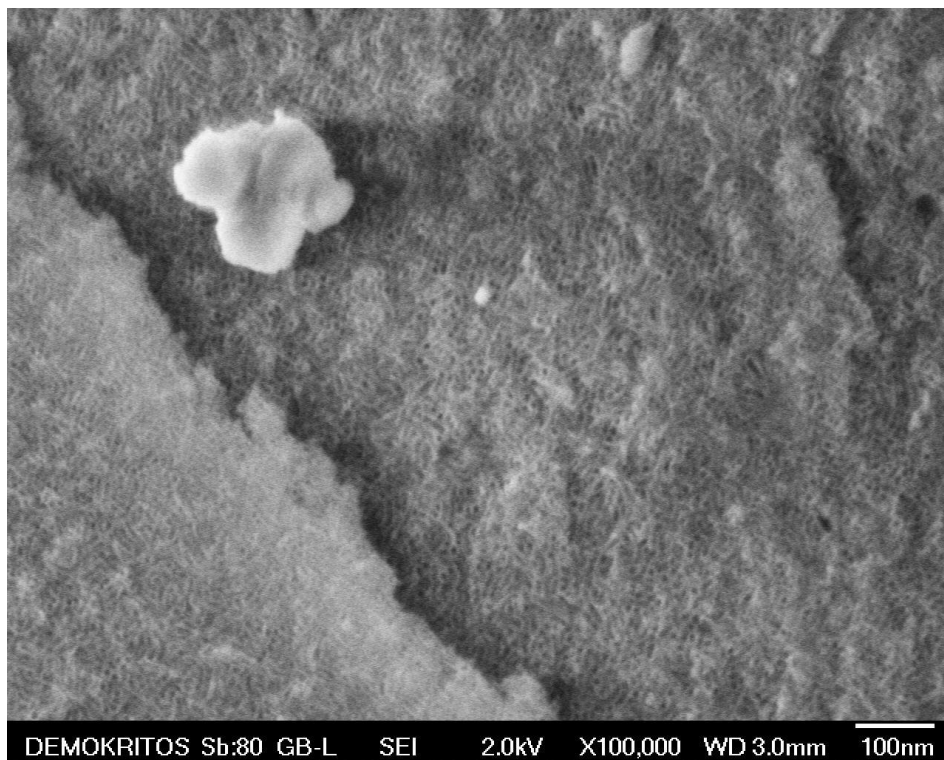
Διάγραμμα 21. Περίθλαση ακτίνων X εργαστηριακών καταλυτών (μεγάλες γωνίες)



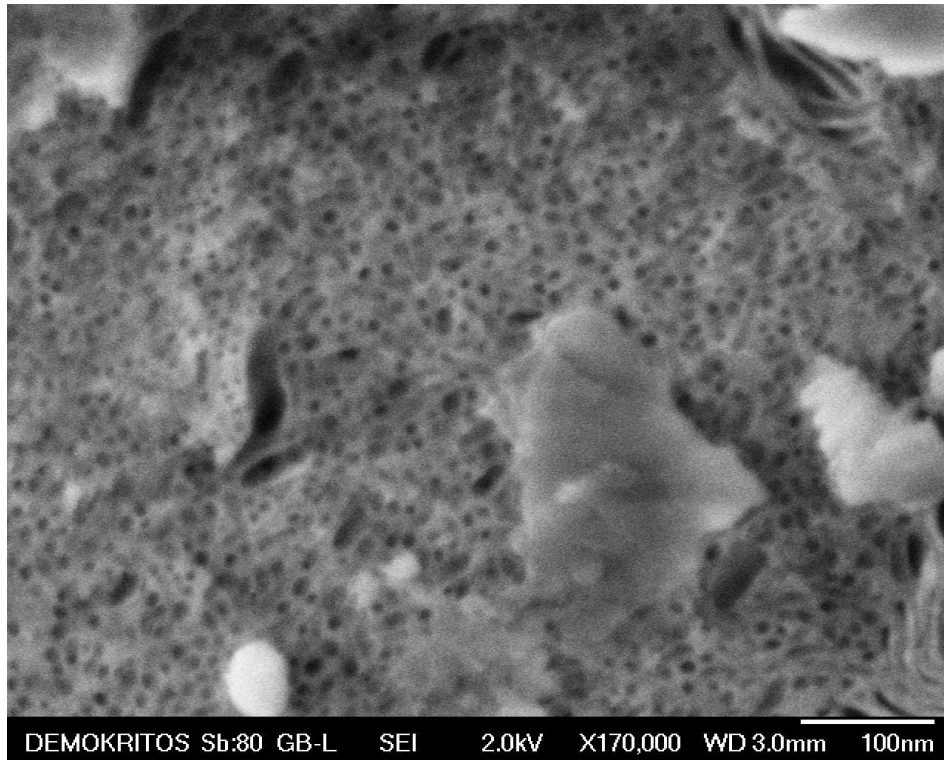
Διάγραμμα 22. Περίθλαση ακτίνων X εμπορικού καταλύτη Al₂O₃ (μεγάλες γωνίες)



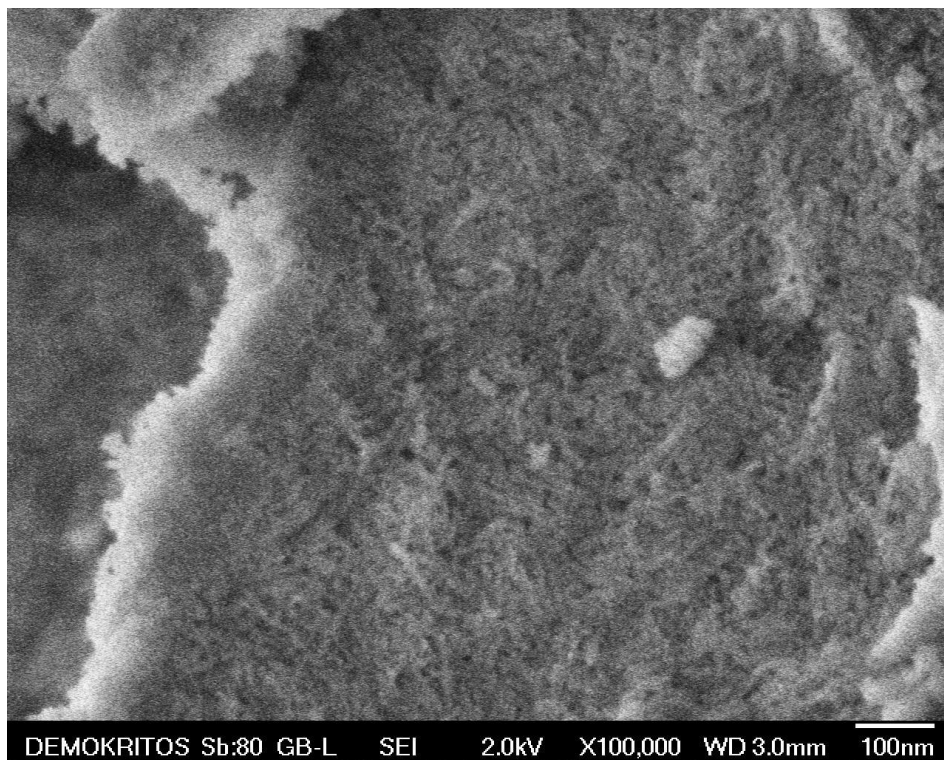
Εικόνα 17. Μορφολογία εργαστηριακού καταλύτη m-Al₂O₃ (εικόνα από SEM)



Εικόνα 18. Μορφολογία εργαστηριακού καταλύτη Al₂O₃-ZrO₂, Zr:5% wt (εικόνα από SEM)



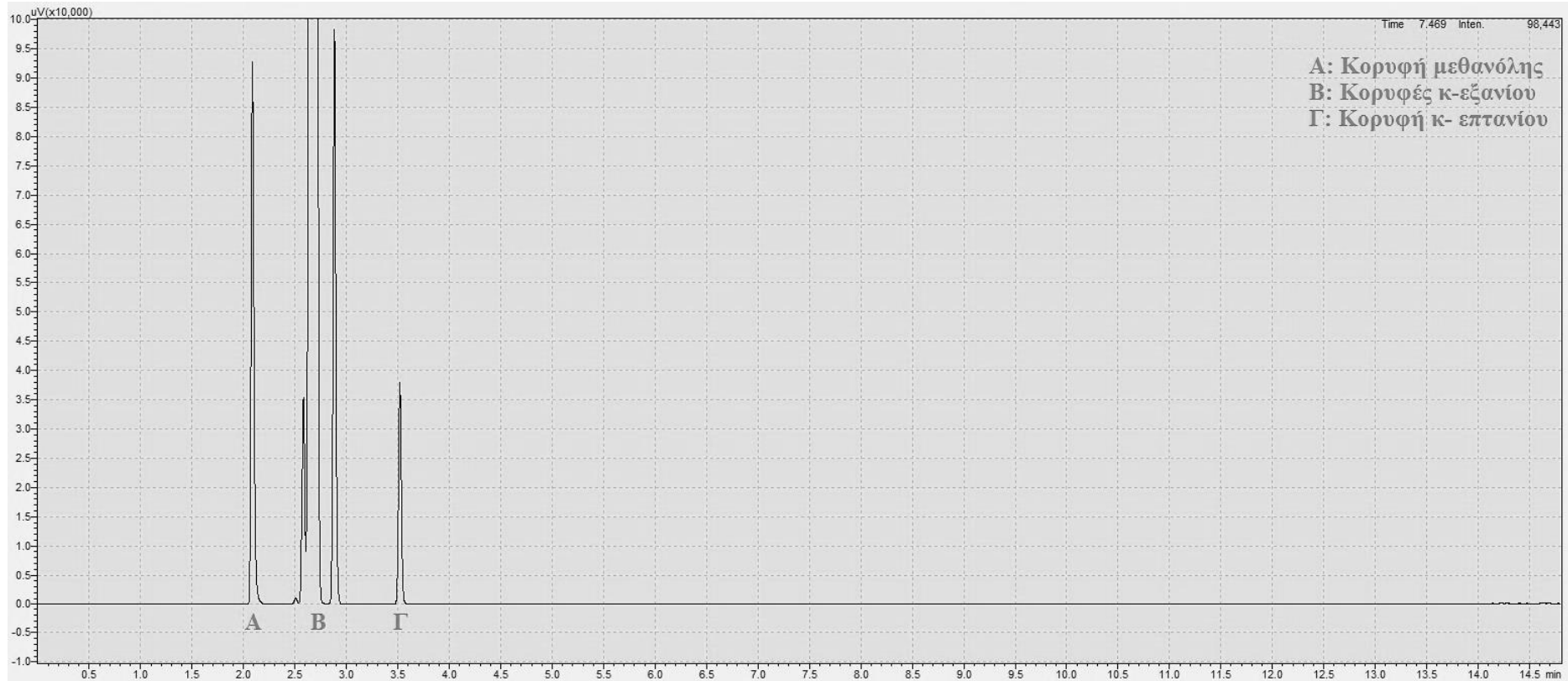
Εικόνα 19. Μορφολογία εργαστηριακού καταλύτη $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, Zr:10% wt (εικόνα από SEM)



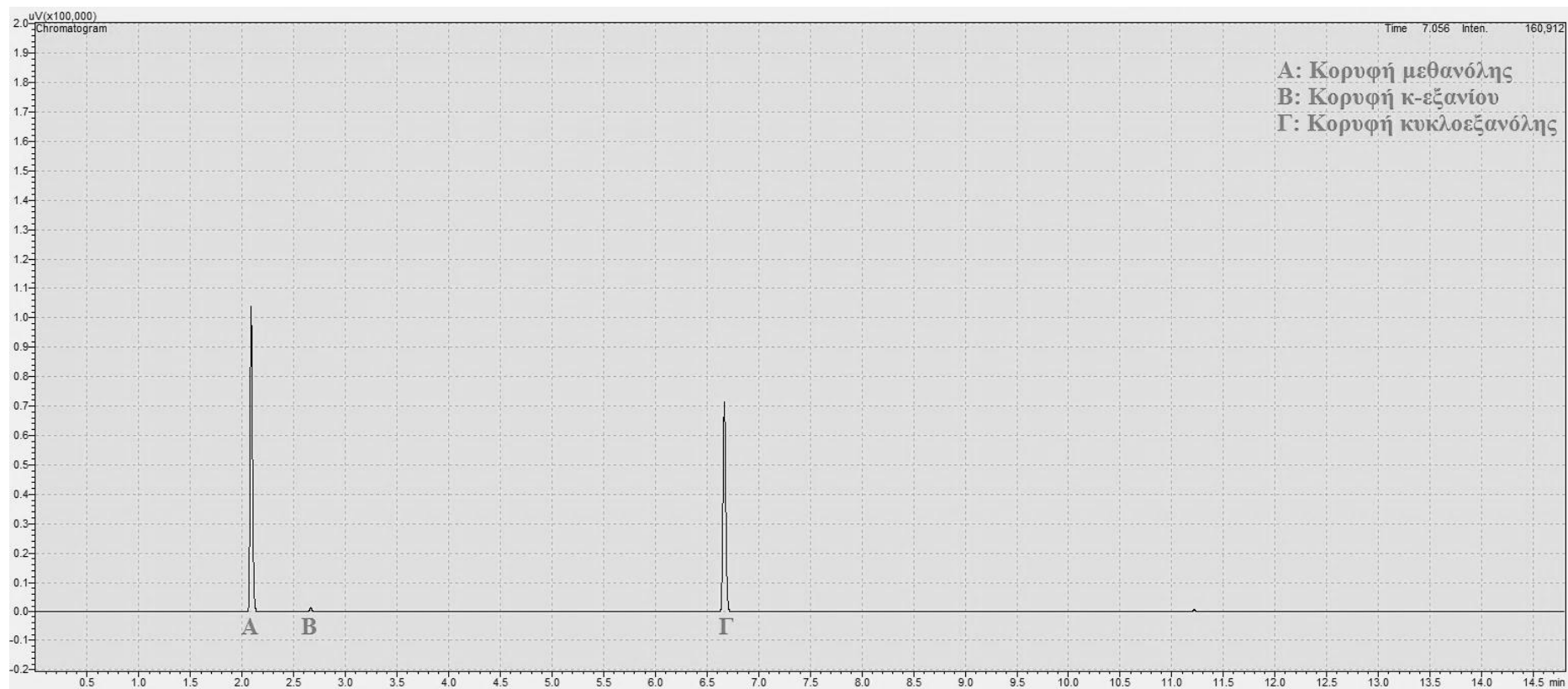
Εικόνα 20. Μορφολογία εμπορικού καταλύτη Al_2O_3 (εικόνα από SEM)

1.2 Τυπικά Χρωματογραφήματα

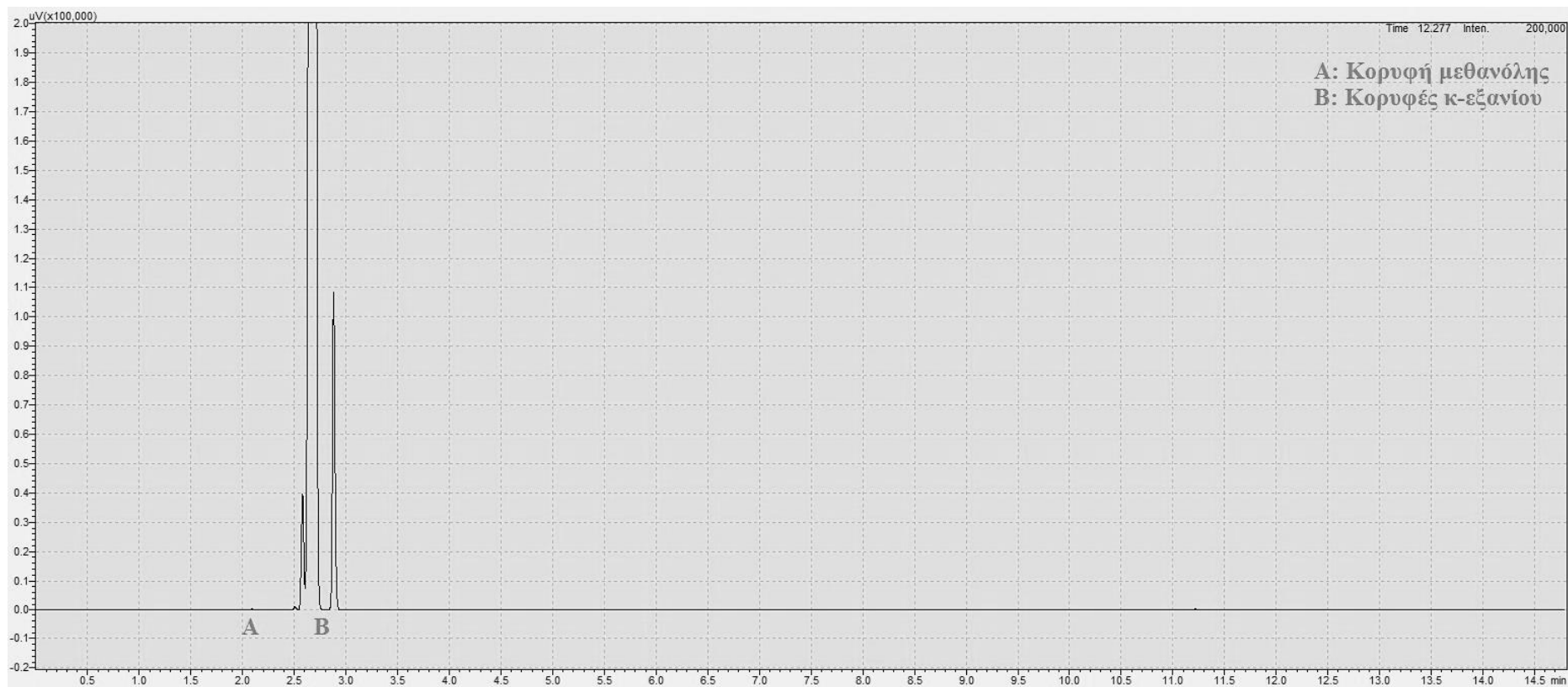
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται χαρακτηριστικά χρωματογραφήματα υγρών και αέριων δειγμάτων που αναλύθηκαν κατά την διπλωματική εργασία:



