

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών Τομέας ΙΙ

Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών



Καταλυτική Υδρογοναποξυγόνωση Φαινολικών Μορίων

Διπλωματική Εργασία

του Ρέβελα Κωνσταντίνου

Επιβλέπων Καθηγητής

Παπαγιαννάκος Νικόλαος

Αθήνα

Ιούνιος 2017

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία έρχεται να σφραγίσει την ολοκλήρωση του πενταετούς κύκλου προπτυχιακών σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή Νικόλαο Παπαγιαννάκο που με τίμησε με την εμπιστοσύνη του για την εκπόνηση αυτού του ιδιαίτερα σύνθετου και απαιτητικού έργου. Κάθε συζήτηση μαζί του ήταν και ένα καινούριο μάθημα για μένα. Ένα νέο λιθαράκι στον τρόπο σκέψης που πρέπει να έχει ένας μηχανικός, ώστε να είναι σε θέση να αντιμετωπίζει την πληθώρα των προβλημάτων που πάντα θα συναντάει στο δρόμο του, έχοντας ως μόνα εφόδια την γνώση του, την παιδεία του, την εμπιστοσύνη στον εαυτό του και την συνειδητή αγάπη του για το αντικείμενό του. Το μεράκι και το ενδιαφέρον με το οποίο αντιμετώπισε και αντιμετωπίζει την σταδιοδρομία μου τόσο εντός όσο και εκτός της σχολής, είναι στοιχεία που επιβεβαιώνουν το ήθος του και δεν πρόκειται ποτέ να ξεχάσω.

Η επιτυχής ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την συνεισφορά του διδάκτορος χημικού μηχανικού Χρυσοβαλάντη Τεμπλή. Τον ευχαριστώ για τον τόσο πολύ χρόνο που μου αφιέρωσε από την πρώτη κιόλας στιγμή που ξεκίνησα να ασχολούμαι με αυτή την εργασία. Τον ευχαριστώ για την υπομονή και την ψυχραιμία που έδειξε, όταν οι δυσκολίες έμοιαζαν να είναι ανυπέρβλητες και ο χρόνος ελάχιστος. Πάνω απ' όλα όμως τον ευχαριστώ που μοιράστηκε απλόχερα μαζί μου την γνώση και πολυετή εμπειρία του σε θέματα που αφορούν στην σωστή διαχείριση μίας μονάδας, στους υπολογισμούς που απαιτούνται για την εξαγωγή έγκυρων αποτελεσμάτων, αλλά και στο σχολιασμό και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων αυτών. Είναι μεγάλο το κέρδος μου από τη συναναστροφή μου μαζί του και του εύχομαι το ταλέντο του και η αφοσίωση του να

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τους καθηγητές: Δ. Θεοδώρου, Α. Μπουντουβή, Κ. Φιλιππόπουλο, Ε. Βουτσά, Χ. Σαρίμβεη, Χ. Κυρανούδη, Κ. Μασσαβέτα, οι οποίοι αποτέλεσαν για μένα πηγή έμπνευσης καθόλη τη διάρκεια της φοίτησής μου. Στο σημείο αυτό, θέλω να ευχαριστήσω τον χημικό μηχανικό της Motor-Oil και φίλο μου, Γρηγόρη Κατσούλη, για την ευκαιρία που μου προσέφερε να εκτελέσω την πρακτική μου άσκηση στα διϋλιστήρια της εταιρείας και ως εκ τούτου να έρθω σε επαφή με την καθημερινότητα και τις αρμοδιότητες ενός επαγγελματία χημικού μηχανικού. Θεωρώ προσωπικά ανεκτίμητης αξίας την γνώση που απέκτησα χάρη σε αυτόν.

Πώς θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου: Β. Κουλοχέρη, Κ. Καλλίτση, Θ. Μποτσάκο, Ν. Μονέο που έκαναν το ταξίδι αυτό ακόμη πιο όμορφο. Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τον συμφοιτητή μου Ν. Μέμμο που μου μετέδωσε ένα μικρό μέρος από το μεγάλο ταλέντο του στον προγραμματισμό και τα μαθηματικά. Πόσες ώρες άραγε έχουμε αφιερώσει γράφοντας κώδικες...Η πορεία μου στη σχολή θα ήταν πολύ πιο δύσβατη, χωρίς τις υπολογιστικές ικανότητες που απέκτησα χάρη σε αυτόν.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω και να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου. Εάν εξηγούσα για κάθε μέλος ξεχωριστά, για ποιό λόγο είναι σημαντικό για μένα, η διπλωματική αυτή σίγουρα θα κατέληγε να έχει έκταση διδακτορικού. Θέλω όμως να ευχαριστήσω ξεχωριστά την σύντροφό μου Κατερίνα Ανδρίτσου, η οποία με ανεξάντλητη υπομονή ακούει τις σκέψεις μου, με συμβουλεύει στις ανησυχίες και τους προβληματισμούς μου, και πάνω από όλα υπομένει το άγχος, την κούραση και τις ιδιοτροπίες μου. Την ευχαριστώ που χάρη σε αυτήν, η οικογένεια μου μεγάλωσε. Γενικά, την ευχαριστώ που υπάρχει στη ζωή μου, να μοιράζομαι μαζί της τις χαρές και τις λύπες μου. Θέλω να ευχαριστήσω μέσα από την καρδία μου την μητέρα μου, την αφανή ήρωα που με στηρίζει με όλες της τις δυνάμεις, και που σηκώνει στις πλάτες της όλα τα βάρη της οικογένειας, ώστε η μόνη δική μου έγνοια να είναι η πρόοδός μου και οι σπουδές μου. Η αγάπη και η υπερηφάνεια μου για αυτή δεν μπορούν να περιγραφούν με λόγια.

Σκοπίμως, άφησα τελευταίο τον συγχωρεμένο πατέρα μου, ο οποίος δυστυχώς δεν πρόφτασε να μάθει ότι κατάφερα να εισαχθώ στην σχολή αυτή. Είναι απέραντος ο θαυμασμός μου για την οξυδέρκεια και το εγγενές ταλέντο αυτού του ναυπηγού. Αυτός ήταν ο άνθρωπος που από την πρώτη στιγμή με παρότρυνε να μελετώ, μετά από παρακαταθήκη του δικού του πατέρα. Αυτός ήταν ο άνθρωπος που από το δημοτικό κιόλας με δίδαξε ότι αν θέλω να έχω την παραμικρή ελπίδα να γευτώ τους καρπούς αυτού του άπειρου δέντρου που καλείται Γνώση, θα πρέπει να ακολουθήσω ένα ανηφορικό μονοπάτι. Θα πρέπει να είμαι διατεθιμένος να ξοδεύω δυναμικό ψυχής μέχρι να κλείσω τα μάτια μου. Ό,τι καταφέρεις να κερδίσεις όμως διανύοντας αυτό το μονοπάτι, αυτό θα είναι και η περιουσία σου. Αυτό θα είναι μια περιουσία που δεν αγοράζεται ούτε πουλιέται. Αυτό θα είναι το «κλειδί» που θα σε βοηθήσει να κατακτήσεις και να «ξεκλειδώσεις» το «κάστρο» των ονείρων σου.

Περιεχόμενα

Περιεχόμεναi
Κατάλογος Σχημάτωνiv
Κατάλογος Πινάκωννι
Περίληψηνiii
Abstractx
Εισαγωγή1
Α. Θεωρητικό Μέρος2
Α.1 Υδρογονοεπεξεργασία2
Α.1.1 Σημασία και περιγραφή της διεργασίας2
Α.1.2 Αντιδραστήρες υδρογονοεπεξεργασίας4
Α.1.2.1 Βιομηχανικοί αντιδραστήρες4
Α.1.2.2 Εργαστηριακοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης
Α.1.2.3 Εργαστηριακοί σπειροειδείς αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων
Α.2 Καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας9
Α.3 Ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις11
Α.3.1 Στάδια ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων
Α.3.1.1 Διάχυση από την κύρια μάζα του ρευστού προς την εξωτερική καταλυτική επιφάνεια
Α.3.1.2 Εσωτερική διάχυση των αντιδρώντων
Α.3.2 Αποδραστικοποίηση Καταλυτών15
Α.4 Παραγωγή και αναβάθμιση του βιοελαίου17
Α.4.1 Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα17
Α.4.2 Βιοέλαιο
Α.4.3 Τρόποι αναβάθμισης του βιοελαίου19
Α.5 Φαινόλες
Α.5.1 Γενικά στοιχεία
Α.5.2 Ιδιότητες των φαινολών21
Α.5.3 Αντιδράσεις των φαινολών21
Α.5.4 Φασματοσκοπία φαινολών22
Α.5.5 Καταλυτική υδρογονο-αποξυγόνωση φαινολών
Α.5.5.1 Επιπρόσθετα ενδεικτικά βιβλιογραφικά στοιχεία
Α.6 Χρωματογραφία
Α.6.1 Περιγραφή της μεθόδου36
Α.6.2 Αέρια Χρωματογραφία

Α.6.3 Βαθμονόμηση και Πρότυπα	. 38
Α.6.4 Ανιχνευτής φλόγας ιονισμού (FID)	. 39
Α.7 Ισοζύγιο μάζας σε αντιδραστήρα ιδανικής εμβολικής ροής	. 40
Α.8 Μαθηματικά Εργαλεία	. 41
A.8.1 Μέθοδος Runge-Kutta 4 ^{ης} τάξης ^[27]	. 41
A.8.2 Μέθοδος απαλοιφής Gauss (Gauss Elimination) ^[28]	. 43
A.8.3 Μέθοδος Newton (Newton-Raphson) ^[27]	. 45
Α.8.4 Μέθοδος αριστοποίησης Nelder-Mead Simplex ^[29]	. 46
Β. Πειραματικό Μέρος	. 50
Β.1 Εργαστηριακή μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας	. 50
Β.1.1 Γενικά στοιχεία	. 50
Β.1.2 Διάγραμμα ροής μονάδας	. 50
Β.1.3 Περιγραφή λειτουργίας μονάδας	. 52
Β.1.4 Ηλεκτρονικός έλεγχος της μονάδας	. 55
Β.1.5 Επιπρόσθετες λεπτομέρειες σχετικές με την λειτουργία της μονάδας	. 57
Β.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	. 59
Β.3 Χρωματογραφικό σύστημα GC-FID	. 61
Β.4 Περιγραφή πειραματικών κύκλων	. 62
Β.5 Στοιχεία καταλυτών	. 65
Β.5.1 Εργαστηριακός καταλύτης Ru/γ-Al₂O₃	. 65
Β.5.2 Εμπορικός καταλύτης ΝiMo/γ-Al₂O₃	. 66
Β.6 Καμπύλες βαθμονόμησης	. 67
Γ. Αποτελέσματα και Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	. 68
Γ.1 Κινητικό-Μαθηματικό μοντέλο	. 68
Γ.2 Εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-Al $_2O_3$ σε αναγμένη μορφή	. 69
Γ.2.1 Προσδιορισμός εγγενούς κινητικής από δεδομένα σε λειοτριβημένο καταλύτη	. 69
Γ.2.1.1 Δεδομένα για τον προσδιορισμό εγγενούς κινητικής	. 69
Γ.2.1.2 Αρχική εκτίμηση κινητικών παραμέτρων	. 70
Γ.2.1.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων και αποδραστικοποίησης	. 72
Γ.2.2 Τετράλοβος καταλύτης	. 75
Γ.2.2.1 Αποτελέσματα μετατροπής-αποδόσεων	. 75
Γ.2.2.2 Αρχική εκτίμηση κινητικών παραμέτρων παρατηρούμενου ρυθμού	. 76
Γ.2.2.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων παρατηρούμενου ρυθμού αποδραστικοποίησης	και . 77
Γ.2.3 Προσδιορισμός επίδρασης εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας	. 78