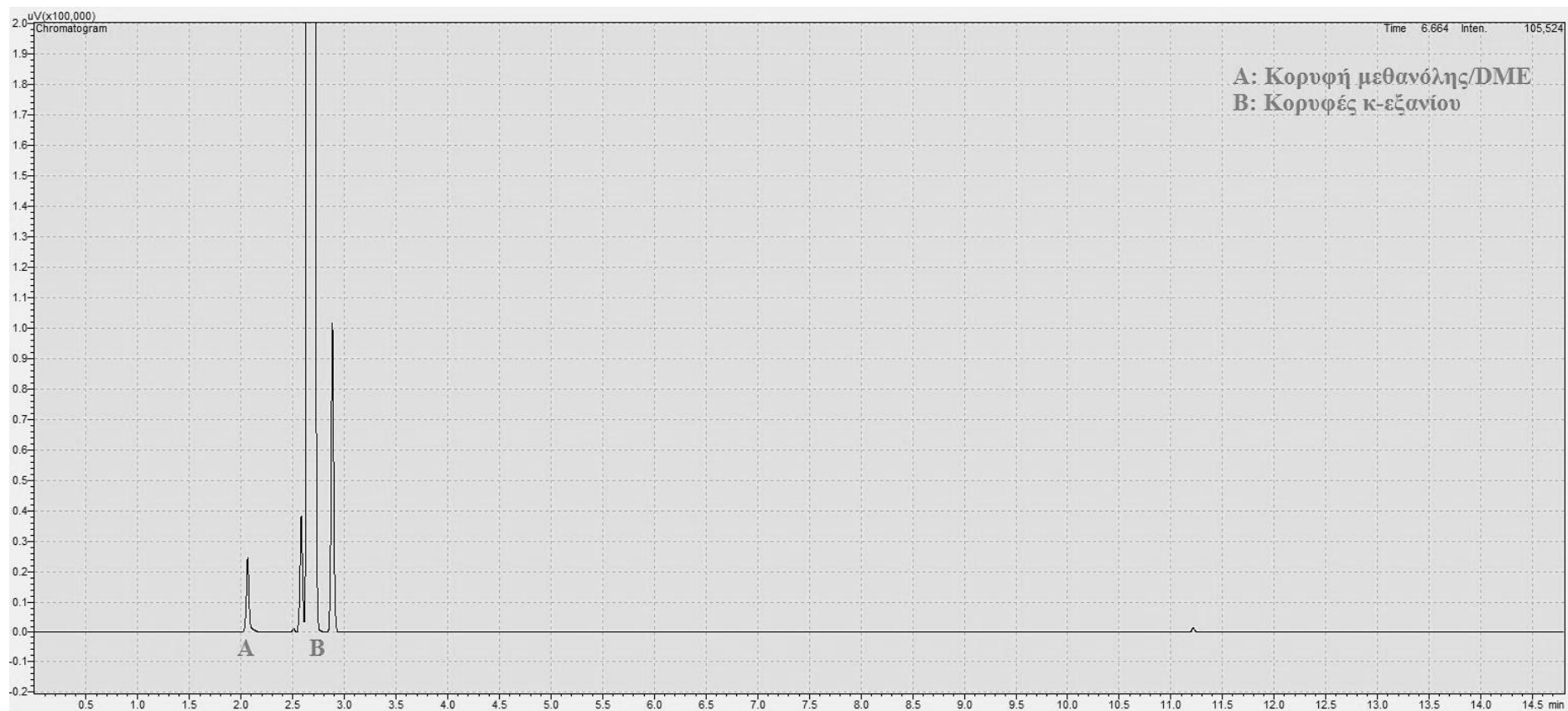
Διάγραμμα 23. Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος μεθανόλης/κ-εξανίου με εσωτερικό πρότυπο διάλυμα κ-επτανίου/κ-εξανίου (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 5/10/2016)



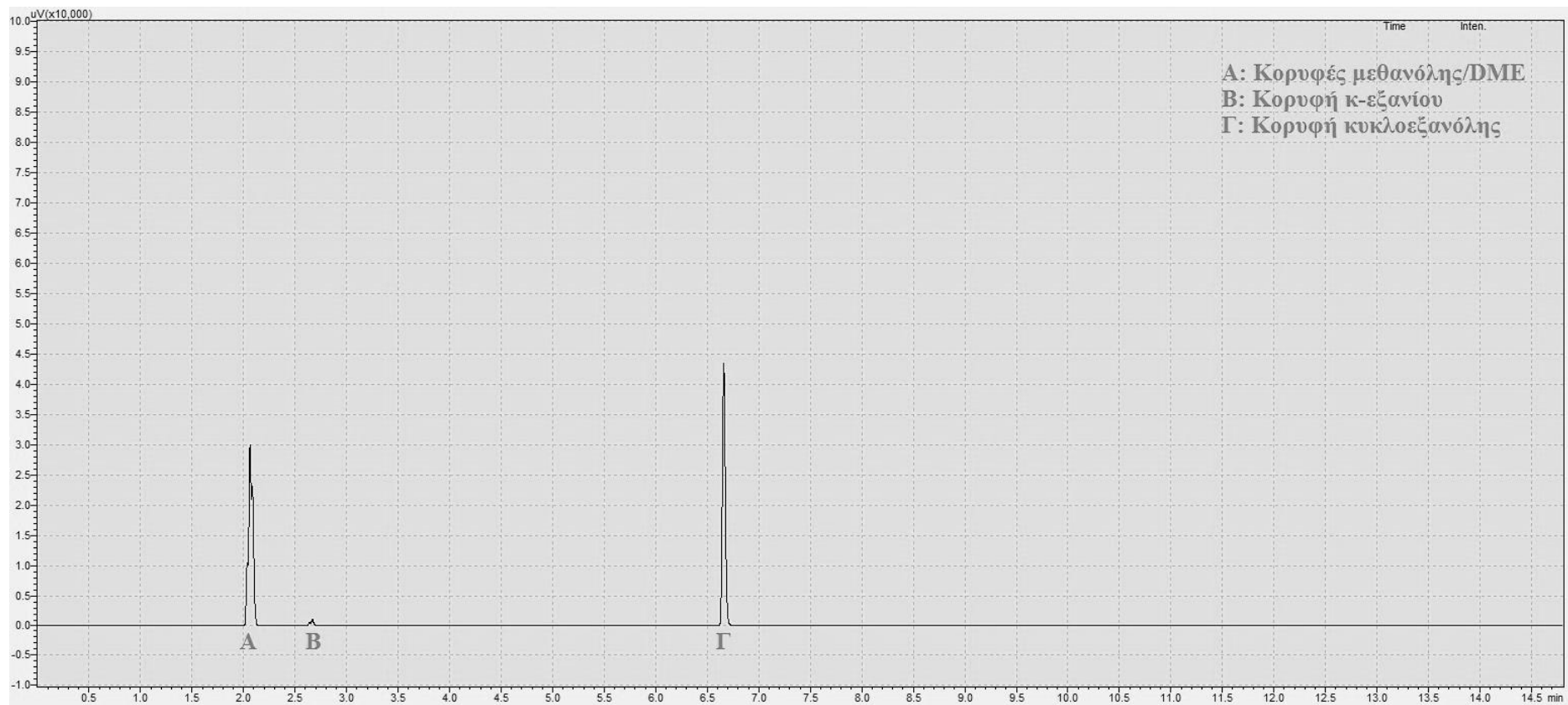
Διάγραμμα 24. Χρωματογράφημα υδατικής φάσης που προέκυψε από εκχύλιση με νερό πρότυπου διαλύματος μεθανόλης/κ-εξανίου με εσωτερικό πρότυπο υδατικό διάλυμα κυκλοεξανόλης (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 10/10/2016)



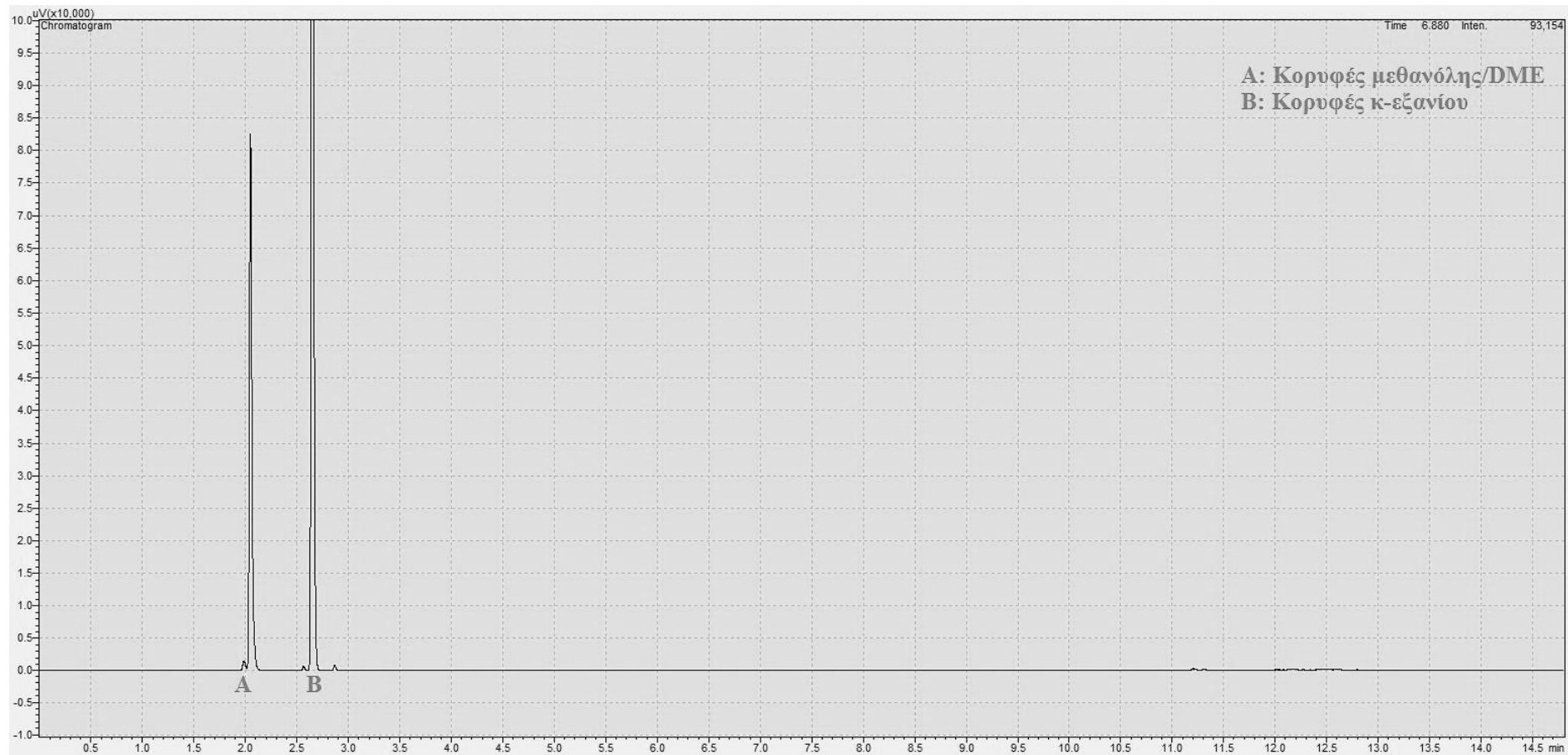
Διάγραμμα 25. Χρωματογράφημα οργανικής φάσης που προέκυψε από εκχύλιση με νερό πρότυπου διαλύματος μεθανόλης/κ-εξανίου (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 11/10/2016)



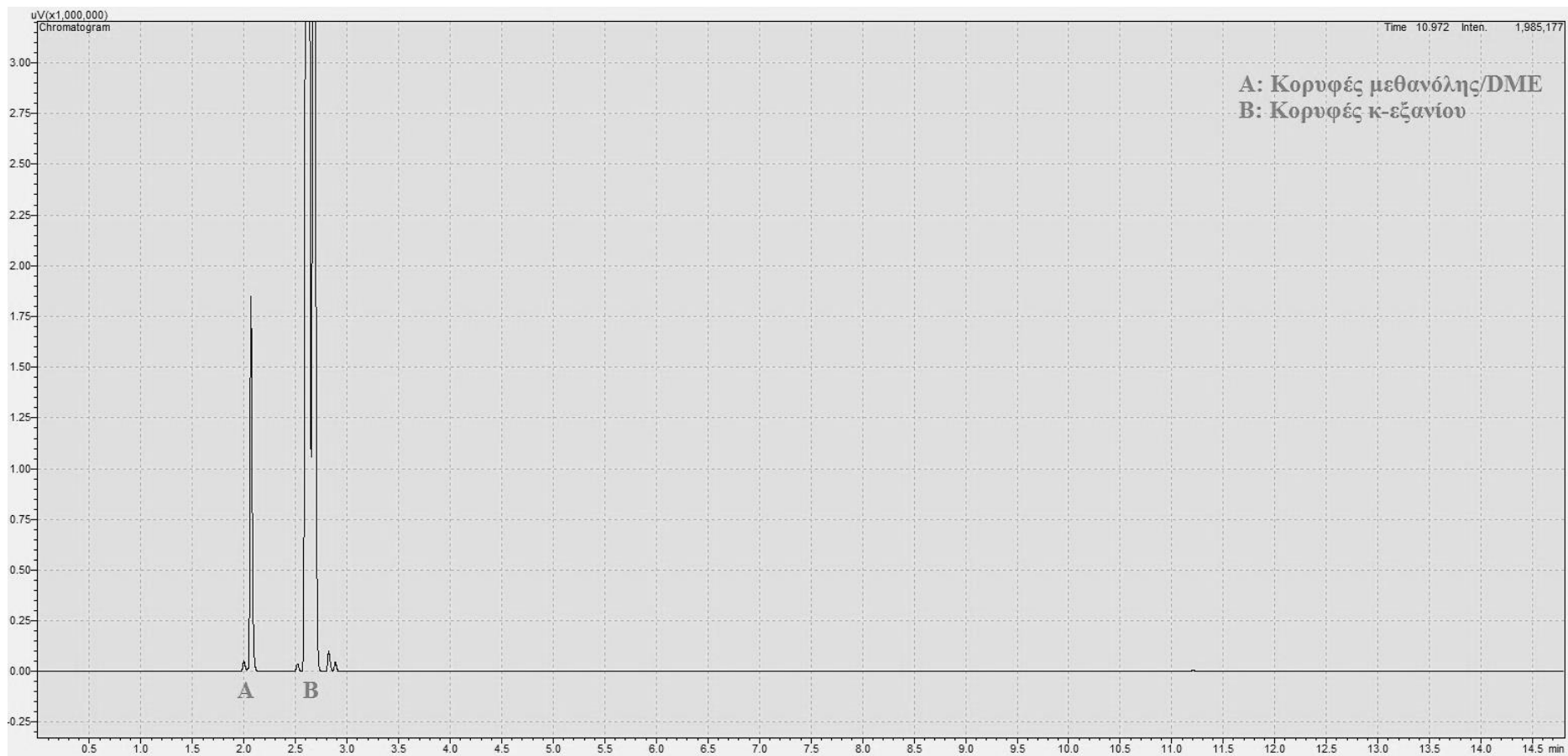
Διάγραμμα 26. Χρωματογράφημα οργανικής φάσης που προέκυψε από εκχύλιση με νερό οργανικού δείγματος εξόδου από την μονάδα (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 26/10/2016)