Γ.2.3.1 Υπολογισμός συντελεστή διάχι αποτελεσματικότητας	νσης φαινόλης και παράγοντα 78
Γ.2.3.2 Επίλυση του ισοζυγίου μάζας στο εσωτ πολυωνυμική προσέγγιση κατανομής συγκέντρ	ερικό του καταλυτικού σωματιδίου με οωσης φαινόλης80
Γ.3 Λειοτριβημένος εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-A	Ι₂Ο₃ σε θειωμένη μορφή 83
Γ.3.1 Αποτελέσματα μετατροπής-αποδόσεων	
Γ.3.2 Αρχική εκτίμηση κινητικών παραμέτρων	
Γ.3.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων και α	αποδραστικοποίησης85
Γ.4 Λειοτριβημένος εργαστηριακός καταλύτης Ru/γ·	Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή
Γ.4.1 Αποτελέσματα μετατροπής-αποδόσεων	
Γ.4.2 Αρχική εκτίμηση κινητικών παραμέτρων	
Γ.4.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων και α	αποδραστικοποίησης 88
Δ. Συμπεράσματα	
Ε. Προτάσεις	
Ονοματολογία	
Βιβλιογραφία	
Παράρτημα	
Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99
Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 100
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπ 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπ VΙ. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας χρωματογραφι 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπ VΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι VΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι VIΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογ 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας χρωματογραφι VI. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογ VII. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογ 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξεη V. Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξεη V. Διαδικασία άποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξεη V. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφιη VIΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφιη X. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογ X. Συστάσεις προτύπων X. Διαδικασία φόρτωσης καταλυτικής κλίνης στον σ 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξεη V. Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξεη V. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας χρωματογραφιη VIΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφιη X. Διαδικασία τερματισμού καταλυτικής κλίνης στον σ ΧΙ. Διαδικασία φέρτωσης καταλυτικής κλίνης 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία άποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας χρωματογραφι VIΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι XIΙ. Διαδικασία τερματισμού του του του του του του του του του του	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας 99 υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας χρωματογραφι VIΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι VIΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας συμπίεσης Χ. Διαδικασία άναρξης λειτουργίας χρωματογραφι Χ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας το σ Χ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογ VIΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογ X. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογ Χ. Διαδικασία φόρτωσης καταλυτικής κλίνης στον σ ΧΙ. Διαδικασία αναγωγής καταλυτικής κλίνης 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας χρωματογραφι VII. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι VII. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι X. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας χρωματογραφι X. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας του σ X. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι X. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογ X. Διαδικασία τερματογραφήματα X. Διαδικασία φόρτωσης καταλυτικής κλίνης στον σ X. Διαδικασία θείωσης καταλυτικής κλίνης X. Διαδικασία αναγωγής καταλυτικής κλίνης X. Χιι. Πρωτογενείς μετρήσεις 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας
 Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογο ΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας ΙΙΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής ΙV. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξε V. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι VI. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι VIΙ. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι X. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι X. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφι X. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογ X. Διαδικασία φόρτωσης καταλυτικής κλίνης στον σ XI. Διαδικασία φόρτωσης καταλυτικής κλίνης XIΙ. Διαδικασία αναγωγής καταλυτικής κλίνης XIΙ. Πρωτογενείς μετρήσεις XV. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών 	νοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Τυπικό διάγραμμα ροής βιομηχανικής μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας3
Σχήμα 2: Γεωμετρικές διευθετήσεις εργαστηριακών αντιδραστήρων σειριακών
σωματιδίων8
Σχήμα 3: Τυπικά γεωμετρικά σχήματα καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας9
Σχήμα 4: Απεικόνιση της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης όπως αυτές
απαντώνται σε ένα φυτικό κύτταρο18
Σχήμα 5: Απεικόνιση ενός φαινολικού μορίου20
Σχήμα 6: Φάσμα υπερύθρου του μορίου της φαινόλης
Σχήμα 7: Κύρια στάδια της καταλυτικής υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης25
Σχήμα 8: Μικροκινητικό μοντέλο υδρογονοαποξυγόνωσης διαφόρων οργανικών
μορίων ανάλογα με τον τύπο του καταλύτη. ^[10] 26
Σχήμα 9: Κύριο και δευτερεύον μονοπάτι αποξυγόνωσης διφαινυλικού αιθέρα όπως
μελετήθηκε από τους Gang Yao et al28
Σχήμα 10: Κύριο μονοπάτι αντίδρασης που παρατηρήθηκε στο καταλυτικό σύστημα
των Chen Zhao et al
Σχήμα 11: Λογικό διάγραμμα ροής μεθόδου Nelder-Mead Simplex49
Σχήμα 12: Μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας50
Σχήμα 13: Διάγραμμα σωληνώσεων και οργάνων (P&ID) της μονάδας
υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας51
Σχήμα 14: Σπειροειδής αντιδραστήρας μίνι-κλίμακας54
Σχήμα 15: Σπειροειδής αντιδραστήρας μίνι-κλίμακας, όπως αυτός προσαρμόζεται
στο εσωτερικό του φούρνου54
Σχήμα 16: Περιβάλλον αλληλεπίδρασης χρήστη με τη μονάδα
υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας56
Σχήμα 17: Αποδραστικοποίηση λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃
σε αναγμένη μορφή74
Σχήμα 18: Προσαρμογή μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών φαινόλης
για την περίπτωση του λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃ σε
αναγμένη μορφή75
Σχήμα 19: Αποδραστικοποίηση τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃ σε
αναγμένη μορφή
Σχήμα 20: Προσαρμογή μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών φαινόλης
για την περίπτωση του τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃ σε αναγμένη
μορφή
Σχήμα 21: Απόκλιση της πολυωνυμικής προσέγγισης της κατανομής συγκέντρωσης
της φαινόλης κατά τον προσδιορισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας83
Σχήμα 22: Αποδραστικοποίηση λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃
σε θειωμένη μορφή85
Σχήμα 23: Προσαρμογή μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών φαινόλης
για την περίπτωση του λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al2O3 σε
θειωμένη μορφή86

Σχήμα 24: Αποδραστικοποίηση λειοτριβημένου εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-
AI_2O_3 σε αναγμένη μορφή89
Σχήμα 25: Προσαρμογή μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών φαινόλης
για την περίπτωση του λειοτριβημένου εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ -Al_2O ₃ σε
αναγμένη μορφή90
Σχήμα 26: Χρωματογράφημα τροφοδοσίας103
Σχήμα 27: Χρωματογράφημα προϊόντος πρώτου πειραματικού κύκλου103
Σχήμα 28: Χρωματογράφημα προϊόντος δεύτερου πειραματικού κύκλου
Σχήμα 29: Χρωματογράφημα προϊόντος τρίτου πειραματικού κύκλου104
Σχήμα 30: Καμπύλη βαθμονόμησης φαινόλης106
Σχήμα 31: Καμπύλη βαθμονόμησης κυκλοεξανόλης106
Σχήμα 32: Καμπύλη βαθμονόμησης κυκλοεξανίου107
Σχήμα 33: Καμπύλη βαθμονόμησης κυκλοεξανόνης107
Σχήμα 34: Κατανομή πόρων για τον εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃ 115
Σχήμα 35: Ισόθερμη ρόφησης και εκρόφησης για τον εμπορικό καταλύτη ΝiMo/γ-
Al ₂ O ₃ 115
Σχήμα 36: Περίθλαση ακτίνων-Χ για τον εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al_O3 για μικρές
γωνίες116
Σχήμα 37: Περίθλαση ακτίνων-Χ για τον εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃ για
μεγάλες γωνίες116
Σχήμα 38: Περίθλαση ακτίνων-Χ για τον εργαστηριακά παρασκευασμένο καταλύτη
$Ru/γ-Al_2O_3$ για μικρές γωνίες117
Σχήμα 39: Περίθλαση ακτίνων-Χ για τον εργαστηριακά παρασκευασμένο καταλύτη
$Ru/γ-Al_2O_3$ για μεγάλες γωνίες117
Σχήμα 40: Ανάλυση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για τον εμπορικό καταλύτη
NiMo/γ-Al ₂ O ₃
Σχήμα 41: Ανάλυση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για τον εργαστηριακά
παρασκευαμένο καταλύτη Ru/γ-Al ₂ O ₃ 118

Κατάλογος Πινάκων

```
Πίνακας 1: Σύγκριση ιδιοτήτων βιοελαίου μετά από επεξεργασία με ζεόλιθο και
Πίνακας 2: Όρια λειτουργίας μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας......50
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά στήλης του συστήματος αέριας χρωματογραφίας......61
Πίνακας 4: Θερμοπρόγραμμα αναλύσεων αέριου χρωματογράφου......62
Πίνακας 5: Στοιχεία πρώτου πειραματικού κύκλου......63
Πίνακας 6: Στοιχεία δεύτερου πειραματικού κύκλου......64
Πίνακας 7: Στοιχεία τρίτου πειραματικού κύκλου......65
Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>......66
Πίνακας 9: Επιλεγμένα πειραματικά δεδομένα από πειράματα με τον λειοτριβημένο
εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε αναγμένη μορφή......70
Πίνακας 10: Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων εγγενούς ρυθμού παρουσία
του λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε αναγμένη μορφή......72
Πίνακας 11: Τελικές βελτιστοποιημένες τιμές κινητικών παραμέτρων παρουσία του
λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε αναγμένη μορφή......74
Πίνακας 12: Πειραματικά αποτελέσματα για τον τετράλοβο εμπορικό καταλύτη
NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε αναγμένη μορφή. .....75
Πίνακας 13: Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων παρατηρούμενου ρυθμού
παρουσία του τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε αναγμένη μορφή.
Πίνακας 14: Τελικές βελτιστοποιημένες τιμές παρατηρούμενων κινητικών
παραμέτρων παρουσία του τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/y-Al2O3 σε
Πίνακας 15: Αποτελέσματα φαινόμενου συντελεστή διάχυσης φαινόλης και
παράγοντα αποτελεσματικότητας τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al2O3
Πίνακας 16: Παράμετροι νόμου Arrhenius για το φαινόμενο συντελεστή διάχυσης
Πίνακας 17: Σφάλμα πολυωνυμικής προσέγγισης της κατανομής συγκέντρωσης της
Πίνακας 18: Πειραματικά αποτελέσματα για τον λειοτριβημένο εμπορικό καταλύτη
NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε θειωμένη μορφή......84
Πίνακας 19: Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων παρουσία του
λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε θειωμένη μορφή......85
Πίνακας 20: : Τελικές βελτιστοποιημένες τιμές κινητικών παραμέτρων παρουσία του
λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε θειωμένη μορφή......86
Πίνακας 21: Πειραματικά αποτελέσματα για τον λειοτριβημένο εργαστηριακό
καταλύτη Ru/\gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε αναγμένη μορφή......87
Πίνακας 22: Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων παρουσία του
```

Πίνακας 23: Τελικές βελτιστοποιημένες τιμές κινητικών παραμέτρων παρουσία του λειοτριβημένου εργαστηριακού καταλύτη Ru/y-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή......89 Πίνακας 24: Πρότυπα για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης της φαινόλης......105 Πίνακας 25: Πρότυπα για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης της κυκλοεξανόλης. Πίνακας 26: Πρότυπα για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης κυκλοεξανίου.....105 Πίνακας 27: Πρότυπο για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης κυκλοεξανόνης...105 Πίνακας 29: Πρωτογενείς μετρήσεις πρώτου πειραματικού κύκλου (τετράλοβα αναγμένα σωματίδια εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃)......110 Πίνακας 30: Πρωτογενείς μετρήσεις δεύτερου πειραματικού κύκλου (λειοτριβημένα θειωμένα σωματίδια εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃)......110 Πίνακας 31: Πρωτογενείς μετρήσεις τρίτου πειραματικού κύκλου (λειοτριβημένα Πίνακας 32: Μετατροπές και αποδόσεις πρώτου πειραματικού κύκλου (τετράλοβα αναγμένα σωματίδια εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃)......111 Πίνακας 33: Μετατροπές και αποδόσεις δεύτερου πειραματικού κύκλου (λειοτριβημένα θειωμένα σωματίδια εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃)............112 34: Μετατροπές και αποδόσεις τρίτου πειραματικού Πίνακας κύκλου (λειοτριβημένα αναγμένα σωματίδια εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-Al2O3)......113

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και κινητική μοντελοποίηση της καταλυτικής υδρογονο-αποξυγόνωσης της φαινόλης, χρησιμοποιώντας εμπορικούς και εργαστηριακά παρασκευασμένους καταλύτες. Αναλυτικότερα, για τη διεργασία αυτή δοκιμάστηκαν οι εξής καταλύτες: τετράλοβος εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ στις εμπορικές του διαστάσεις και στην αναγμένη του μορφή, λειοτριβημένα σωματίδια εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ στη θειωμένη του μορφή, καθώς και λειοτριβημένα σωματίδια εργαστηριακά παρασκευασμένου καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ (1% κ.β. Ru) σε αναγμένη μορφή. Όσον αφορά στην αναγμένη μορφή του εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃, έγινε επίσης επεξεργασία παλιότερων πειραματικών δεδομένων που είχαν λάβει χώρα με τη λειοτριβημένη μορφή του καταλύτη, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε μίνικλίμακας σπειροειδή αντιδραστήρα υπό σταθερή πίεση υδρογόνου ίση με 30 bar. Ο λόγος παροχών αέριας προς υγρή φάση ήταν υψηλός (>400 NI/I) προς αποφυγή των περιορισμών από εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Για καθέναν από τους καταλύτες εξετάστηκαν διάφορες θερμοκρασίες και ταχύτητες χώρου, ώστε να καταστεί δυνατός ο προσδιορισμός των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου της αντίδρασης. Δεδομένης της διαφορετικής δραστικότητας των καταλυτών, το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο διεξήχθησαν τα πειράματα ήταν διαφορετικό. Επιπλέον, πρότυπα πειράματα διεξήχθησαν για τον υπολογισμό της αποδραστικοποίησης των καταλυτών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας τους, η οποία ελήφθη υπόψη για την αξιόπιστη επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Σε όλα τα πειράματα, η τροφοδοσία ήταν μίγμα φαινόλης σε διαλύτη κανονικό δωδεκάνιο (υψηλής καθαρότητας) περιεκτικότητας 1% κ.β. σε φαινόλη.