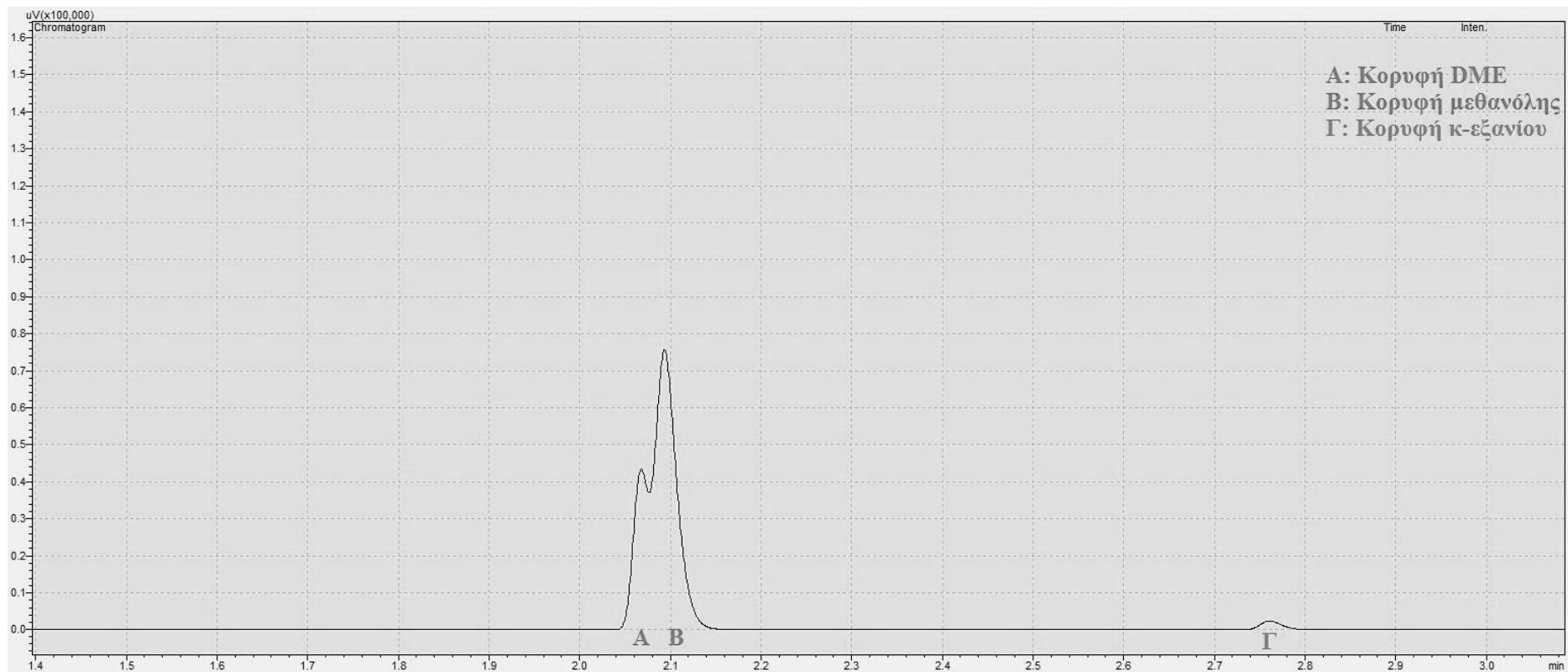
Διάγραμμα 27. Χρωματογράφημα υδατικής φάσης που προέκυψε από εκχύλιση με νερό οργανικού δείγματος εξόδου από την μονάδα με εσωτερικό πρότυπο υδατικό διάλυμα κυκλοεξανόλης (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 26/10/2016)



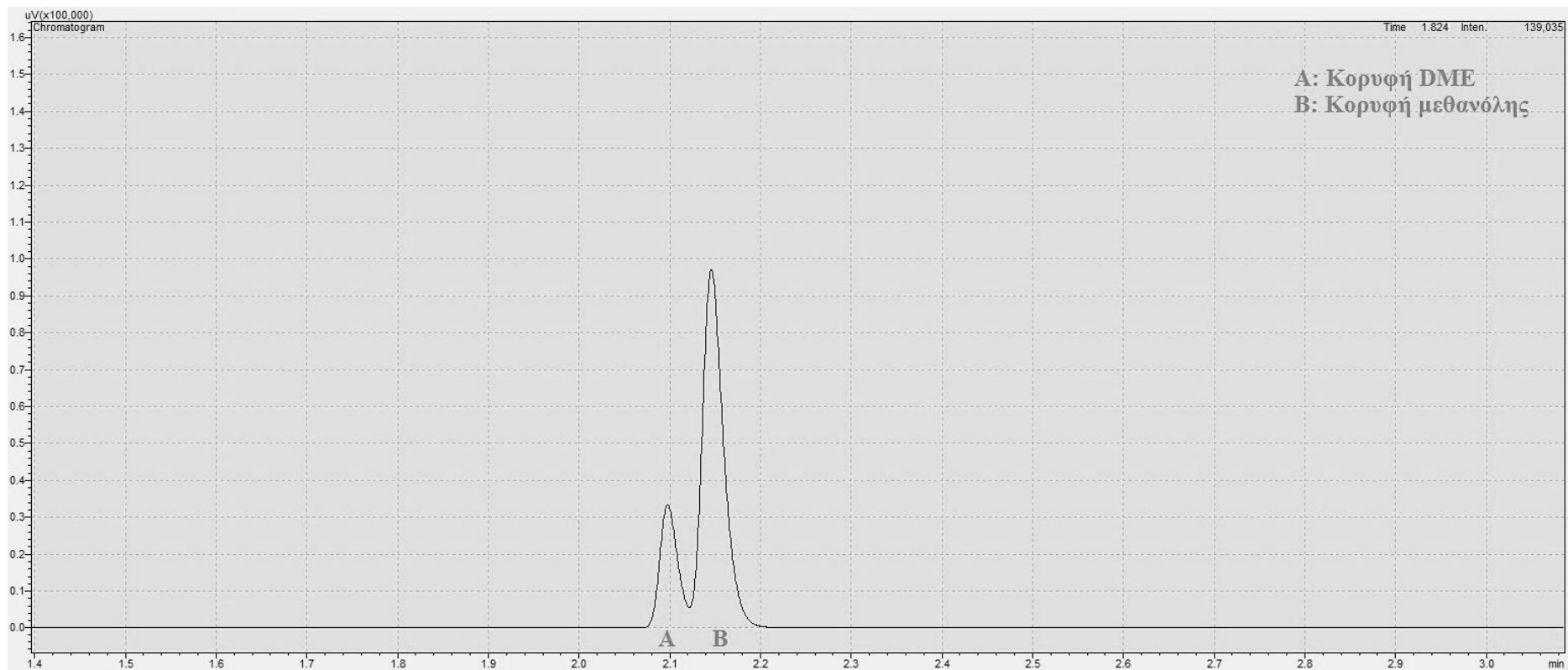
Διάγραμμα 28. Χρωματογράφημα αέριου δείγματος εξόδου της μονάδας (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 25/10/2016)



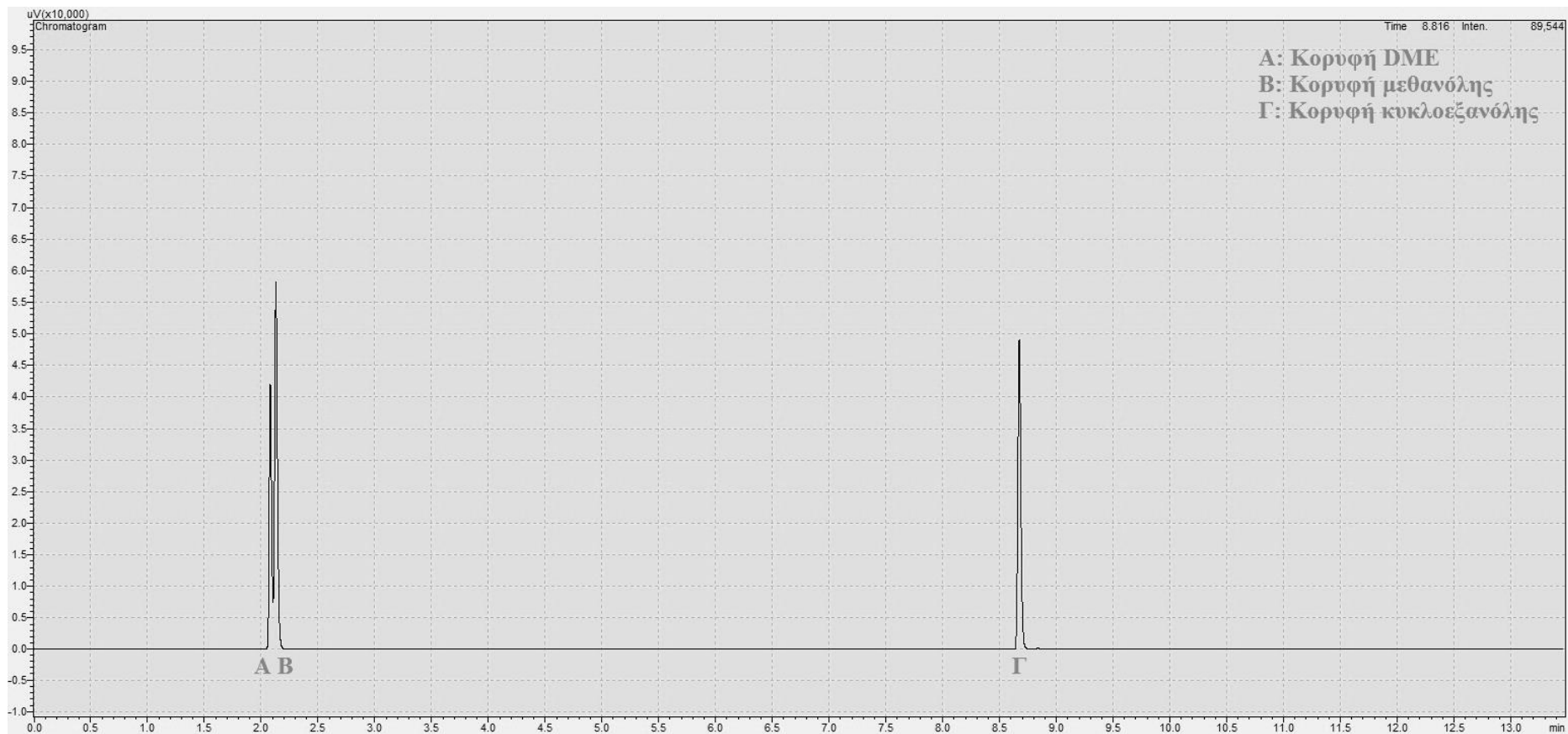
Διάγραμμα 29. Χρωματογράφημα δείγματος ατμών πάνω από το υγρό δείγμα εξόδου της μονάδας (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 25/10/2016)



Διάγραμμα 30. Χρωματογράφημα υδατικής φάσης, σε μεγέθυνση, που προέκυψε από εκχύλιση με νερό οργανικού δείγματος εξόδου από την μονάδα (πρώτο θερμοπρόγραμμα, 31/10/2016)



Διάγραμμα 31. Χρωματογράφημα υδατικής φάσης, σε μεγέθυνση, που προέκυψε από εκχύλιση με νερό οργανικού δείγματος εξόδου από την μονάδα (δεύτερο θερμοπρόγραμμα, 31/10/2016)



Διάγραμμα 32. Χρωματογράφημα αραιωμένου υδατικού μίγματος εξόδου από τη μονάδα με εσωτερικό πρότυπο υδατικό διάλυμα κυκλοεξανόλης (δεύτερο θερμοπρόγραμμα, 29/3/2017)

1.3 Βαθμονομήσεις

Παρακάτω παρουσιάζονται οι τρεις βαθμονομήσεις του αέριου χρωματογράφου και η βαθμονόμηση του πυκνόμετρου που πραγματοποιήθηκαν, καθώς και τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό.

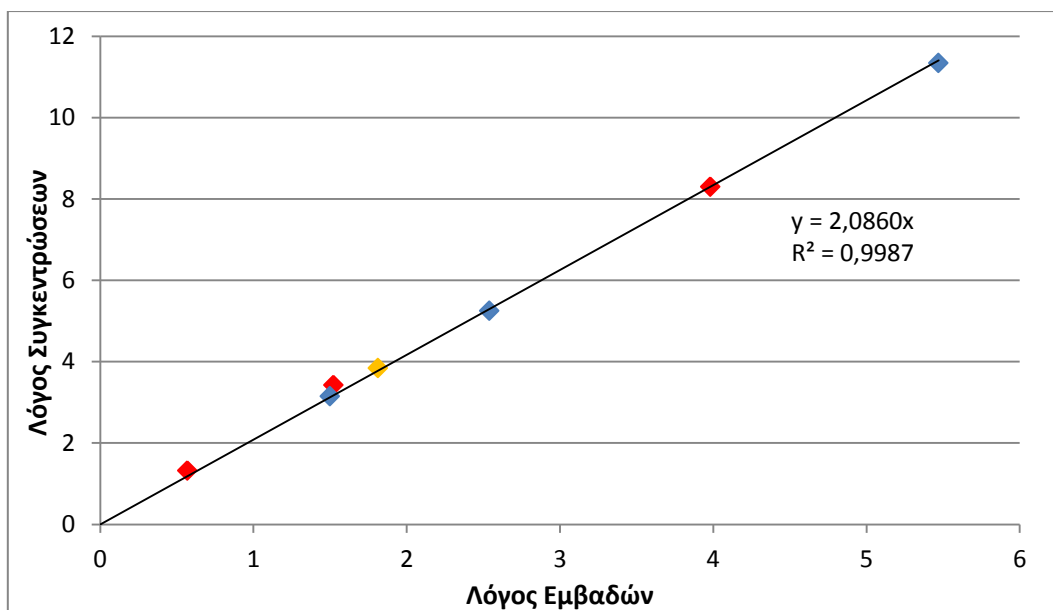
Πίνακας 23. Πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη πρώτη βαθμονόμηση του χρωματογράφου (12/10/2016-14/10/2016 και 31/10/2016)

Πρότυπα διαλύματα μεθανόλης/κ-εξάνιου			
Δείγμα	Μεθανόλη (g)	Κ-εξάνιο (g)	Σύσταση (% κατά βάρος μεθανόλη)
Οργ-1	1,493	48,493	2,987
Οργ-2	0,499	49,493	0,998
Οργ-3	0,244	49,738	0,488
Πρότυπα διαλύματα μεθανόλης/νερού			
Δείγμα	Μεθανόλη (g)	Νερό (g)	Σύσταση (% κατά βάρος μεθανόλη)
Υδ-1	0,484	49,516	0,968
Υδ-2	1,449	48,549	2,898
Υδ-3	0,642	49,022	1,293

Πίνακας 24. Πρώτη βαθμονόμηση του χρωματογράφου (12/10/2016-14/10/2016 και 31/10/2016)

Δείγμα	Διάλυμα (g)	Νερό που προστέθηκε (g)	Υδατική φάση που αναλύθηκε (g)	Διάλυμα εσωτερικού προτύπου (g)	Λόγος εμβαδών μεθανόλης/κυκλοεξανόλης
Οργ-1	1,821	2,320	1,005	0,088	1,511
					1,531
Οργ-2	1,722	2,429	0,757	0,073	3,993
					3,967
Οργ-3	1,790	2,393	0,868	0,092	0,564
					0,571
Υδ-1	1,002	-	-	0,119	1,499
Υδ-2	1,044	-	-	0,103	5,356
					5,670
					5,386
Υδ-3	1,010	-	-	0,096	2,581
					2,499
Υδ-1*	0,935	-	-	0,091	1,861
					1,763

* Ανάλυση μετά την αλλαγή του θερμοπρογράμματος (31/10/2016)



Διάγραμμα 33. Πρώτη καμπύλη βαθμονόμησης χρωματογράφου. Οργανικά διαλύματα (κόκκινο), υδατικά διαλύματα (μπλε), έλεγχος βαθμονόμησης μετά την αλλαγή του θερμοπρογράμματος (κίτρινο)

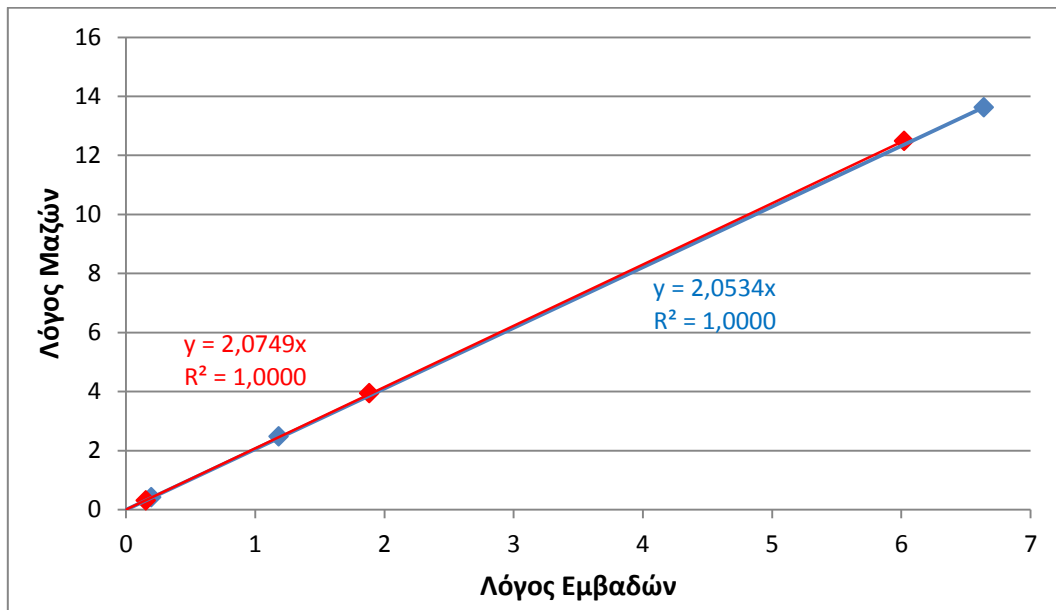
Πίνακας 25. Πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δεύτερη (14/3/2017) και τη τρίτη (8-9/5/2017) βαθμονόμηση του χρωματογράφου

Δείγμα	Μεθανόλη (g)	Νερό (g)	Σύσταση (% κατά βάρος μεθανόλη)
Υδ-1	0,963	29,528	3,158
Υδ-2	0,197	32,635	0,600
Υδ-3	0,052	52,986	0,098
Υδ-4	1,029	32,396	3,079
Υδ-5	0,231	30,069	0,762
Υδ-6	0,041	51,364	0,080

Πίνακας 26. Δεύτερη (14/3/2017) και τρίτη (8-9/5/2017) βαθμονόμηση του χρωματογράφου

Δείγμα	Διάλυμα (g)	Διάλυμα εσωτερικού προτύπου (g)	Λόγος εμβადών μεθανόλης/κυκλοεξανόλης
Υδ-1	0,983	0,088	6,742
			6,536
Υδ-2	0,997	0,093	1,184
			1,177
Υδ-3	0,939	0,086	0,196
			0,197
Υδ-4	0,998	0,095	6,078
			5,971
Υδ-5	0,979	0,073	1,912
			1,855

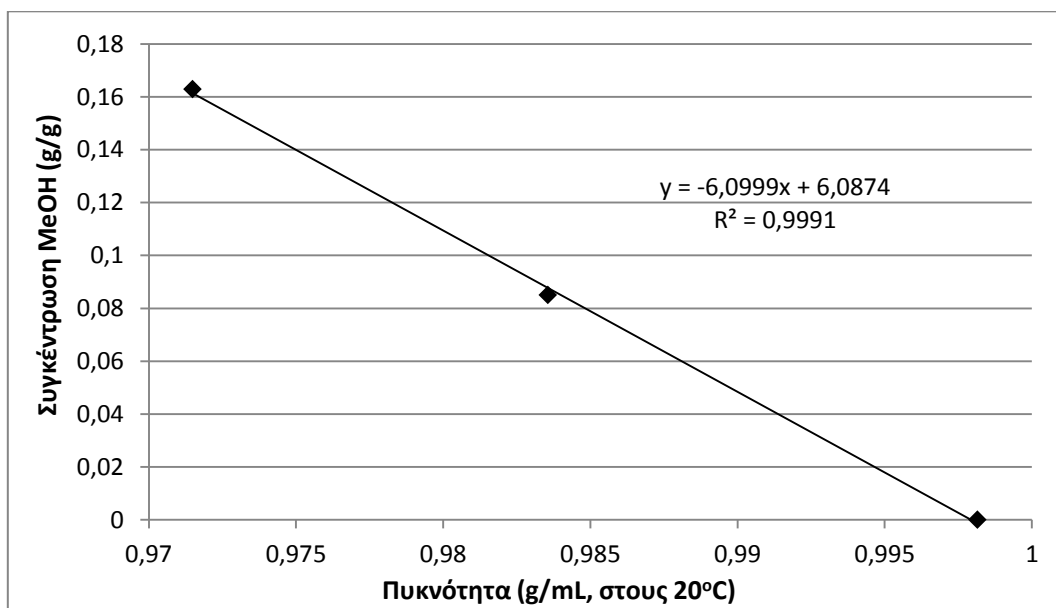
Υδ-6	0,992	0,097	0,155
			0,153



Διάγραμμα 34. Δεύτερη (μπλε) και τρίτη (κόκκινο) καμπύλη βαθμονόμησης χρωματογράφου

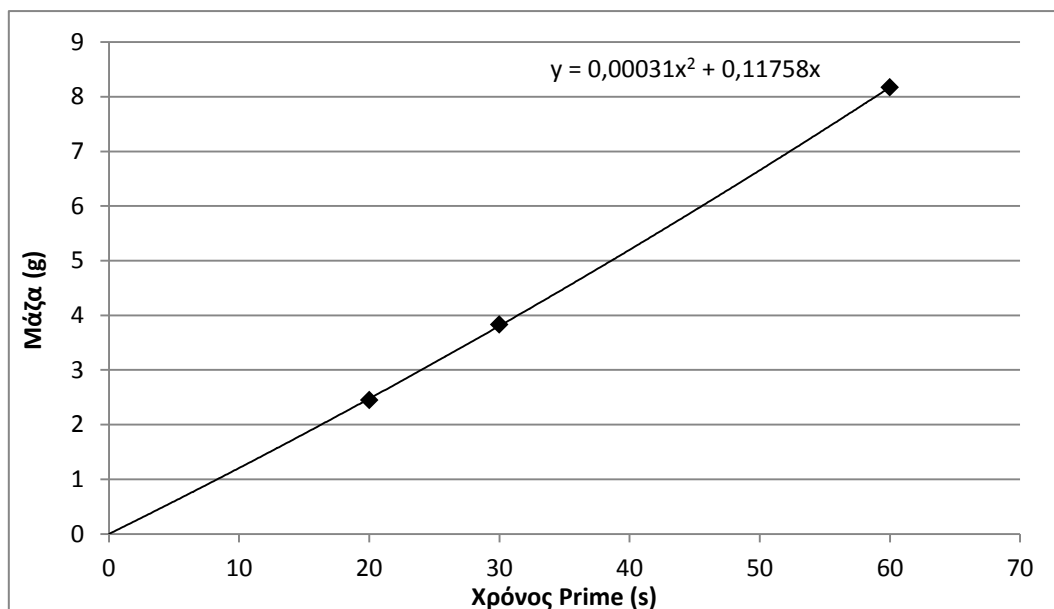
Πίνακας 27. Βαθμονόμηση πυκνόμετρου (10/3/2017)

Δείγμα	Μεθανόλη (g)	Νερό (g)	Σύσταση (g μεθανόλης/g)	Πυκνότητα (g/mL στους 20°C)
1	9,741	50,062	0,1629	0,97149
2	4,719	50,785	0,0850	0,98356
3	-	-	0	0,99815



Διάγραμμα 35. Καμπύλη βαθμονόμησης πυκνόμετρου

Η καμπύλη βαθμονόμησης της λειτουργίας PRIME της αντλίας με κ-εξάνιο φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Για τη βαθμονόμησης της λειτουργίας PRIME με καθαρή μεθανόλη, μετρήθηκε 3 φορές η μάζα που αφαιρείται σε χρόνο 25 s, που διαρκεί ο καθαρισμός της κεφαλής της αντλίας και ο μέσος όρος προέκυψε 3,79 g.



Διάγραμμα 36. Καμπύλη βαθμονόμησης λειτουργίας PRIME της αντλίας με κ-εξάνιο

1.4 Μέσες Τιμές Λειτουργικών Συνθηκών Πρώτου και Δεύτερου Κύκλου Πειραμάτων

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται οι μέσες τιμές λειτουργικών παραμέτρων της μονάδας στα πειράματα των δύο πρώτων πειραματικών κύκλων:

Πίνακας 28. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών πρώτου κύκλου πειραμάτων

Ημερομηνία	Χρόνος λειτουργίας (h)	Ροή εισόδου αερίου (NL/h)	Ροή υγρής τροφοδοσίας (g/h)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία (°C)
24/10/2016	8,50	0,467	δεν μετρήθηκε	30,38	299,9
25/10/2016	7,25	0,507	6,75	30,36	299,5
26/10/2016	8,13	0,516	6,65	30,38	360,5
27/10/2016	δεν μετρήθηκε	0,510	δεν μετρήθηκε	30,32	23,8
31/10/2016	7,42	0,486	7,42	30,38	299,0

Πίνακας 29. Μέσες τιμές λειτουργικών συνθηκών δεύτερου κύκλου πειραμάτων

Ημερομηνία	Χρόνος λειτουργίας (h)	Ροή εισόδου αερίου (NL/h)	Ροή υγρής τροφοδοσίας (g/h)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία (°C)
1/11/2016	8,00	0,479	6,70	30,38	299,7
2/11/2016	7,90	0,488	6,74	30,38	248,6
3/11/2016	6,50	0,511	10,23	30,38	248,6
4/11/2016	7,33	0,969	6,75	30,37	199,4

22/2/2017	5,90	0,930	6,48	30,38	252,8
23/2/2017	7,00	0,933	6,58	30,39	238,0
24/2/2017	7,62	0,922	6,68	30,39	223,2
28/2/2017	6,60	0,983	6,77	30,38	221,8
1/3/2017	6,85	0,982	6,55	30,38	211,8
2/3/2017	9,00	0,997	6,75	30,38	211,8
3/3/2017	7,25	0,966	6,71	30,36	121,4
6/3/2017	8,15	5,812	6,74	30,33	121,4
7/3/2017	6,92	5,730	6,70	30,38	222,8
8/3/2017	7,42	5,799	6,73	30,37	202,1
9/3/2017	7,55	5,821	6,71	30,36	161,4

1.5 Πρωτογενή Αποτελέσματα Αναλύσεων σε Χρωματογράφο και Πυκνόμετρο

Στους παρακάτω πίνακες αποτυπώνονται τα πρωτογενή αποτελέσματα των ποσοτικών αναλύσεων μεθανόλης υγρών δειγμάτων στο χρωματογράφο, των πειραματικών κύκλων 2 έως 8:

Πίνακας 30. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου δεύτερου κύκλου πειραμάτων

Ημ/νία	Δείγμα	Ωρα δειγματοληψίας	Οργανικό διάλυμα (g)	Νερό (g)	Υδατική φάση που αναλύθηκε (g)	Διάλυμα εσωτερικού προτύπου (g)	Μέσος λόγος εμβαδών μεθανόλης/κυκλοεξανόλης	Αρχική συγκέντρωση μεθανόλης (% κατά βάρος)
1/11/2016	Τροφ.	9:55	1,833	2,073	0,985	0,197	2,413	3,028
	Δείγμα 1	12:51-13:21	2,918	4,910	0,963	0,099	0,370	0,346
	Δείγμα 2	14:30-15:00	2,879	4,912	0,960	0,091	0,389	0,340
	Δείγμα 3	16:24-16:54	3,317	4,959	0,934	0,090	0,360	0,281
	Τροφ.	17:53	1,818	2,002	0,511	0,091	2,577	2,800
2/11/2016	Τροφ.	9:43	1,844	2,186	0,506	0,103	2,343	3,135
	Δείγμα 1	12:41-13:11	3,650	4,925	0,971	0,096	0,279	0,201
	Δείγμα 2	14:16-14:46	2,271	4,949	0,928	0,087	1,270	1,411
	Δείγμα 3	15:28-15:58	3,223	4,804	0,963	0,091	0,258	0,199
	Δείγμα 4	16:24-16:55	3,814	4,810	0,885	0,086	0,291	0,193
3/11/2016	Τροφ.	10:00	1,841	2,992	0,926	0,088	3,352	2,846
	Δείγμα 1	12:46-13:16	3,969	4,330	0,917	0,088	0,317	0,170
	Δείγμα 2	14:19-14:50	3,322	4,209	0,837	0,079	0,372	0,241
	Δείγμα 3	16:05-16:20	3,797	4,920	1,008	0,100	1,360	0,951
	Τροφ.	16:30	1,762	2,987	0,889	0,088	2,976	2,741
4/11/2016	Τροφ.	9:33	1,849	3,095	0,967	0,091	3,092	2,674
	Δείγμα 1	11:52-12:22	3,269	4,342	0,954	0,096	0,256	0,185
	Δείγμα 2	15:52-16:22	3,311	4,540	0,966	0,095	3,049	2,258
	Δείγμα 3	16:24-16:54	2,455	3,102	0,967	0,101	3,333	2,422
	Τροφ.	16:54	1,805	2,981	0,920	0,088	2,985	2,587
22/2/2017	Τροφ.	9:42	1,881	3,025	0,993	0,097	3,526	3,050
	Δείγμα 1	12:46-13:16	3,209	4,467	0,964	0,088	0,140	0,097
	Δείγμα 2	13:54-14:27	3,092	4,502	0,962	0,094	0,124	0,095
	Τροφ.	15:36	1,740	3,048	1,026	0,098	3,178	2,921
23/2/2017	Τροφ.	9:20	1,839	3,001	1,058	0,101	3,559	3,052
	Δείγμα 1	12:51-13:22	3,219	4,476	0,993	0,099	0,225	0,169
	Δείγμα 2	14:21-14:51	3,010	4,513	0,980	0,091	0,226	0,170
	Τροφ.	16:17	1,733	3,009	0,966	0,098	3,054	2,956

24/2/2017	Τροφ.	9:24	1,843	2,998	1,035	0,107	3,263	3,020
	Δείγμα 1	12:36-13:06	3,084	4,516	1,007	0,097	1,470	1,129
	Δείγμα 2	13:44-14:14	3,122	4,469	0,963	0,093	3,327	2,529
	Δείγμα 3	15:14-15:44	3,167	4,507	0,966	0,094	0,595	0,449
	Δείγμα 4	16:23-16:53	3,192	4,611	1,050	0,101	3,541	2,708
	Τροφ.	17:01	1,733	2,974	1,002	0,100	3,050	2,869
28/2/2017	Τροφ.	9:24	1,848	3,005	0,993	0,098	3,491	3,084
	Δείγμα 1	12:45-13:15	3,301	4,504	1,017	0,098	0,559	0,398
	Δείγμα 2	13:21-13:51	3,103	4,529	0,996	0,094	0,485	0,362
	Δείγμα 3	13:58-14:28	3,294	4,476	0,983	0,095	0,491	0,349
	Δείγμα 4	14:35-15:05	3,313	4,583	0,993	0,098	0,458	0,339
	Δείγμα 5	15:15-15:45	3,145	4,497	0,978	0,094	5,963	4,569
	Τροφ.	16:00	1,768	2,975	1,004	0,088	3,754	3,046
1/3/2017	Τροφ.	9:02	1,849	2,986	1,009	0,096	3,434	2,902
	Δείγμα 1	12:35-13:05	3,265	4,589	1,010	0,096	0,612	0,443
	Δείγμα 2	13:14-13:44	3,379	4,563	0,987	0,096	3,055	2,203
	Δείγμα 3	13:53-14:23	3,040	4,642	1,002	0,093	1,749	1,351
	Δείγμα 4	14:30-15:00	3,339	4,412	0,997	0,095	1,426	0,977
	Δείγμα 5	15:07-15:37	3,338	4,508	1,018	0,099	0,917	0,654
	Τροφ.	15:49	1,769	2,993	1,039	0,096	3,272	2,809
2/3/2017	Τροφ.	9:15	1,833	2,996	0,971	0,099	3,163	2,898
	Δείγμα 1	12:44-13:14	3,238	4,513	1,011	0,088	0,885	0,582
	Δείγμα 2	13:21-13:51	3,293	4,545	0,996	0,093	1,185	0,830
	Δείγμα 3	13:58-14:28	3,303	4,555	0,983	0,091	3,496	2,454
	Δείγμα 4	14:38-15:08	3,496	4,437	1,006	0,095	0,921	0,599
	Δείγμα 5	15:19-15:49	3,172	4,479	1,051	0,093	0,867	0,588
	Δείγμα 6	17:45-18:15	3,416	4,548	0,962	0,094	3,744	2,685
3/3/2017	Τροφ.	9:15	1,814	2,944	0,981	0,096	3,350	2,926
	Δείγμα 1	11:58-12:28	3,599	4,598	0,985	0,093	5,592	3,751
	Δείγμα 2	12:36-13:06	3,209	4,541	0,998	0,097	5,374	4,110
	Δείγμα 3	13:13-13:43	3,162	4,408	0,973	0,100	4,147	3,285
	Δείγμα 4	14:40-15:10	3,307	4,347	1,017	0,090	3,444	2,201
	Δείγμα 5	15:17-15:47	3,158	4,511	1,001	0,099	4,479	3,503
	Δείγμα 6	15:53-16:23	3,315	4,364	1,010	0,091	5,030	3,304
6/3/2017	Τροφ.	9:01	1,850	2,979	0,997	0,098	3,339	2,907
	Δείγμα 1	11:14-11:44	3,048	4,345	1,017	0,102	4,029	3,182
	Δείγμα 2	12:58-13:28	3,173	4,398	1,021	0,091	4,148	2,825
	Δείγμα 3	13:37-14:07	3,37	4,837	1,003	0,102	3,497	2,811
	Δείγμα 4	14:14-14:44	3,293	4,291	1,011	0,100	4,146	2,953
	Δείγμα 5	16:34-17:04	3,229	4,437	1,009	0,096	3,716	2,676
7/3/2017	Τροφ.	9:14	1,836	2,995	1,004	0,101	3,713	3,359
	Δείγμα 1	13:03-13:33	3,037	4,531	0,973	0,094	0,538	0,420
	Δείγμα 2	13:39-14:09	3,104	4,189	0,982	0,094	0,527	0,369
	Δείγμα 3	14:15-14:45	3,055	4,399	0,995	0,100	0,435	0,341
	Δείγμα 4	14:54-15:24	3,314	4,406	0,975	0,089	0,477	0,314
	Δείγμα 5	15:34-16:04	3,038	4,323	1,000	0,099	0,391	0,298
	Τροφ.	16:09	1,608	2,969	0,991	0,101	3,199	3,311
8/3/2017	Τροφ.	9:18	1,837	2,970	1,004	0,084	3,937	2,929
	Δείγμα 1	12:43-13:13	3,116	4,420	0,997	0,099	0,329	0,251
	Δείγμα 2	13:21-13:51	3,107	4,526	1,009	0,100	0,345	0,269
	Δείγμα 3	13:57-14:27	3,221	4,376	1,007	0,098	0,391	0,280
	Δείγμα 4	14:34-15:04	3,430	4,457	1,002	0,098	0,457	0,314
	Τροφ.	16:43	1,766	2,969	0,986	0,104	2,810	2,736
9/3/2017	Τροφ.	9:12	1,835	2,983	1,003	0,089	3,725	2,955
	Δείγμα 1	12:43-13:13	2,972	4,427	1,012	0,082	2,728	1,800
	Δείγμα 2	13:20-13:50	3,677	4,479	1,017	0,095	1,488	0,922
	Δείγμα 3	14:00-14:30	2,980	4,502	1,003	0,100	6,036	5,077
	Δείγμα 4	14:40-15:10	3,516	4,383	1,026	0,098	5,345	3,536