Η ροή θεωρήθηκε ιδανική εμβολική και η επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που προέκυψαν από την κατάστρωση των ισοζυγίων μάζας κατά μήκος του αντιδραστήρα, έγινε με τη μέθοδο Runge-Kutta 4^{ης} τάξης. Για καθέναν από τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, οι κινητικές παράμετροι της υδρογονοαποξυγόνωσης προσδιορίστηκαν με μη γραμμική πολυ-παραμετρική αριστοποίηση, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Nelder-Mead Simplex. Ειδικότερα για τη μελέτη των εσωτερικών φαινομένων διάχυσης στην περίπτωση του αναγμένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ στις εμπορικές του διαστάσεις, έγινε επιπλέον μονοπαραμετρική αριστοποίηση ως προς το φαινόμενο συντελεστή διάχυσης της φαινόλης στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου, για καθεμία από τις διαφορετικές θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, ενώ προσδιορίστηκαν και οι αντίστοιχοι παράγοντες αποτελεσματικότητας. Ακόμη, επιχειρήθηκε η επίλυση του ισοζυγίου μάζας κατά μήκος της ακτίνας του καταλυτικού σωματιδίου με πολυωνυμική προσέγγιση της κατανομής της συγκέντρωσης της φαινόλης από την επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου έως το κέντρο του. Ο καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ στην αναγμένη του μορφή ήταν περισσότερο δραστικός στη μετατροπή της φαινόλης σε σχέση με τη θειωμένη μορφή του. Η θειωμένη μορφή του εν λόγω καταλύτη εμφάνισε δραστικότητα σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ έδειξε ότι αποδραστικοποιείται με το χρόνο απουσία κάποιας θειούχας ένωσης στην τροφοδοσία, λόγω αποθείωσής του. Τέλος, ο καταλύτης ρουθηνίου επέδειξε αρκετά υψηλή αρχική δραστικότητα και έντονη αποδραστικοποίηση με το χρόνο. Η δραστικότητά του περιορίζεται στο μονοπάτι παραγωγής κυκλοεξανόλης και κυκλοεξανόνης, και όχι αποξυγονωμένου προϊόντος, δηλαδή κυκλοεξανίου ή βενζολίου.

Λέξεις κλειδιά: φαινόλη, βιοέλαιο, υδρογονοαποξυγόνωση, λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα

Abstract

The subject of the present diploma thesis is the investigation and kinetic modelling of the catalytic hydrodeoxygenation of phenol, using commercial and laboratory produced catalysts. The catalysts tested for the deoxygenation process were as follows: four-lobe industrial NiMo/y-Al₂O₃ catalyst at its commercial dimensions and at reduced form, small particles of industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst at sulfurized form, and small particles of laboratory produced Ru/y-Al₂O₃ catalyst (1% wt. Ru) at reduced form. Concerning the reduced commercial NiMo/y-Al₂O₃ catalyst, previous phenol hydrotreatment experiments with small particles have also been processed, in order to investigate the influence of internal mass transport phenomena. The experiments were performed at a mini-scale spiral reactor, under a constant hydrogen pressure of 30 bar. High hydrogen to liquid flow-rate ratio (>400 NI/I) was implemented, so as to avoid external mass transfer limitations. For each of the catalysts, different temperatures and space velocities have been tested in order to collect experimental data and determine the kinetic parameters of phenol hydrotreatment reaction. Given the different activity of the catalysts, each of them was tested at different temperature range. Furthermore, standard experiments were performed in order to calculate catalyst deactivation in each case. The feed of the reactor, for all experiments, was a 1 wt. % solution of phenol into dodecane.

Considering an ideal plug-flow reactor, the differential equations obtained from the mass balance along the reactor, were solved using the 4th order Runge-Kutta method. For each of the catalysts, the kinetic parameters of the phenol hydrodeoxygenation kinetic model were determined by non-linear multivariable optimization using the Nelder-Mead Simplex method. Concerning the investigation of internal diffusion phenomena in the case of reduced industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ at its commercial dimensions, an additional one-variable optimization was applied with respect to the diffusion coefficient of phenol for each one of the tested temperatures. The effectiveness factor of the catalyst has also been calculated. Moreover, the differential mass balance was solved across the particle radius using a polynomial approximation of phenol concentration from catalyst's surface to catalyst's center.

The reduced NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst was proven to be more active than the sulfurized one. The sulfurized catalyst was active at higher temperatures and it was deactivated in the absence of a sulfur compound in reactor's feed, because of its desulfurization. Finally, the ruthenium catalyst performed high initial activity and sharp deactivation with respect to the operation time. However, its activity is confined to a high yield towards cyclohexanol and cyclohexanone and not deoxygenated products such as cyclohexane or benzene.

Εισαγωγή

Εδώ και αρκετά χρόνια, έχει παρατηρηθεί η εκθετική αύξηση του πληθυσμού του πλανήτη σε συνάρτηση με το χρόνο. Είναι απολύτως λογικό και αναμενόμενο, η αύξηση αυτή να συνοδεύεται από μια ανάλογη αύξηση της ζήτησης και κατανάλωσης αγαθών. Το γεγονός αυτό επιβάλλει στις διάφορες βιομηχανίες να προσπαθούν να γίνουν ολοένα παραγωγικότερες και σινάμα φιλικές προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Αυτή η πυραμίδα αλληλεξαρτούμενων παραγόντων καταλήγει σε μια ραγδαίως αναπτυσσόμενη απαίτηση για κατανάλωση ενέργειας τόσο στον οικιακό όσο και στον βιομηχανικό τομέα, καθώς και στον τομέα των μεταφορών.

Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η διεθνής επιστημονική κοινότητα έχει θέσει σαν στόχο της, την μερική υποκατάσταση των συμβατικών πηγών ενέργειας, δηλαδή των ορυκτών καυσίμων, με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η ηλιακή, γεωθερμική, αιολική και υδροηλεκτρική ενέργεια. Παρά την αξιόλογη πρόοδο που έχει σημειωθεί στην εφαρμογή των μεθόδων αυτών παραγωγής ισχύος, η συντριπτική πλειονότητα των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών εξακολουθεί να καλύπτεται με εκμετάλλευση ορυκτών πόρων. Αναπτύχθηκε λοιπόν η ιδέα της παραγωγής βιοκαυσίμων, δηλαδή καυσίμων που προέρχονται από εναλλακτικούς, μη ορυκτούς πόρους. Τα βιοκαύσιμα πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενιάς εκπροσωπούν ένα σημαντικό μέρος των πολλά υποσχόμενων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και η προοπτική της ανάμιξής τους με τα συμβατικά καύσιμα αναπτερώνει τις ελπίδες για περισσότερη και καθαρότερη ενέργεια.

Ένας σημαντικός εκπρόσωπος των καυσίμων δεύτερης γενιάς είναι το βιοέλαιο, το οποίο παράγεται από την αναερόβια πυρόλυση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας που βρίσκεται σε αφθονία στον πλανήτη. Αν και ελπιδοφόρο, το βιοέλαιο όπως προκύπτει από την πυρόλυση, δεν πληρεί τις απαραίτητες προϋποθέσεις που θα το καταστήσουν κατάλληλο για ανάμιξη με τα συμβατικά καύσιμα. Ο κύριος παράγοντας, στον οποίο οφείλονται οι ανεπιθύμητες φυσικοχημικές του ιδιότητες, είναι η υψηλή περιεκτικότητά του σε οξυγονούχα συστατικά. Από αυτά, τα πλέον ανθεκτικά στις διεργασίες αποξυγόνωσης είναι τα μόρια που εντάσσονται στην κατηγορία των φαινολών. Αυτός είναι και ο λόγος που στην παρούσα διπλωματική, η φαινόλη έχει επιλεχθεί ως συστατικό-μοντέλο του βιοελαίου σε ό,τι αφορά στην μελέτη της διεργασίας υδρογονοεπεξεργασίας/αποξυγόνωσής του.

Στόχο της διπλωματικής αυτής αποτελεί η πειραματική μελέτη της καταλυτικής υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης υπό διάφορες συνθήκες παρουσία εμπορικών και εργαστηριακά παρασκευασμένων καταλυτών στη μίνι-κλίμακας μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας της «Μονάδας Μηχανικής Διεργασιών Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Αντικείμενο της διπλωματικής είναι η κινητική μελέτη και μοντελοποίηση της

καταλυτικής υδρογονο-αποξυγόνωσης της φαινόλης παρουσία των υπό μελέτη καταλυτών, μέσω της επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων.

Α. Θεωρητικό Μέρος

Α.1 Υδρογονοεπεξεργασία

<u>Α.1.1 Σημασία και περιγραφή της διεργασίας</u>

Στην πετρελαϊκή βιομηχανία οι διεργασίες υδρογονοκατεργασίας είναι ιδιαίτερα σημαντικές και εφαρμόζονται για να επιτύχουν τους ακόλουθους στόχους:

- Αφαίρεση θείου, αζώτου, οξυγόνου και ενώσεων αρσενικού από τροφοδοσία μονάδων αναμόρφωσης (νάφθας) για να αποτραπεί η δηλητηρίαση των καταλυτών λευκόχρυσου στους αναμορφωτές. Υδρογόνωση των ακόρεστων υδρογονανθράκων των κλασμάτων πυρολυμένης νάφθας για να ελαχιστοποιηθεί ο σχηματισμός κοκ στους καταλύτες αναμόρφωσης.
- Αύξηση της θερμικής σταθερότητας των αεροπορικών καυσίμων.
- Αφαίρεση ενώσεων θείου από τα μέσα αποστάγματα για να επιτευχθούν οι απαιτούμενες ιδιότητες για ντήζελ κίνησης και πετρέλαιο θέρμανσης. Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες στα πυρολυμένα gasoil υδρογονώνονται για να βελτιωθεί η σταθερότητά τους και να μειωθεί η τάση σχηματισμού εξανθρακώματος των προϊόντων.
- Αφαίρεση θείου, αζώτου και ενώσεων μετάλλων από τροφοδοσίες καταλυτικής πυρόλυσης (gasoil κενού, ατμοσφαιρικά υπολείμματα) για να περιοριστεί η απενεργοποίηση των καταλυτών από το άζωτο και τα μέταλλα, και για παραγωγή πυρολυμένων προϊόντων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο.
- Μείωση θείου σε μαζούτ.
- Υδρογόνωση διολεφινών σε πυρολυμένες βενζίνες (που προέρχονται από μονάδες παραγωγής αιθυλενίου) για την αποφυγή σχηματισμού κομμιωδών ενώσεων που μειώνουν την σταθερότητα των βενζινών.
- Βελτίωση οσμής, χρώματος και σταθερότητας σε οξείδωση των λιπαντικών ελαίων (ήπια υδρογονοκατεργασία). Κορεσμός αρωματικών και αφαίρεση θείου, αζώτου και ενώσεων οξυγόνου με έντονη υδρογόνωση (υδρογονοκατεργασία υψηλής πίεσης) των λιπαντικών ελαίων.^[1]

Αν και υπάρχουν περίπου τριάντα κατοχυρωμένες διεργασίες, οι περισσότερες έχουν το ίδιο διάγραμμα ροής για δεδομένη εφαρμογή. Στο Σχήμα 1 φαίνεται μια τυπική μονάδα υδρογονοκατεργασίας.



Σχήμα 1: Τυπικό διάγραμμα ροής βιομηχανικής μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας.

Η τροφοδοσία διέρχεται αρχικά από φίλτρα και εισέρχεται έπειτα σε δοχείο, έτσι ώστε να διατηρείται πάντα η ελάχιστη απαιτούμενη στάθμη που αποτρέπει φαινόμενα σπηλαίωσης της αντλίας. Έπειτα, η τροφοδοσία αναμιγνύεται με αέριο ρεύμα πλούσιο σε υδρογόνο είτε πρίν είτε μετά την προθέρμανση στην θερμοκρασία εισόδου στον αντιδραστήρα. Ένα μέρος της προθέρμανσης γίνεται από το ίδιο το προϊόν του αντιδραστήρα, ενώ το υπόλοιπο μέσω ένος φούρνου που προηγείται του αντιδραστήρα. Η τροφοδοσία αναμεμιγμένη με υδρογόνο εισέρχεται στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και ρέει προς τα κάτω διερχόμενη μέσα από τις καταλυτικές κλίνες, όπου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας. Οι περισσότερες αντιδράσεις πραγματοποιούνται κάτω από τους 425°C, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η πυρόλυση, και η τροφοδοσία θερμαίνεται σε θερμοκρασία μεταξύ 260°C και 425°C. Όσον αφορά την πίεση στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση, αυτή κυμαίνεται από 14 bar έως 138 bar, αναλόγως με την κατεργαζόμενη τροφοδοσία. Λόγω του ότι οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας είναι έντονα εξώθερμες, συνήθως προστίθεται αέριο μίγμα πλούσιο σε υδρογόνο ανάμεσα στις καταλυτικές κλίνες ως μέσο ψύξης.

Παρουσία του καταλύτη, το υδρογόνο αντιδρά με την τροφοδοσία προς παραγωγή υδροθείου, αμμωνίας, κορεσμένων υδρογονανθράκων και ελεύθερων μετάλλων. Τα μέταλλα παραμένουν στην επιφάνεια του καταλύτη και τα υπόλοιπα προϊόντα εγκαταλείπουν τον αντιδραστήρα με το κύριο ρεύμα υδρογόνου – υδρογονανθράκων. Στην περίπτωση που η τροφοδοσία είναι κάποιο βαρύ υπόλειμμα, υψηλής συγκέντρωσης σε μέταλλα, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντιδραστήρες ανορροής με ρευστοποιημένη κλίνη καταλύτη. Η ρευστοποίηση της κλίνης δίνει το πλεονέκτημα της προστασίας από πιθανό φράξιμο. Επίσης, η ρευστοποίηση δίνει την δυνατότητα αναγέννησης του καταλύτη, δεδομένου ότι οι

μεγάλες ποσότητες μετάλλων που περιέχονται στα υπολείμματα αποδραστικοποιούν τον καταλύτη και απαιτείται αφαίρεσή του και προσθήκη φρέσκου.

Το προϊόν του αντιδραστήρα αρχικά ψύχεται προθερμαίνοντας την τροφοδοσία και έπειτα εισέρχεται στο δοχείο διαχωρισμού υψηλής πίεσης. Η αέρια φάση που εξέρχεται του δοχείου διαχωρισμού υψηλής πίεσης είναι πλούσια σε υδρογόνο και οδηγείται σε μονάδα απορρόφησης με αμίνη (μεθυλοδιαιθανολαμίνη ή MDEA), ώστε να δεσμευθεί το υπάρχον υδρόθειο πριν τον συμπιεστή ανακύκλωσης. Η πρώτη εκτόνωση γίνεται ακριβώς σε υψηλή πίεση, προκειμένου αφενός το αέριο ρεύμα να είναι κατά το δυνατόν πλούσιο σε υδρογόνο και αφετέρου να μην επιβαρύνεται ο συμπιεστής ανακύκλωσης του υδρογόνου. Η πλούσια σε υδρόθειο αμίνη αναγεννάται σε ειδική μονάδα του διϋλιστηρίου, ενώ το πλούσιο σε υδρογόνο αέριο ρεύμα, απαλλαγμένο πλέον από υδρόθειο, οδηγείται στο τμήμα συμπίεσης για την επαναφορά του στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα, αφού αναμιχθεί με συμπληρωματικό ρεύμα υδρογόνου (make up hydrogen stream).

Η υγρή φάση που εξέρχεται του δοχείου υψηλής πίεσης οδηγείται στον απογυμνωτή (σε κάποιες περιπτώσεις αφού προθερμανθεί), όπου γίνεται απομάκρυνση του δεσμευμένου υδροθείου, νερού, καθώς και ελαφρών αέριων υδρογονανθράκων. Το υγρό προϊόν πυθμένα του απογυμνωτή, απαλλαγμένο πλέον από ανεπιθύμητα συστατικά, διοχετεύεται προς αποθήκευση και πώληση ή τροφοδοτείται σε άλλες μονάδες του διϋλιστηρίου (μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης/FCC). Το αέριο προϊόν κορυφής του απογυμνωτή ψύχεται και οδηγείται σε δοχείο διαχωρισμού χαμηλής πίεσης (συμπυκνωτήρας στην κορυφή του απογυμνωτή). Το προϊόν πυθμένα του δοχείου αυτού αποτελείται από όξινα νερά (νερό που περιέχει διαλυμένο υδρόθειο), ενώ το προϊόν κορυφής είναι πλούσιο σε υδρόθειο και τροφοδοτείται σε μονάδες έκπλυσης με αμίνες του διϋλιστηρίου.^[2]

Α.1.2 Αντιδραστήρες υδρογονοεπεξεργασίας

Α.1.2.1 Βιομηχανικοί αντιδραστήρες

Σε βιομηχανικό επίπεδο είναι πολύ συχνή η εφαρμογή τριφασικών αντιδραστήρων, στους οποίους η υγρή φάση αντιδρά με την αέρια παρουσία καταλύτη (στερεή φάση). Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων διεργασιών αποτελούν η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία πετρελαϊκών κλασμάτων που περιγράφεται παραπάνω, η σύνθεση παραφινών με τη μέθοδο *Fischer-Tropsch*, η καταλυτική υδρογονοπυρόλυση, η παραγωγή βιοκαυσίμων κ.α. Οι βασικοί τύποι βιομηχανικών αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για τις διεργασίες αυτές είναι:

- Αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης.
- Αντιδραστήρες πακτωμένης κλίνης λειτουργίας σε ομοροή και ανωροή.
- Αντιδραστήρες πακτωμένης κλίνης λειτουργίας σε ομοροή και κατωροή.
- Αντιδραστήρες πακτωμένης κλίνης λειτουργίας σε αντιροή.

• Αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης (fluidized bed reactors).

Οι αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης είναι αυτοί με την ευρύτερη χρήση στη βιομηχανία. Στους αντιδραστήρες αυτούς, το αέριο και το υγρό εισέρχονται σε ομοροή από την κορυφή του αντιδραστήρα και ρέουν σε κατωροή με την επίδραση της βαρύτητας. Η ροή που αναπτύσσεται στους αντιδραστήρες αυτούς χαρακτηρίζεται ως ροή διαβρεχόμενης κλίνης, δεδομένου ότι η αέρια φάση αποτελεί τη φάση συνεχούς ροής, ενώ το υγρό ρέει γύρω από τα καταλυτικά σωματίδια διαβρέχοντάς τα με ένα λεπτό στρώμα.^[3]