Πίνακας 31. Προτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου τρίτου κύκλου πειραμάτων

Ημ/νία	Δείγμα	Ωρα δειγματοληψίας	Δείγμα εξόδου (g)	Νερό (g)	Δείγμα προς αραίωση (g)	Νερό για αραίωση (g)	Αραιωμένο δείγμα που αναλύθηκε (g)	Διάλυμα εσωτερικού προτύπου (g)	Μέσος λόγος εμβαδών μεθανόλης/κυκλοεξανόλης	Αρχική συγκέντρωση μεθανόλης (% κατά βάρος)
10/3/2017	Δείγμα 1	12:56-13:26	1,937	14,145	0,954	46,514	0,989	0,091	0,469	94,78
	Δείγμα 2	14:37-15:07	1,831	18,481	0,953	29,115	0,980	0,097	0,503	92,72
	Δείγμα 3	15:21-15:51	2,042	21,437	0,956	25,017	0,991	0,102	0,542	92,76
	Δείγμα 4	16:14-16:44	1,958	14,925	0,960	25,327	0,986	0,095	0,775	93,78
13/3/2017	Δείγμα 1	12:29-13:00	1,869	9,978	0,885	35,904	0,993	0,101	0,643	91,59
	Δείγμα 2	13:00-13:32	2,149	12,247	0,953	32,015	0,990	0,096	0,760	90,88
	Δείγμα 3	13:32-14:16	2,584	10,431	0,938	28,644	0,993	0,087	1,221	90,40
	Δείγμα 4	14:16-14:59	2,758	16,490	0,951	25,997	0,999	0,099	0,856	89,22
14/3/2017*	Δείγμα 1	12:38-13:11	2,578	40,172	-	-	0,798	0,072	4,292	34,59
	Δείγμα 2	13:11-13:45	1,844	40,392	-	-	0,918	0,094	2,576	32,14
	Δείγμα 3	13:45-14:15	1,598	60,202	-	-	0,944	0,096	1,553	32,48
	Δείγμα 4	15:15-15:02	2,680	59,625	-	-	0,927	0,097	2,845	36,80
15/3/2017	Δείγμα 1	12:35-13:10	1,985	40,873	0,945	2,244	0,975	0,095	1,407	53,14
	Δείγμα 2	13:10-13:44	1,823	38,114	0,951	2,552	0,974	0,096	1,313	55,52
	Δείγμα 3	13:44-14:21	2,296	41,432	0,937	2,763	0,985	0,094	1,429	54,54
	Δείγμα 4	14:21-15:02	2,461	39,297	0,921	2,313	0,969	0,090	1,851	54,48
16/3/2017	Δείγμα 1	12:29-13:01	2,988	37,647	0,886	3,246	0,971	0,096	1,758	58,64
	Δείγμα 2	13:01-13:33	2,977	36,962	0,899	3,340	0,985	0,096	1,788	58,63
	Δείγμα 3	13:33-14:07	3,091	39,772	0,904	3,395	0,979	0,090	1,848	59,58
	Δείγμα 4	14:07-14:44	3,480	38,028	0,891	3,468	0,982	0,096	1,936	58,74
17/3/2017	Δείγμα 1	12:32-13:04	2,111	42,388	0,961	2,973	0,991	0,097	1,623	72,89
	Δείγμα 2	13:04-13:41	2,295	37,005	0,957	2,987	0,988	0,092	2,148	75,06
	Δείγμα 3	13:41-14:16	2,154	42,469	0,959	2,972	0,984	0,076	2,117	73,84
	Δείγμα 4	14:16-14:52	2,252	41,126	0,955	2,990	0,984	0,093	1,847	73,86
20/3/2017	Δείγμα 1	12:32-13:06	2,018	38,351	0,904	2,998	0,976	0,090	0,806	34,12
	Δείγμα 2	13:06-13:43	1,986	37,816	0,882	2,537	0,982	0,096	0,838	33,83
	Δείγμα 3	13:43-14:16	1,367	41,287	0,917	2,511	0,968	0,097	0,520	32,35
	Δείγμα 4	14:16-14:54	2,750	37,082	0,862	2,589	0,976	0,094	1,168	34,69

* Δεν πραγματοποιήθηκε αραίωση και το δείγμα αναλύθηκε ως είχε

Πίνακας 32. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου τέταρτου κύκλου πειραμάτων

Ημ/νία	Δείγμα	Ωρα δειγματοληψίας	Δείγμα εξόδου (g)	Νερό (g)	Δείγμα προς αραίωση (g)	Νερό για αραίωση (g)	Αραιωμένο δείγμα που αναλύθηκε (g)	Διάλυμα εσωτερικού προτύπου (g)	Μέσος λόγος εμβαδών μεθανόλης/κυκλοεξανόλης	Αρχική συγκέντρωση μεθανόλης (% κατά βάρος)
22/3/2017	Δείγμα 1	12:43-13:25	2,133	42,445	0,966	1,508	0,972	0,071	4,170	86,72
	Δείγμα 2	13:25-14:01	1,710	39,475	0,974	1,996	0,992	0,097	2,233	85,30
	Δείγμα 3	14:01-14:34	1,485	42,432	0,976	1,991	0,994	0,096	1,887	87,12
	Δείγμα 4	14:34-15:16	2,020	40,180	0,972	1,992	0,979	0,093	2,655	85,45
	Δείγμα 5	15:16-16:00	2,119	37,761	0,974	2,967	0,994	0,094	2,261	86,60
23/3/2017	Δείγμα 1	12:38-13:16	1,850	40,983	0,885	2,996	0,990	0,097	1,464	77,45
	Δείγμα 2	13:16-14:16	2,711	39,814	0,947	3,327	0,990	0,100	2,048	77,90
	Δείγμα 3	14:16-15:00	2,082	40,655	0,955	2,987	0,971	0,097	1,733	78,00
	Δείγμα 4	15:00-15:46	2,012	42,909	0,961	2,967	0,989	0,099	1,586	77,05

Πίνακας 33. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου πέμπτου κύκλου πειραμάτων

Ημ/νία	Δείγμα	Ωρα δειγματοληψίας	Δείγμα εξόδου (g)	Νερό (g)	Δείγμα προς αραίωση (g)	Νερό για αραίωση (g)	Αραιωμένο δείγμα που αναλύθηκε (g)	Διάλυμα εσωτερικού προτύπου (g)	Μέσος λόγος εμβαδών μεθανόλης/κυκλοεξανόλης	Αρχική συγκέντρωση μεθανόλης (% κατά βάρος)
28/3/2017	Δείγμα 1	12:37-13:07	1,675	42,063	0,900	2,995	0,978	0,099	0,370	22,53
	Δείγμα 2	13:07-13:49	2,162	43,138	0,904	2,483	0,977	0,095	0,546	22,15
	Δείγμα 3	13:49-14:33	2,227	42,552	0,868	2,445	0,949	0,097	0,560	23,37
	Δείγμα 4	14:33-15:18	2,343	41,511	0,880	2,046	0,968	0,078	0,853	22,75
29/3/2017	Δείγμα 1	12:36-13:07	1,741	40,020	0,915	2,946	0,988	0,103	0,653	36,65
	Δείγμα 2	13:07-13:50	2,372	40,161	0,870	2,527	0,981	0,088	1,108	37,01
	Δείγμα 3	13:50-14:33	2,372	41,718	0,905	2,544	0,984	0,091	1,056	36,79
	Δείγμα 4	14:33-15:22	2,489	38,136	0,852	2,515	0,986	0,093	1,164	37,66
30/3/2017	Δείγμα 1	12:31-13:02	1,960	40,472	0,929	2,993	0,988	0,091	1,361	60,95
	Δείγμα 2	13:02-13:45	2,566	41,955	0,925	2,981	0,988	0,090	1,741	61,80
	Δείγμα 3	13:45-14:28	2,542	41,804	0,930	2,982	0,982	0,097	1,589	61,24

	Δείγμα 4	14:28-15:20	3,029	37,351	0,904	2,988	0,981	0,092	2,179	62,34
31/3/2017	Δείγμα 1	12:43-13:12	1,664	44,306	0,915	2,437	0,987	0,094	0,442	22,68
	Δείγμα 2	13:12-13:55	2,245	43,422	0,869	2,494	0,993	0,096	0,614	24,84
	Δείγμα 3	13:55-14:41	2,329	43,456	0,857	2,342	0,956	0,093	0,651	24,72
	Δείγμα 4	14:41-15:30	2,549	45,612	0,868	2,407	0,974	0,090	0,739	25,89

Πίνακας 34. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου έκτου κύκλου πειραμάτων

Ημ/νία	Δείγμα	Ωρα δειγματοληψίας	Δείγμα εξόδου (g)	Νερό (g)	Δείγμα προς αραίωση (g)	Νερό για αραίωση (g)	Αραιωμένο δείγμα που αναλύθηκε (g)	Διάλυμα εσωτερικού προτύπου (g)	Μέσος λόγος εμβადών μεθανόλης/κυκλοεξανόλης	Αρχική συγκέντρωση μεθανόλης (% κατά βάρος)
10/5/2017	Δείγμα 1	13:06-13:40	1,922	41,083	0,897	2,964	0,985	0,092	0,846	40,92
	Δείγμα 2	13:40-14:24	2,274	39,067	0,877	2,542	0,977	0,090	1,179	41,38
	Δείγμα 3	14:24-15:19	2,789	43,994	0,858	2,971	0,978	0,098	1,026	41,37
	Δείγμα 4	15:19-16:07	2,384	36,851	0,865	2,981	0,979	0,096	1,110	42,81
11/5/2017	Δείγμα 1	12:39-13:07	2,636	40,883	0,865	3,463	0,985	0,089	1,217	48,80
	Δείγμα 2	13:07-13:56	3,965	53,716	0,825	2,983	0,976	0,099	1,334	48,84
	Δείγμα 3	13:56-14:45	4,133	52,655	0,839	2,994	0,977	0,099	1,447	49,47
	Δείγμα 4	14:45-15:35	4,206	49,431	0,825	2,988	0,983	0,088	1,776	50,36
12/5/2017	Δείγμα 1	12:30-12:57	3,691	65,895	0,901	3,493	0,981	0,098	1,101	54,34
	Δείγμα 2	12:57-13:47	6,348	56,733	0,803	3,358	0,975	0,096	2,109	57,46
	Δείγμα 3	13:47-14:35	6,205	59,415	0,779	3,965	0,971	0,096	1,643	56,24
	Δείγμα 4	14:35-15:25	6,419	62,890	0,815	3,977	0,980	0,097	1,680	56,73
15/5/2017	Δείγμα 1	12:49-13:20	1,731	41,231	0,892	2,994	0,973	0,102	0,663	40,37
	Δείγμα 2	13:20-14:10	2,498	44,868	0,863	2,972	0,974	0,101	0,888	41,72
	Δείγμα 3	14:10-15:04	2,674	43,157	0,838	2,977	0,978	0,082	1,200	42,20
	Δείγμα 4	15:04-16:03	2,945	41,461	0,843	2,984	0,793	0,092	1,223	42,54
16/5/2017	Δείγμα 1	12:56-13:32	0,998	45,051	0,921	1,987	0,982	0,095	0,347	26,26
	Δείγμα 2	13:44-14:25	2,011	44,757	0,865	1,990	0,981	0,092	0,672	26,01
	Δείγμα 3	14:25-15:21	2,754	45,828	0,837	2,411	0,978	0,096	0,890	32,13
	Δείγμα 4	15:21-16:34	3,210	46,172	0,784	2,981	0,974	0,092	0,793	29,75
	Δείγμα 5	16:34-17:23	2,503	46,054	0,836	2,975	0,977	0,094	0,594	27,18
	Δείγμα 6	17:43-18:12	1,437	30,349	0,862	1,974	0,982	0,096	0,689	26,33

17/5/2017	Δείγμα 1	12:26-12:57	1,964	40,231	0,926	2,984	0,990	0,098	1,404	67,74
	Δείγμα 2	12:57-13:45	2,942	42,343	0,907	2,994	0,991	0,097	1,940	67,57
	Δείγμα 3	13:45-14:30	2,642	44,212	0,900	2,976	0,942	0,097	1,622	68,53
	Δείγμα 4	14:30-15:19	2,922	43,747	0,911	2,982	0,974	0,096	1,869	67,58
18/5/2017	Δείγμα 1	12:33-13:00	1,648	39,096	0,642	2,985	0,991	0,088	0,614	40,92
	Δείγμα 2	13:00-13:45	2,239	44,131	0,882	2,997	0,982	0,095	0,895	42,40
	Δείγμα 3	13:45-14:30	2,523	44,314	0,876	2,993	0,979	0,095	0,958	40,96
	Δείγμα 4	14:30-15:18	2,617	38,990	0,864	2,988	0,975	0,094	1,143	41,99

Πίνακας 35. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου εβδομίου κύκλου πειραμάτων

Ημ/νία	Δείγμα	Ωρα δειγματοληψίας	Δείγμα εξόδου (g)	Νερό (g)	Δείγμα προς αραίωση (g)	Νερό για αραίωση (g)	Αραιωμένο δείγμα που αναλύθηκε (g)	Διάλυμα εσωτερικού προτύπου (g)	Μέσος λόγος εμβαδών μεθανόλης/κυκλοεξανόλης	Αρχική συγκέντρωση μεθανόλης (% κατά βάρος)
22/5/2017	Δείγμα 1	12:34-13:13	1,930	49,150	0,978	2,994	0,989	0,096	1,586	88,91
	Δείγμα 2	13:13-14:18	3,099	44,677	0,969	2,979	0,987	0,094	2,820	90,67
	Δείγμα 3	14:18-15:04	2,189	47,237	0,971	3,970	0,990	0,095	1,542	91,39
	Δείγμα 4	15:04-15:54	2,399	45,651	0,964	3,969	0,983	0,092	1,758	90,63
23/5/2017	Δείγμα 1	12:43-13:13	1,441	46,069	0,972	3,594	0,990	0,090	1,125	85,13
	Δείγμα 2	13:13-13:58	2,223	50,227	0,961	3,531	0,988	0,097	1,397	81,26
	Δείγμα 3	13:58-14:46	2,093	48,687	0,963	3,419	0,989	0,098	1,374	80,76
	Δείγμα 4	14:46-15:34	2,196	44,565	0,960	3,121	0,988	0,097	1,732	82,74
	Δείγμα 5	15:34-16:19	2,053	40,888	0,963	2,993	0,984	0,090	1,891	79,87

Πίνακας 36. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων χρωματογράφου όγδοου κύκλου πειραμάτων

Ημ/νία	Δείγμα	Ωρα δειγματοληψίας	Δείγμα εξόδου (g)	Νερό (g)	Δείγμα προς αραίωση (g)	Νερό για αραίωση (g)	Αραιωμένο δείγμα που αναλύθηκε (g)	Διάλυμα εσωτερικού προτύπου (g)	Μέσος λόγος εμβαδών μεθανόλης/κυκλοεξανόλης	Αρχική συγκέντρωση μεθανόλης (% κατά βάρος)
25/5/2017	Δείγμα 1	12:54-13:24	1,551	48,418	0,975	3,635	0,989	0,088	1,191	86,76

	Δείγμα 2	13:24-14:10	2,065	46,135	0,966	3,500	0,990	0,095	1,535	85,40
	Δείγμα 3	14:10-14:58	2,292	47,838	0,969	3,439	0,990	0,093	1,681	84,45
	Δείγμα 4	14:58-15:46	2,105	43,140	0,963	3,317	0,982	0,090	1,829	86,06
	Δείγμα 5	15:46-13:34	2,271	43,225	0,963	3,446	0,986	0,098	1,786	87,49
26/5/2017	Δείγμα 1	12:33-13:05	1,517	50,048	0,972	3,360	0,992	0,084	1,083	74,63
	Δείγμα 2	13:05-13:49	1,854	48,956	0,952	2,972	0,986	0,093	1,326	75,94
	Δείγμα 3	13:49-14:37	2,125	47,250	0,950	2,978	0,981	0,096	1,478	74,69
	Δείγμα 4	14:37-15:25	2,030	42,430	0,938	2,991	0,979	0,094	1,573	74,44
	Δείγμα 5	15:25-16:15	2,221	42,621	0,934	2,991	0,991	0,094	1,718	74,30

Τέλος, στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων, με μέτρηση της πυκνότητας, των υγρών δειγμάτων των δύο πρώτων πειραμάτων του τρίτου κύκλου. Η μέθοδος αυτή έδειξε, εν γένει, συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές που έδειξε η ανάλυση στο χρωματογράφο, ακόμα και μεγαλύτερες του 100%, πιθανότατα λόγω των μικρών ποσοτήτων κ-εξανίου (από τον προηγούμενο κύκλο πειραμάτων) και DME που περιείχαν τα δείγματα που αναλύθηκαν. Τα αποτελέσματα της μεθόδου δεν χρησιμοποιήθηκαν κατά την επεξεργασία.

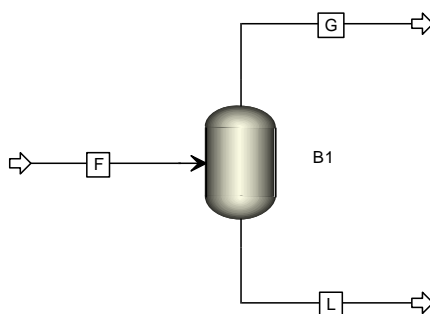
Πίνακας 37. Πρωτογενή αποτελέσματα αναλύσεων πυκνόμετρου τρίτου κύκλου πειραμάτων

Ημ/νία	Δείγμα	Ωρα δειγματοληψίας	Δείγμα εξόδου (g)	Νερό (g)	Πυκνότητα (g/mL στους 20°C)	Αρχική συγκέντρωση μεθανόλης (% κατά βάρος)
10/3/2017	Δείγμα 1	12:56-13:26	1,937	14,145	0,97847	98,68
	Δείγμα 2	14:37-15:07	1,831	18,481	0,98295	101,51
	Δείγμα 3	15:21-15:51	2,042	21,437	0,98333	102,55
	Δείγμα 4	16:14-16:44	1,958	14,925	0,97898	99,78
13/3/2017	Δείγμα 1	12:29-13:00	1,869	9,978	0,97271	97,59
	Δείγμα 2	13:00-13:32	2,149	12,247	0,97405	97,67
	Δείγμα 3	13:32-14:16	2,584	10,431	0,96687	95,49
	Δείγμα 4	14:16-14:59	2,758	16,490	0,97486	98,30

1.6 Προσομοιώσεις στο Aspen Plus

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν στο λογισμικό Aspen Plus V8.8.

1.6.1 Συνθήκες Μίγματος στον Αντιδραστήρα

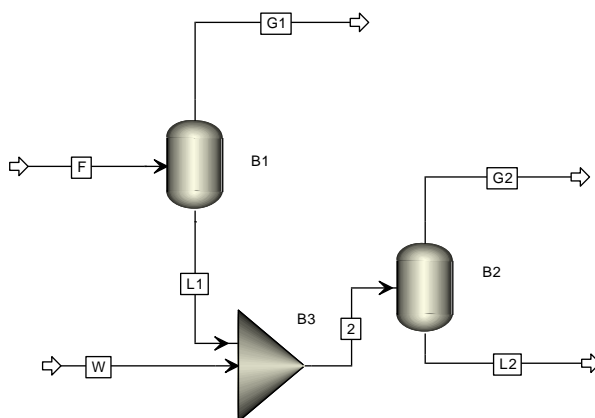


Εικόνα 21. Διάγραμμα ροής του συστήματος που προσομοιώθηκε για τη διερεύνηση των συνθηκών του μίγματος στον αντιδραστήρα

Πίνακας 38. Αποτελέσματα προσομοίωσης συνθηκών μίγματος στον αντιδραστήρα (200°C, 30 bar)

	0% Μετατροπή			90% Μετατροπή		
	F (mol/h)	G (mol/h)	L (mol/h)	F (mol/h)	G (mol/h)	L (mol/h)
H ₂	0,044643	0,044643	0,000000	0,04464	0,04464	0,000000
MeOH	0,125000	0,125000	0,000000	0,01250	0,01250	0,000000
H ₂ O	0,000000	0,000000	0,000000	0,05625	0,05625	0,000000
DME	0,000000	0,000000	0,000000	0,05625	0,05625	0,000000
Σύνολο	0,169643	0,169643	0,000000	0,16964	0,16964	0,000000

1.6.2 Σύστημα Διαχωριστή Αερίου-Υγρού και Δοχείου Συλλογής Υγρού

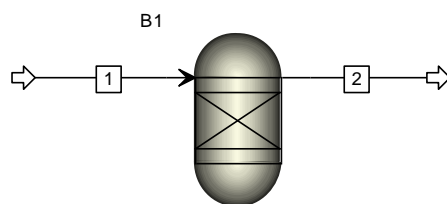


Εικόνα 22. Διάγραμμα ροής που χρησιμοποιήθηκε για τη προσομοίωση του συστήματος διαχωριστή και δοχείου συλλογής

Πίνακας 39. Αποτελέσματα προσομοίωσης συστήματος διαχωριστή και δοχείου συλλογής (20°C, 30 bar & 20°C, 1 bar)

0% Μετατροπή							
				W=0 g/h		W=80 g/h	
	F (mol/h)	G1 (mol/h)	L1 (mol/h)	G2 (mol/h)	L2 (mol/h)	G2 (mol/h)	L2 (mol/h)
H ₂	0,04464	0,04426	0,00039	0,00037	0,00001	0,00000	0,00039
MeOH	0,12500	0,00019	0,12481	0,00006	0,12475	0,00000	0,12481
H ₂ O	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	4,44068
DME	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Σύνολο	0,16964	0,04445	0,12520	0,00043	0,12477	0,00000	4,56587
10% Μετατροπή							
				W=0 g/h		W=80 g/h	
	F (mol/h)	G1 (mol/h)	L1 (mol/h)	G2 (mol/h)	L2 (mol/h)	G2 (mol/h)	L2 (mol/h)
H ₂	0,04464	0,04425	0,00040	0,00040	0,00000	0,00002	0,00038
MeOH	0,11250	0,00018	0,11232	0,00036	0,11195	0,00000	0,11232
H ₂ O	0,00625	0,00000	0,00625	0,00001	0,00624	0,00000	4,44692
DME	0,00625	0,00198	0,00427	0,00227	0,00200	0,00000	0,00427
Σύνολο	0,16964	0,04641	0,12323	0,00303	0,12020	0,00002	4,56388
50% Μετατροπή							
				W=0 g/h		W=80 g/h	
	F (mol/h)	G1 (mol/h)	L1 (mol/h)	G2 (mol/h)	L2 (mol/h)	G2 (mol/h)	L2 (mol/h)
H ₂	0,04464	0,04417	0,00047	0,00047	0,00000	0,00016	0,00031
MeOH	0,06250	0,00013	0,06237	0,00245	0,05991	0,00000	0,06236
H ₂ O	0,03125	0,00001	0,03124	0,00027	0,03097	0,00001	4,47191
DME	0,03125	0,00371	0,02754	0,02506	0,00248	0,00005	0,02749
Σύνολο	0,16964	0,04803	0,12162	0,02825	0,09336	0,00022	4,56207
90% Μετατροπή							
				W=0 g/h		W=80 g/h	
	F (mol/h)	G1 (mol/h)	L1 (mol/h)	G2 (mol/h)	L2 (mol/h)	G2 (mol/h)	L2 (mol/h)
H ₂	0,04464	0,04417	0,00047	0,00047	0,00000	0,00023	0,00024
MeOH	0,01250	0,00004	0,01246	0,00151	0,01095	0,00000	0,01246
H ₂ O	0,05625	0,00002	0,05623	0,00101	0,05521	0,00001	4,49689
DME	0,05625	0,00436	0,05189	0,04939	0,00250	0,00016	0,05173
Σύνολο	0,16964	0,04860	0,12105	0,05238	0,06867	0,00040	4,56132

1.6.3 Θερμοδυναμική Σταθερά Ισορροπίας



Εικόνα 23. Διάγραμμα ροής του συστήματος που προσομοιώθηκε για τον υπολογισμό της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας

Πίνακας 40. Αποτελέσματα υπολογισμού θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας

Θερμοκρασία (°C)	MeOH (mol/h)	DME (mol/h)	H ₂ O (mol/h)	K _{eq}
200	8,8291	45,5855	45,5855	26,6575
210	9,3098	45,3451	45,3451	23,7238
220	9,7908	45,1046	45,1046	21,2230
230	10,2714	44,8643	44,8643	19,0786
240	10,7507	44,6246	44,6246	17,2296
250	11,2282	44,3859	44,3859	15,6267
260	11,7032	44,1484	44,1484	14,2304
270	12,1752	43,9124	43,9124	13,0084
280	12,6436	43,6782	43,6782	11,9340
290	13,1081	43,4460	43,4460	10,9855
300	13,5682	43,2159	43,2159	10,1448
310	14,0236	42,9882	42,9882	9,3968
320	14,4740	42,7630	42,7630	8,7290
330	14,9191	42,5405	42,5405	8,1305

1.7 Κώδικες

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται και περιγράφονται οι δύο κώδικες σε γλώσσα Fortran 90 που συντάχθηκαν για τις ανάγκες της διπλωματικής εργασίας.

1.7.1 Κώδικας Αριστοποίησης για την Εύρεση Κινητικών Παραμέτρων

Παρακάτω παρατίθεται ο κώδικας που συντάχθηκε και χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων από τα πειραματικά αποτελέσματα, μέσω της εφαρμογής της μεθόδου Nelder-Mead. Η αντικειμενική συνάρτηση της οποίας επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση είναι η ακόλουθη:

$$f(\vec{x}_i) = \sum_j 100 \cdot w_j \left| \frac{x_{\text{exp},j} - x_{\text{cal},i,j}}{x_j} \right| \quad (\text{I. 1})$$

όπου \bar{x}_i το διάνυσμα των μεταβλητών αριστοποίησης, $x_{exp,j}$ και $x_{cal,i,j}$ η πραγματική και η υπολογιζόμενη τιμή της μετατροπής κάθε πειράματος και w_j η σχετική βαρύτητα κάθε πειράματος στον υπολογισμό της αντικειμενικής συνάρτησης. Οι συντελεστές w_j προσφέρουν στο χρήστη εύκολη πρόσβαση στην αντικειμενική συνάρτηση, με στόχο την καλύτερη και περισσότερο ομοιόμορφη προσαρμογή των πειραματικών σημείων από το κινητικό μοντέλο.

Ο κώδικας αποτελείται από το κυρίως πρόγραμμα Simplex_Optimization και τις υπορουτίνες Error, Runge_Kutta και Mass_balance.

Το κυρίως πρόγραμμα, στο οποίο πραγματοποιούνται οι επαναλήψεις της μεθόδου Simplex, δέχεται σαν δεδομένα τους συντελεστές αντανάκλασης, συστολής και διαστολής, τον μέγιστο αριθμό επαναλήψεων και τον αριθμό των μεταβλητών αριστοποίησης (γραμμές 18-23). Επίσης, δέχεται το πρώτο διάνυσμα \bar{x}_1 (γραμμές 29-40) και υπολογίζει μέσω των εντολών στις γραμμές 48-64 τα υπόλοιπα n διανύσματα που απαιτούνται. Στο τέλος κάθε επανάληψης εμφανίζονται στην οθόνη και καταγράφονται σε ένα αρχείο κειμένου “Simplex Steps.txt” η ένδειξη της επανάληψης και η προηγούμενη και η επόμενη τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης για το χειρότερο από τα διανύσματα. Για να τερματιστούν οι επαναλήψεις της μεθόδου πρέπει για έναν συγκεκριμένο αριθμό επαναλήψεων, που ορίζεται από τον χρήστη, η προηγούμενη και η επόμενη τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης να είναι ίδιες (γραμμές 176-180). Όταν ικανοποιηθεί αυτό το κριτήριο, εμφανίζονται στην οθόνη η αριστοποιημένη τιμή του διανύσματος και στο τέλος, η πραγματική και η υπολογιζόμενη τιμή της μετατροπής κάθε πειράματος. Συνοπτικά τα αποτελέσματα της αριστοποίησης καταγράφονται σε ένα δεύτερο αρχείο κειμένου “Results.txt”.

Ο υπολογισμός της τιμής της αντικειμενικής συνάρτησης πραγματοποιείται στην υπορουτίνα Error. Η υπορουτίνα αυτή, αρχικά, διαβάζει από ένα αρχείο κειμένου “Data.txt” τα δεδομένα όλων των πειραμάτων. Το αρχείο αυτό πρέπει να έχει την ακόλουθη δομή:

5	6	!First line numbers of experiments. Then Q(L/h), CMeOH,0(mol/L), Keq, T(K), x, activity, m(g), weight						
0.302617064	0.409965315	9.850945541	576.8	0.67396	1.	0.340	4.	
0.397362780	0.472647438	9.912870259	576.0	0.58187	1.	0.340	2.	
0.541659853	0.512314137	9.967509145	575.3	0.50834	1.	0.340	1.	
0.294886562	0.418593167	8.484594026	596.5	0.80789	0.98	0.340	2.	
0.286090902	0.433647135	12.22674075	550.4	0.37952	0.96	0.340	1.	
0.226771573	0.548459397	20.71840417	495.2	0.14243	1.	0.340	0.5	
0.242792935	0.518703313	15.39064614	524.8	0.15994	1.	0.340	1.	
0.260356654	0.480110640	8.547249662	595.5	0.69145	1.	0.340	0.5	
0.314830161	0.401009864	9.951854453	575.5	0.52854	1.	0.340	1.	
0.418729811	0.453006916	9.991056873	575.0	0.45952	1.	0.340	1.	
0.306109593	0.401204349	12.25822519	550.1	0.28911	1.	0.340	1.	

Στην συνέχεια, υπολογίζει τις κινητικές σταθερές k_1' και k_2 , χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που της τροφοδοτεί το κυρίως πρόγραμμα Simplex και καλεί, μία φορά

για κάθε πείραμα, την υπορουτίνα Runge_Kutta για να υπολογιστούν οι τιμές των $x_{cal,i,j}$.

Ο υπολογισμός κάθε $x_{cal,i,j}$ πραγματοποιείται στην υπορουτίνα Runge_Kutta, με εφαρμογή της μεθόδου Runge Kutta 4^{ης} τάξης. Στην γραμμή 273 υπάρχει δυνατότητα να οριστεί το πλήθος των υποδιαστημάτων της μεθόδου.

Τέλος, η διαφορική έκφραση του ισοζυγίου μάζας που επιλύεται με τη μέθοδο Runge Kutta βρίσκεται στην υπορουτίνα Mass_balance.

```

1 | Program Simplex_Optimization
2 | !Author: Kallitsis K.
3 | !Diploma thesis 2016-2017
4 |
5 | IMPLICIT NONE
6 |
7 | real(8) fr,fe,fc,f_replace,Er,a,b,c,old,new,counter
8 | real(8) EL0,EL1,EL2
9 | integer i,j,N,step,Nmax
10 | integer ef1,ef2
11 |
12 | real(8),allocatable,dimension (:,)::x,WMEGA
13 | real(8),allocatable,dimension (:)::f,x0,xr,xe,xc,x_replace
14 |
15 | open (UNIT=1,file='Simplex Steps.txt')
16 | open (UNIT=2,file='Results.txt')
17 |
18 | !Parameters of Simplex
19 | Nmax=20000
20 | a=1.
21 | b=0.5
22 | c=2.
23 | N=5
24 | counter=0
25 |
26 | allocate (x(N+1,N),f(N+1),x0(N),xr(N),xe(N),xc(N),x_replace(N))
27 | allocate (WMEGA(N,N))
28 |
29 | !initial values
30 |
31 | !k10 [L^2/(mol h g)]
32 | x(1,1)= 4483555397.8701782
33 | !Ea [J/mol]
34 | x(1,2)=94022.282310670518
35 | !k20 [L/mol]
36 | x(1,3)= 8.8085541779996746
37 | !DH [J/mol]
38 | x(1,4)=0.    !set zero for constant k2
39 | !a [-]
40 | x(1,5)=0.69196861165989076
41 |
42 | write(2,*),'start with:'
43 | do i=1,N
44 |   write(2,*)x(1,i)

```

```

45 enddo
46 write(2,*),'-----'
47
48 EI0=0.01
49 EI1=(EI0/N*SQRT(2.))*(SQRT(FLOAT(N+1))-1)
50 EI2=(EI0/N*SQRT(2.))*(SQRT(FLOAT(N+1))+(N-1))
51
52 do ef1=1,N
53   do ef2=1,N
54     if (ef1==ef2) then
55       WMEGA(ef1,ef2)=EI1
56     else
57       WMEGA(ef1,ef2)=EI2
58     endif
59   enddo
60 enddo
61
62 do i=1,N
63   x(i+1,:)=x(1,:)+WMEGA(i,:)*x(1,:)
64 enddo
65
66 do i=1,N+1
67   call Error(x(i,1),x(i,2),x(i,3),x(i,4),x(i,5),Er,0)
68   f(i)=Er
69 enddo
70
71 !first bubble sort
72 do i=1,N+1
73   do j=i+1,N+1
74     if (f(i)>f(j)) then
75       f_replace=f(i)
76       f(i)=f(j)
77       f(j)=f_replace
78
79       x_replace=x(i,:)
80       x(i,:)=x(j,:)
81       x(j,:)=x_replace
82     endif
83   enddo
84 enddo
85
86 old=f(N+1)
87
88 do step=1,Nmax
89
90   !calculate x0
91   do i=1,N
92     x0(i)=0.
93     do j=1,N
94       x0(i)=x0(i)+x(j,i)
95     enddo
96     x0(i)=x0(i)/N
97   enddo
98
99   !calculate xr
100  do i=1,N

```

```

101   xr(i)=(1+a)*x0(i)-a*x(N+1,i)
102   enddo
103
104   call Error(xr(1),xr(2),xr(3),xr(4),xr(5),Er,0)
105   fr=Er
106
107   if (fr<f(1)) then
108     !calculate xe
109     do i=1,N
110       xe(i)=c*xr(i)+(1-c)*x0(i)
111     enddo
112
113     call Error(xe(1),xe(2),xe(3),xe(4),xe(5),Er,0)
114     fe=Er
115
116     if (fe<f(1)) then
117       x(N+1,:)=xe
118     else
119       x(N+1,:)=xr
120     endif
121
122   elseif (fr<f(N)) then
123     x(N+1,:)=xr
124
125   else
126     if (fr<f(N+1)) then
127       x(N+1,:)=xr
128     endif
129
130     !calculate xc
131     do i=1,N
132       xc(i)=b*x(N+1,i)+(1-b)*x0(i)
133     enddo
134
135     call Error(xc(1),xc(2),xc(3),xc(4),xc(5),Er,0)
136     fc=Er
137
138     if (fc>f(N+1)) then
139       do i=1,N+1
140         do j=1,N
141           x(i,j)=(x(i,j)+x(1,j))/2.
142         enddo
143       enddo
144
145     else
146
147       x(N+1,:)=xc
148     endif
149
150   endif
151
152   do i=1,N+1
153     call Error(x(i,1),x(i,2),x(i,3),x(i,4),x(i,5),Er,0)
154     f(i)=Er
155   enddo
156

```

```

157 !bubble sort
158 do i=1,N+1
159   do j=i+1,N+1
160     if (f(i)>f(j)) then
161       f_replace=f(i)
162       f(i)=f(j)
163       f(j)=f_replace
164
165       x_replace=x(i,:)
166       x(i,:)=x(j,:)
167       x(j,:)=x_replace
168     endif
169   enddo
170 enddo
171
172 new=f(N+1)
173 print*,step,old,new
174 write(1,*),step,new
175
176 !termination criterion
177 if (new==old) then
178   counter=counter+1
179 endif
180 if (counter==100) exit
181
182 old=new
183
184 enddo
185
186 write(2,*),'results:'
187 print*,'-----'
188 do i=1,N
189   print*,x(1,i)
190   write(2,*),x(1,i)
191 enddo
192 write(2,*),'-----'
193 write(2,*),'error =',new
194 write(2,*),'steps =',step
195
196 call Error(x(1,1),x(1,2),x(1,3),x(1,4),x(1,5),Er,1)
197
198
199 end
200
201
202 Subroutine Error(k10,Ea,k20,DH,ac,Er,flag)
203
204 IMPLICIT NONE
205
206 real(8) x_cal,Er,k10,k20,Ea,DH,k_1,k_2,R,totw,ac
207 integer i,N,flag,L
208 real(8),allocatable,dimension (:)::Q,CA0,m,Keq,T,x,a,w
209
210 R=8.314 !J/mol/K
211
212 open(UNIT=3,file='Data.txt')

```

```

213
214 read(3,*),N,L
215
216 allocate(Q(N+L),CA0(N+L),m(N+L),Keq(N+L),T(N+L),x(N+L),a(N+L),w(N+L))
217
218 totw=0.
219
220 do i=1,N+L
221   read(3,*),Q(i),CA0(i),Keq(i),T(i),x(i),a(i),m(i),w(i)
222   totw=totw+w(i)
223 enddo
224
225 if (flag==1) then
226   write(2,*),'-----'
227   write(2*),'exp | weight | x_cal | x_exp | error'
228   print*,'      exp      x_cal      x_exp'
229 endif
230
231 Er=0.
232
233 !first set of experiments
234 do i=1,N
235   k_1=k10*exp(-Ea/R/T(i))
236   k_2=k20*exp(DH/R/T(i))
237   call Runge_Kutta(Q(i),CA0(i),Keq(i),a(i),m(i),x_cal,k_1,k_2)
238   if (flag==1) then
239     print*,' ',x_cal,x(i)
240     write(2*),' ',w(i),x_cal,x(i),100*(x(i)-x_cal)/x(i)
241   endif
242   Er=Er+100*w(i)/totw*abs((x(i)-x_cal)/x(i))
243 enddo
244 !second set of experiments with correction in activity
245 do i=N+1,N+L
246   k_1=ac*k10*exp(-Ea/R/T(i))
247   k_2=k20*exp(DH/R/T(i))
248   call Runge_Kutta(Q(i),CA0(i),Keq(i),a(i),m(i),x_cal,k_1,k_2)
249   if (flag==1) then
250     print*,' ',x_cal,x(i)
251     write(2*),' ',w(i),x_cal,x(i),100*(x(i)-x_cal)/x(i)
252   endif
253   Er=Er+100*w(i)/totw*abs((x(i)-x_cal)/x(i))
254 enddo
255
256 deallocate(Q,CA0,m,Keq,T,x,a,w)
257
258 close(3)
259
260 end
261
262
263 Subroutine Runge_Kutta(Q,CA0,Keq,a,m,x_cal,k_1,k_2)
264
265 IMPLICIT NONE
266
267 real(8) K1,K2,K3,K4,Q,CA0,Keq,m,h,f,x_cal,k_1,k_2,a,x1
268 integer N,i

```

```

269
270 real(8),allocatable,dimension (:)::x
271
272 !parameters of Runge Kutta
273 N=1001
274 h=m/(N-1)
275
276 allocate (x(N))
277
278 x(1)=0.
279
280 do i=2,N
281   !K1
282   x1=x(i-1)
283   call Mass_balance(k_1,k_2,Keq,x1,Q,CA0,f,a)
284   K1=h*f
285
286   !K2
287   x1=x(i-1)+K1/2.
288   call Mass_balance(k_1,k_2,Keq,x1,Q,CA0,f,a)
289   K2=h*f
290
291   !K3
292   x1=x(i-1)+K2/2.
293   call Mass_balance(k_1,k_2,Keq,x1,Q,CA0,f,a)
294   K3=h*f
295
296   !K4
297   x1=x(i-1)+K3
298   call Mass_balance(k_1,k_2,Keq,x1,Q,CA0,f,a)
299   K4=h*f
300
301   x(i)=x(i-1)+(K1+2.*K2+2.*K3+K4)/6.
302
303 enddo
304
305 x_cal=x(N)
306
307 end
308
309
310 Subroutine Mass_balance(k_1,k_2,Keq,x1,Q,CA0,f,a)
311
312 IMPLICIT NONE
313
314 real(8) Keq,x1,Q,CA0,f,k_1,k_2,a
315
316 f=a*k_1*CA0/Q*(((1-x1)**2-x1**2)/(4.*Keq))/(1+k_2*CA0*(1-x1))
317 !f=a*k_1*CA0/Q*(((1-x1)**2-x1**2)/(4.*Keq))/(1+k_2*CA0*(1-x1))**2)
318
319 end
320

```


1.7.2 Κώδικας Πρόβλεψης Παράγοντα Αποτελεσματικότητας

Ο κώδικας που παρατίθεται στη συνέχεια επιλύει αριθμητικά το ισοζύγιο μάζας σε ένα οποιοδήποτε καταλυτικό σωματίδιο της κλίνης, με στόχο την εύρεση της κατανομής της συγκέντρωσης της μεθανόλης κατά μήκος του σωματιδίου και τον υπολογισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας. Το ισοζύγιο μάζας, που επιλύεται, είναι αυτό που περιγράφεται από την εξίσωση (B.21), προσαρμοσμένο στην κινητική εξίσωση (E.2):

$$4\pi(r + \Delta r)^2 D_e \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dr} \Big|_{r+\Delta r} - 4\pi r^2 D_e \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dr} \Big|_r - k_1 \left(\overline{C_{\text{MeOH}}}^2 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{DME}}}{K_{\text{eq}}} \right) 4\pi r_m^2 \Delta r = 0 \Rightarrow$$

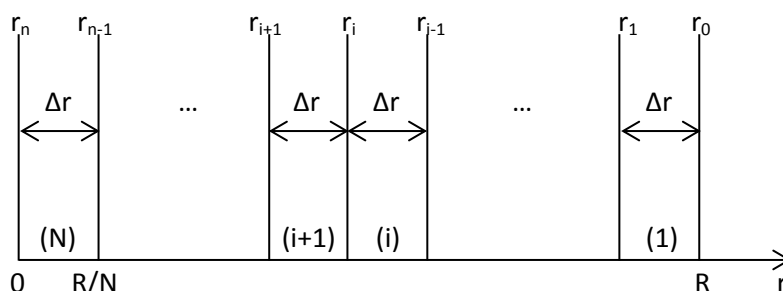
$$\Rightarrow (r + \Delta r)^2 D_e \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dr} \Big|_{r+\Delta r} - r^2 D_e \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dr} \Big|_r - k_1 \left(\overline{C_{\text{MeOH}}}^2 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{DME}}}{K_{\text{eq}}} \right) r_m^2 \Delta r = 0$$

Να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται στον όρο της κατανάλωσης είναι οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων σε r και $r+\Delta r$. Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις του νερού και του DME, με βάση τις εξισώσεις (E.6), προκύπτει η τελική μορφή του ισοζυγίου με μοναδικό άγνωστο τη συγκέντρωση της μεθανόλης:

$$(r + \Delta r)^2 D_e \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dr} \Big|_{r+\Delta r} - r^2 D_e \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dr} \Big|_r - k_1 \left[\overline{C_{\text{MeOH}}}^2 - \frac{1}{4K_{\text{eq}}} (C_{\text{MeOH},0} - \overline{C_{\text{MeOH}}})^2 \right] r_m^2 \Delta r = 0 \quad (\text{I.2})$$

Για την επίλυση του ισοζυγίου (I.2) ακολουθείται ο παρακάτω αλγόριθμος:

Αρχικά, το σωματίδιο διαμερίζεται σε N σφαιρικούς φλοιούς, καθένας με πάχος $\Delta r=R/N$, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 24. Διαμέριση καταλυτικού σωματιδίου και σφαιρικοί φλοιοί

Η βασική παραδοχή που γίνεται είναι ότι η κατανομή της συγκέντρωσης της μεθανόλης μέσα σε δύο διαδοχικούς σφαιρικούς φλοιούς προσεγγίζεται ικανοποιητικά από μια πολωνυμική συνάρτηση. Συγκεκριμένα, οι συναρτήσεις που εξετάστηκαν είναι οι εξής:

$$C_{\text{MeOH}}(r) = a \cdot r^2 + b \cdot r + c \quad \text{με} \quad \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dr} \Big|_r = 2a \cdot r + b \quad (\text{I.3})$$

$$C_{\text{MeOH}}(r) = a \cdot r^3 + b \cdot r^2 + c \text{ με } \left. \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dr} \right|_r = 3a \cdot r^2 + 2b \cdot r \quad (\text{I.4})$$

Με την παραπάνω θεώρηση, ξεκινώντας από το εξωτερικό του σωματιδίου, επιλύεται, ανά δύο σφαιρικούς φλοιούς, διαδοχικά, το σύστημα των τριών μη-γραμμικών εξισώσεων που περιγράφονται παρακάτω. Για λόγους συντομίας, οι εξισώσεις που παρουσιάζονται αφορούν μόνο τη χρήση της πολυωνυμικής συνάρτησης (I.2).

1. Η συγκέντρωση στην επιφάνεια του πρώτου σφαιρικού φλοιού (στη θέση $r=r_{i-1}$) είναι γνωστή, έστω C^* και συγκεκριμένα, για την πρώτη δυάδα είναι η συγκέντρωση της μεθανόλης στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου και για τις επόμενες είναι η συγκέντρωση στην εσωτερική επιφάνεια του αμέσως προηγούμενου σφαιρικού φλοιού που έχει υπολογιστεί στο προηγούμενο βήμα:

$$f_1(a, b, c) = a \cdot r_{i-1}^2 + b \cdot r_{i-1} + c - C^* = 0 \quad (\text{I.5})$$

2. Εφαρμογή της εξίσωσης (I.1) για τον πρώτο σφαιρικό φλοιό, με $r=r_i$ και $r+\Delta r=r_{i-1}$:

$$f_2(a, b, c) = r_{i-1}^2 D_e (2a \cdot r_{i-1} + b) - r_i^2 D_e (2a \cdot r_i + b) +$$

$$-k_1 \left[\overline{C_{\text{MeOH}}}^2 - \frac{1}{4K_{\text{eq}}} (C_{\text{MeOH},0} - \overline{C_{\text{MeOH}}})^2 \right] \left(\frac{r_{i-1} + r_i}{2} \right)^2 \Delta r = 0 \quad (\text{I.6})$$

$$\text{όπου } \overline{C_{\text{MeOH}}} = \frac{a(r_{i-1}^2 + r_i^2) + b(r_{i-1} + r_i) + 2c}{2}$$

3. Εφαρμογή της εξίσωσης (I.1) για τον δεύτερο σφαιρικό φλοιό, με $r=r_{i+1}$ και $r+\Delta r=r_i$:

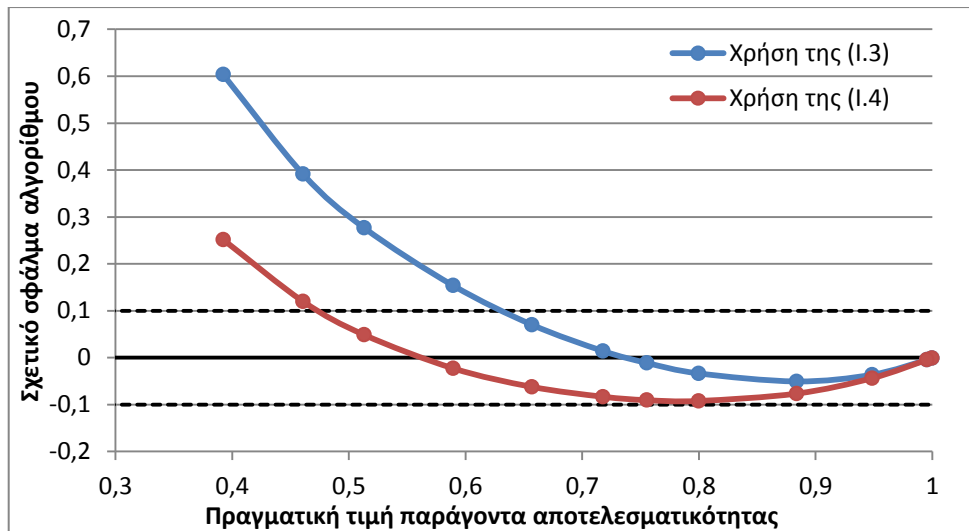
$$f_3(a, b, c) = r_i^2 D_e (2a \cdot r_i + b) - r_{i+1}^2 D_e (2a \cdot r_{i+1} + b) +$$

$$-k_1 \left[\overline{C_{\text{MeOH}}}^2 - \frac{1}{4K_{\text{eq}}} (C_{\text{MeOH},0} - \overline{C_{\text{MeOH}}})^2 \right] \left(\frac{r_i + r_{i+1}}{2} \right)^2 \Delta r = 0 \quad (\text{I.7})$$

$$\text{όπου } \overline{C_{\text{MeOH}}} = \frac{a(r_i^2 + r_{i+1}^2) + b(r_i + r_{i+1}) + 2c}{2}$$

Από την επίλυση του παραπάνω συστήματος προκύπτουν οι συντελεστές a , b και c της πολυωνυμικής συνάρτησης στους δύο σφαιρικούς φλοιούς και τελικά, η συνολική κατανομή της συγκέντρωσης της μεθανόλης στο καταλυτικό σωματίδιο.

Για να γίνει έλεγχος του αλγορίθμου που περιγράφηκε, συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα που προκύπτουν με χρήση των δύο πολυωνυμικών συναρτήσεων που εξετάστηκαν και των πραγματικών που υπολογίζονται με χρήση του μέτρου Thiele (Εξισώσεις (B.28) και (B.29)), στην περίπτωση που η αντίδραση είναι μονόδρομη, δηλαδή για $K_{\text{eq}} \gg 1$. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται το σφάλμα στον υπολογισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας από τον αλγόριθμο, με διαμέριση 100 σφαιρικών φλοιών, συναρτήσει της πραγματικής τιμής του, που προκύπτει από το μέτρο Thiele:



Διάγραμμα 37. Σφάλμα της εκτίμησης του αλγορίθμου συναρτήσει της πραγματικής τιμής του παράγοντα αποτελεσματικότητας για μονόδρομη αντίδραση δεύτερης τάξης

Όπως φαίνεται, ο αλγόριθμος προσφέρει ικανοποιητική ακρίβεια μόνο σε περιπτώσεις που ο παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι κοντά στη μονάδα. Αντίθετα, για τιμές μικρότερες του 0,5 το σφάλμα της εκτίμησης αυξάνεται σημαντικά, όσο μεγαλώνει η εσωτερική αντίσταση μεταφοράς μάζας. Συνιστάται η χρήση της πολυωνυμικής συνάρτησης (I.3) όταν ο παράγοντας αποτελεσματικότητας βρίσκεται στο διάστημα από 0,65 έως 1 και της (I.4) όταν βρίσκεται στο διάστημα από 0,45 έως 1, περιοχές όπου το σφάλμα της εκτίμησης βρίσκεται στο εύρος $\pm 10\%$.

Ο κώδικας που εφαρμόζει τον παραπάνω αλγόριθμο αποτελείται από το κυρίως πρόγραμμα `Efficiency_factor` και από τις υπορουτίνες `Simpson`, `Newton` και `Gauss`.

Το κυρίως πρόγραμμα δέχεται, σαν δεδομένα, την κινητική σταθερά της αντίδρασης ανά μονάδα όγκου σωματιδίου, k_1'' , τη θερμοδυναμική σταθερά χημικής ισορροπίας, K_{eq} , τη φαινόμενη διαχυτότητα, D_e , την ακτίνα του καταλυτικού σωματιδίου, R και τη συγκέντρωση της μεθανόλης στην είσοδο της κλίνης και στην επιφάνεια του σωματιδίου, $C_{MeOH,0}$ και $C_{MeOH,s}$. Επιπλέον, μπορεί να οριστεί ο αριθμός των σφαιρικών φλοιών που θα χωριστεί το σωματίδιο και να γίνει επιλογή μεταξύ των δύο πολυωνυμικών εξισώσεων (γραμμές 21-29). Το πρόγραμμα, σε κάθε δυάδα σφαιρικών φλοιών, καλεί την υπορουτίνα `Newton`, η οποία υπολογίζει τους συντελεστές a , b και c . Στη συνέχεια, υπολογίζει την συγκέντρωση της μεθανόλης σε κάθε σημείο της διαμέρισης και στο τέλος, καλεί την υπορουτίνα `Simpson` για να υπολογιστεί ο παράγοντας αποτελεσματικότητας. Τα εξαγόμενα αποτελέσματα είναι οι συντελεστές a , b και c σε κάθε δυάδα σφαιρικών φλοιών και ο παράγοντας αποτελεσματικότητας, που εμφανίζονται στην οθόνη και η κατανομή της συγκέντρωσης μεθανόλης στο σωματίδιο, που καταγράφεται σε ένα αρχείο κειμένου "`Concentration distribution.txt`".

Η υπορουτίνα Simpson, δέχεται από το κυρίως πρόγραμμα τη συγκέντρωση της μεθανόλης σε κάθε σημείο της διαμέρισης και υπολογίζει τον παράγοντα αποτελεσματικότητας, με βάση τον ορισμό του (εξίσωση B.27) και συγκεκριμένα:

$$\eta = \frac{\int_V k_1''' \left[C_{\text{MeOH}}(r)^2 - \frac{(C_{\text{MeOH},0} - C_{\text{MeOH}}(r))^2}{4K_{\text{eq}}} \right] dV}{k_1''' \left[C_{\text{MeOH},s}^2 - \frac{(C_{\text{MeOH},0} - C_{\text{MeOH},s})^2}{4K_{\text{eq}}} \right] V} = \frac{\int_0^R \left[C_{\text{MeOH}}(r)^2 - \frac{(C_{\text{MeOH},0} - C_{\text{MeOH}}(r))^2}{4K_{\text{eq}}} \right] r^2 dr}{\left[C_{\text{MeOH},s}^2 - \frac{(C_{\text{MeOH},0} - C_{\text{MeOH},s})^2}{4K_{\text{eq}}} \right] \frac{R^3}{3}} \quad (\text{I. 8})$$

Ο υπολογισμός του ορισμένου ολοκληρώματος του αριθμητή γίνεται με τον σύνθετο τύπο του Simpson, με παράμετρο $h=\Delta r$.

Η υπορουτίνα Newton επιλύει το μη-γραμμικό σύστημα των τριών εξισώσεων με τη χρήση της μεθόδου Newton. Οι παράμετροι της μεθόδου (επιθυμητή ακρίβεια και μέγιστος αριθμός επαναλήψεων) ορίζονται στις γραμμές 136 και 137. Σε περίπτωση που σε κάποιο βήμα η μέθοδος δεν καταφέρει να συγκλίνει εμφανίζεται μήνυμα σφάλματος στην οθόνη. Σημειώνεται ότι σε κάθε βήμα, ως αρχική εκτίμηση των συντελεστών λαμβάνονται οι τιμές που υπολογίστηκαν στο προηγούμενο βήμα. Μόνο στο πρώτο βήμα, οι αρχικές εκτιμήσεις δίνονται από το χρήστη στις γραμμές 44-46.

Τέλος, η επίλυση του γραμμικού συστήματος που προκύπτει σε κάθε επανάληψη της μεθόδου Newton πραγματοποιείται στην υπορουτίνα Gauss, με τη μέθοδο απαλοιφής του Gauss.

```

1 | Program Efficiency_factor
2 | !Author: Kallitsis K.
3 | !Diploma thesis 2016-2017
4 |
5 | IMPLICIT NONE
6 |
7 | real(8)r1,r2,r3,D,k1,CA0,Keq,dr,Rad,CAs,e
8 | integer i,N,ERROR,selection
9 | real(8),allocatable,dimension (:)::r,c,x
10 |
11 | !CA0 [mol/cm3]
12 | !CAs [mol/cm3]
13 | !D [cm2/s]
14 | !k1 [(cm3)2/mol/s/cm3]
15 | !Keq [-]
16 | !Rad [cm]
17 |
18 | open(UNIT=1,file='Concentration distribution.txt')
19 |
20 | !inputs
21 | CA0=4.3E-4
22 | CAs=4.3E-4
23 | D=0.002
24 | k1=3000.
25 | Keq=100000.
26 | Rad=0.18
27 | N=100

```

```

28 !selection=1 for second degree and anything else for third degree
29 selection=2
30
31 dr=Rad/N
32
33 allocate(r(N+1),c(N+1))
34 allocate(x(3))
35
36 !partitioning
37 do i=0,N
38   r(i+1)=Rad-i*dr
39 enddo
40
41 c(1)=CAs
42
43 !initial values
44 x(1)=1.E-3
45 x(2)=1.E-3
46 x(3)=1.E-3
47
48 do i=1,N-1,2
49   r1=r(i)
50   r2=r(i+1)
51   r3=r(i+2)
52
53   call Newton(c(i),CA0,D,k1,Keq,r1,r2,r3,dr,x,ERROR,selection)
54
55   print*,x
56
57   if (ERROR==1) then
58     print*,'ERROR in',i
59     write(1,*),'ERROR in',i
60   endif
61
62   if (selection==1) then
63     c(i)=x(1)*r1**2+x(2)*r1+x(3)
64     c(i+1)=x(1)*r2**2+x(2)*r2+x(3)
65     c(i+2)=x(1)*r3**2+x(2)*r3+x(3)
66
67   else
68     c(i)=x(1)*r1**3+x(2)*r1**2+x(3)
69     c(i+1)=x(1)*r2**3+x(2)*r2**2+x(3)
70     c(i+2)=x(1)*r3**3+x(2)*r3**2+x(3)
71
72   endif
73
74 enddo
75
76 do i=1,N+1
77   write(1,*),r(i),c(i)
78 enddo
79
80 call Simpson(N,e,CA0,CAs,Keq,Rad,c,r)
81
82 print*,"
83 print*,'Efficiency factor=',e

```

```

84
85 end
86
87
88 Subroutine Simpson(N,e,CA0,CAs,Keq,Rad,c,r)
89
90 IMPLICIT NONE
91
92 integer i,N
93 real(8) Integral,h,e,CA0,CAs,Keq,Rad
94 real(8),allocatable,dimension (:):: DI
95
96 real(8),dimension (N+1)::c,r
97
98 allocate (DI(N+1))
99
100 h=Rad/N
101
102 do i=1,N+1
103   DI(i)=r(i)**2*(c(i)**2-(CA0-c(i))**2/4/Keq)
104 enddo
105
106 Integral=DI(1)+DI(N+1)
107
108 do i=2,N,2
109   Integral=Integral+4*DI(i)
110 enddo
111
112 do i=3,N-1,2
113   Integral=Integral+2*DI(i)
114 enddo
115
116 Integral=h*Integral/3
117
118 e=Integral/(Rad**3/3*(CAs**2-(CA0-CAs)**2/4/Keq))
119
120 end
121
122
123 Subroutine Newton(C,CA0,D,k1,Keq,r1,r2,r3,dr,x,ERROR,selection)
124
125 IMPLICIT NONE
126
127 integer Nmax,i,N,ERROR,selection
128 real(8) Tol,r1,r2,r3,C,D,k1,Keq,dr,C_av,CA0,Par
129 real(8),allocatable,dimension (:):: x_new, f, dx
130 real(8),allocatable,dimension (:,::) Jacobian
131
132 real(8),dimension (3)::x
133
134 !parameters of method
135 N=3
136 Nmax=100
137 Tol=1E-10
138
139 allocate (x_new(N),f(N),dx(N),Jacobian(N,N))

```

```

140
141 do i=1,Nmax
142
143 if (selection==1) then
144 !-----2,1,0-----
145 f(1)=x(1)*r1**2+x(2)*r1+x(3)-C
146
147 C_av=0.5*(x(1)*(r1**2+r2**2)+x(2)*(r1+r2)+2*x(3))
148 f(2)=r1**2.*D*(2.*x(1)*r1+x(2))-r2**2.*D*(2.*x(1)*r2+x(2))
149 f(2)=f(2)-k1*(0.5*r1+0.5*r2)**2.*dr*(C_av**2-((CA0-C_av)**2)/(4*Keq))
150
151 C_av=0.5*(x(1)*(r2**2+r3**2)+x(2)*(r2+r3)+2*x(3))
152 f(3)=r2**2.*D*(2.*x(1)*r2+x(2))-r3**2.*D*(2.*x(1)*r3+x(2))
153 f(3)=f(3)-k1*(0.5*r2+0.5*r3)**2.*dr*(C_av**2-((CA0-C_av)**2)/(4*Keq))
154
155 Jacobian(1,1)=r1**2
156 Jacobian(1,2)=r1
157 Jacobian(1,3)=1.
158
159 C_av=0.5*(x(1)*(r1**2+r2**2)+x(2)*(r1+r2)+2*x(3))
160 Par=(r1**2+r2**2)*C_av-(r1**2+r2**2)*(-CA0+C_av)/(4*Keq)
161 Jacobian(2,1)=2*D*r1**3-2*D*r2**3-k1*(0.5*r1+0.5*r2)**2*dr*Par
162 Par=(r1+r2)*C_av-(r1+r2)*(-CA0+C_av)/(4*Keq)
163 Jacobian(2,2)=D*r1**2-D*r2**2-k1*(0.5*r1+0.5*r2)**2*dr*Par
164 Jacobian(2,3)=-k1*(0.5*r1+0.5*r2)**2*dr*C_av*(1-1/(4*Keq))
165
166 C_av=0.5*(x(1)*(r2**2+r3**2)+x(2)*(r2+r3)+2*x(3))
167 Par=(r2**2+r3**2)*C_av-(r2**2+r3**2)*(-CA0+C_av)/(4*Keq)
168 Jacobian(3,1)=2*D*r2**3-2*D*r3**3-k1*(0.5*r2+0.5*r3)**2*dr*Par
169 Par=(r2+r3)*C_av-(r2+r3)*(-CA0+C_av)/(4*Keq)
170 Jacobian(3,2)=D*r2**2-D*r3**2-k1*(0.5*r2+0.5*r3)**2*dr*Par
171 Jacobian(3,3)=-k1*(0.5*r2+0.5*r3)**2*dr*C_av*(1-1/(4*Keq))
172
173 else
174 !-----3,2,0-----
175 f(1)=x(1)*r1**3+x(2)*r1**2+x(3)-C
176
177 C_av=0.5*(x(1)*(r1**3+r2**3)+x(2)*(r1**2+r2**2)+2*x(3))
178 f(2)=r1**2.*D*(3*x(1)*r1**2+2*x(2)*r1)-r2**2.*D*(3*x(1)*r2**2+2*x(2)*r2)
179 f(2)=f(2)-k1*(0.5*r1+0.5*r2)**2.*dr*(C_av**2-((CA0-C_av)**2)/(4*Keq))
180
181 C_av=0.5*(x(1)*(r2**3+r3**3)+x(2)*(r2**2+r3**2)+2*x(3))
182 f(3)=r2**2.*D*(3*x(1)*r2**2+2*x(2)*r2)-r3**2.*D*(3*x(1)*r3**2+2*x(2)*r3)
183 f(3)=f(3)-k1*(0.5*r2+0.5*r3)**2.*dr*(C_av**2-((CA0-C_av)**2)/(4*Keq))
184
185 Jacobian(1,1)=r1**3
186 Jacobian(1,2)=r1**2
187 Jacobian(1,3)=1.
188
189 C_av=0.5*(x(1)*(r1**3+r2**3)+x(2)*(r1**2+r2**2)+2*x(3))
190 Par=(r1**3+r2**3)*C_av-(r1**3+r2**3)*(-CA0+C_av)/(4*Keq)
191 Jacobian(2,1)=3*D*r1**4-3*D*r2**4-k1*(0.5*r1+0.5*r2)**2*dr*Par
192 Par=(r1**2+r2**2)*C_av-(r1**2+r2**2)*(-CA0+C_av)/(4*Keq)
193 Jacobian(2,2)=2*D*r1**3-2*D*r2**3-k1*(0.5*r1+0.5*r2)**2*dr*Par
194 Jacobian(2,3)=-k1*(0.5*r1+0.5*r2)**2*dr*(2*C_av-(2*C_av-2*CA0)/(4*Keq))
195

```

```

196 C_av=0.5*(x(1)*(r2**3+r3**3)+x(2)*(r2**2+r3**2)+2*x(3))
197 Par=(r2**3+r3**3)*C_av-(r2**3+r3**3)*(-CA0+C_av)/(4*Keq)
198 Jacobian(3,1)=3*D*r2**4-3*D*r3**4-k1*(0.5*r2+0.5*r3)**2*dr*Par
199 Par=(r2**2+r3**2)*C_av-(r2**2+r3**2)*(-CA0+C_av)/(4*Keq)
200 Jacobian(3,2)=2*D*r2**3-2*D*r3**3-k1*(0.5*r2+0.5*r3)**2*dr*Par
201 Jacobian(3,3)=-k1*(0.5*r2+0.5*r3)**2*dr*(2*C_av-(2*C_av-2*CA0)/(4*Keq))
202 endif
203
204 call Gauss(Jacobian,-f,dx,N)
205
206 x_new(1)=x(1)+dx(1)
207 x_new(2)=x(2)+dx(2)
208 x_new(3)=x(3)+dx(3)
209
210 !termination criterion
211 if(sqrt(f(1)**2+f(2)**2+f(3)**2)<=Tol) exit
212
213 x(1)=x_new(1)
214 x(2)=x_new(2)
215 x(3)=x_new(3)
216
217 enddo
218
219 x(1)=x_new(1)
220 x(2)=x_new(2)
221 x(3)=x_new(3)
222
223 !informing for error
224 if (i==Nmax+1) then
225   ERROR=1
226 else
227   ERROR=0
228 endif
229
230 end
231
232
233 Subroutine Gauss(Jacobian,f,dx,N)
234
235 IMPLICIT NONE
236
237 real(8), allocatable, dimension (:):: s,fgauss
238 real(8) c, pivot, store
239 integer i, j, k, l, N
240
241 real(8),dimension (N)::f,dx
242 real(8),dimension (N,N)::Jacobian
243
244 fgauss=f
245
246 allocate (s(N))
247
248 ! step 1: begin forward elimination
249 do k=1, N-1
250
251 ! step 2: "scaling"

```



```

252 ! s(i) will have the largest element from row i
253 do i=k,N          ! loop over rows
254   s(i) = 0.0
255   do j=k,N        ! loop over elements of row i
256     s(i) = max(s(i),abs(Jacobian(i,j)))
257   enddo
258 enddo
259
260 ! step 3: "pivoting 1"
261 ! find a row with the largest pivoting element
262 pivot = abs(Jacobian(k,k)/s(k))
263 l = k
264 do j=k+1,N
265   if(abs(Jacobian(j,k)/s(j)) > pivot) then
266     pivot = abs(Jacobian(j,k)/s(j))
267     l = j
268   endif
269 enddo
270
271 ! Check if the system has a singular matrix
272 if(pivot == 0.0) then
273   print*, ' The matrix is singular '
274 endif
275
276 ! step 4: "pivoting 2" interchange rows k and l (if needed)
277 if (l /= k) then
278   do j=k,N
279     store = Jacobian(k,j)
280     Jacobian(k,j) = Jacobian(l,j)
281     Jacobian(l,j) = store
282   enddo
283   store = fgauss(k)
284   fgauss(k) = fgauss(l)
285   fgauss(l) = store
286 endif
287
288 ! step 5: the elimination (after scaling and pivoting)
289 do i=k+1,N
290   c=Jacobian(i,k)/Jacobian(k,k)
291   Jacobian(i,k) = 0.0
292   fgauss(i)=fgauss(i)- c*fgauss(k)
293   do j=k+1,N
294     Jacobian(i,j) = Jacobian(i,j)-c*Jacobian(k,j)
295   enddo
296 enddo
297 enddo
298
299 ! step 6: back substitution
300 dx(N) = fgauss(N)/Jacobian(N,N)
301 do i=N-1,1,-1
302   c=0.0
303   do j=i+1,N
304     c = c + Jacobian(i,j)*dx(j)
305   enddo
306   dx(i) = (fgauss(i)- c)/Jacobian(i,i)
307 enddo

```

308 |
309 | end
310 |