Σε έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, η ροή προσεγγίζει ικανοποιητικά το εμβολικό πρότυπο και η αναλογία υγρού προς το στερεό καταλύτη είναι μικρή. Στην περίπτωση που λαμβάνουν χώρα έντονα εξώθερμες αντιδράσεις (π.χ υδρογόνωση ακόρεστων ενώσεων), η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να περιοριστεί με ανακύκλωση ρεύματος υγρού προϊόντος. Παρόλα αυτά η μέθοδος αυτή αποφεύγεται σε περιπτώσεις στις οποίες απαιτείται πολύ υψηλή μετατροπή (π.χ υδρογονοαποθείωση), δεδομένου ότι ένα υψηλό ποσοστό ανακύκλωσης οδηγεί το σύστημα σε συμπεριφορά πλήρους ανάμιξης, όσον αφορά τα ρευστοδυναμικά του χαρακτηριστικά, και άρα σε χαμηλότερες μετατροπές. Μια εναλλακτική μέθοδος που εφαρμόζεται ευρέως στα διϋλιστήρια για τον θερμοκρασιακό έλεγχο έντονα εξώθερμων αντιδράσεων είναι η τροφοδότηση φρέσκου αερίου ψύξης (π.χ μίγμα πλούσιο σε υδρογόνο) σε ζώνες ψύξης.^[4]

Στην συντριπτική πλειοψηφία τους οι βιομηχανικοί αντιδραστήρες υδρογονοεπεξεργασίας λειτουργούν με κατωροή. Η ανωροή εφαρμόζεται συχνότερα στους εργαστηριακούς αντιδραστήρες.

Τα πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων που λειτουργούν με κατωροή είναι:

- Μικρός λόγος υγρού προς στερεό με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιείται ο ρυθμός των ομογενών αντιδράσεων.
- Το υγρό ρέει με τη μορφή λεπτού στρώματος γύρω από τα καταλυτικά σωματίδια και έτσι δεν δημιουργεί αντίσταση στην αέρια φάση να προσεγγίσει την καταλυτική επιφάνεια.
- Η πτώση πίεσης κατά μήκος του αντιδραστήρα είναι πολύ μικρή.

Τα μειονεκτήματα των αντιδραστήρων που λειτουργούν με κατωροή είναι:

- Φτωχή ακτινική μεταφορά θερμότητας λόγω του μεγάλου ποσοστού του όγκου που καταλαμβάνει η αέρια φάση.
- Σε μικρές παροχές υγρής φάσης παρατηρούνται φαινόμενα κανάλωσης (channeling) και μερικής διαβροχής των καταλυτικών σωματιδίων.

Όσον αφορά τους αντιδραστήρες που λειτουργούν με ανωροή, τα βασικά τους χαρακτηριστικά είναι τα εξής:

• Παρατηρείται μεγαλύτερη πτώση πίεσης κατά μήκος του αντιδραστήρα.

- Η μεταφορά θερμότητας είναι αποτελεσματικότερη, δεδομένου ότι η υγρή φάση καταλαμβάνει μεγαλύτερο ποσοστό όγκου.
- Καλύτερη κατανομή της υγρής φάσης για μικρές παροχές.
- Το μεγαλύτερο υγρό παρακράτημα ευνοεί την διεξαγωγή ομογενών αντιδράσεων και αυξάνει την αντίσταση στη μεταφορά μάζας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης.^[5]

Α.1.2.2 Εργαστηριακοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης

Ο απώτερος σκοπός των εργαστηριακών τριφασικών αντιδραστήρων είναι η πειραματική προσομοίωση των αντίστοιχων βιομηχανικών αντιδραστήρων, των οποίων η λειτουργία προσεγγίζει το πρότυπο της εμβολικής ροής. Μέσω της διεξαγωγής πειραμάτων σε αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας επιδιώκεται η βελτιστοποίηση της λειτουργίας των βιομηχανικών αντιδραστήρων, η αποτελεσματικότερη και πιο μακροχρόνια χρήση των καταλυτών, καθώς και η ανάπτυξη νέων και αποδοτικότερων καταλυτών και διεργασιών.^[3]

Στην υποκλιμάκωση μεγέθους το κύριο ζήτημα είναι το πώς θα μειωθεί το μέγεθος των μονάδων χωρίς να μειώνεται η ακρίβεια και η ποιότητα των δεδομένων της διεργασίας στις μικρής κλίμακας μονάδες. Όσον αφορά έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης που λειτουργεί υπό σταθερές συνθήκες, οι σημαντικότεροι παράγοντες κλιμάκωσης είναι οι διαστάσεις της κλίνης και αυτές των καταλυτικών σωματιδίων.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι υποκλιμάκωσης ενός βιομηχανικού αντιδραστήρα. Στην περίπτωση που το μήκος και η διάμετρος μειωθούν με τρόπο τέτοιο ώστε να πληρείται γεωμετρική ομοιότητα μεταξύ εργαστηριακού και βιομηχανικού αντιδραστήρα, τότε προκύπτουν εργαστηριακοί αντιδραστήρες μεγάλης διατομής και μικρού μήκους, με αποτέλεσμα να προκύπτουν αρκετά μικρές διεπιφανειακές ταχύτητες. Κατά συνέπεια, τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά εργαστηριακών και βιομηχανικών αντιδραστήρων διαφέρουν κατά πολύ μεταξύ τους, ενώ επιπροσθέτως οι αποκλίσεις από την ιδανική εμβολική ροή γίνονται μεγαλύτερες.

Εάν από την άλλη δεν ισχύσει η γεωμετρική ομοιότητα κατά την υποκλιμάκωση, τότη αυτή μπορεί να επιτευχθεί με τους δύο παρακάτω τρόπους:

1) Την διατήρηση της ίδιας γραμμικής ταχύτητας των ρευστών. Λαμβάνοντας υπόψη τη σημαντική μείωση του μήκους ως προς τη διάμετρο, η ταχύτητα χώρου είναι αυξημένη, συνεπώς ο χρόνος παραμονής του ρευστού εντός του αντιδραστήρα είναι μειωμένος. Στην περίπτωση που το μήκος του αντιδραστήρα είναι μειωμένος. Στην περίπτωση που το μήκος του αντιδραστήρα είναι πολύ μικρό, τότε θεωρείται ότι αυτός έχει διαφορική λειτουργία. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι πως τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά εργαστηριακού και βιομηχανικού αντιδραστήρα παραμένουν ίδια. Το μειονέκτημα είναι ότι, επειδή ακριβώς ο χρόνος παραμονής του ρευστού εντός του αντιδραστήρα είναι μειωμένος, η επιτυγχανόμενη μετατροπή είναι αρκετά

μικρότερη από την αντίστοιχη του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Ως εκ τούτου, προκειμένου να γίνει πρόβλεψη της απόδοσης του βιομηχανικού αντιδραστήρα απαιτείται μια σειρά πειραμάτων με τροφοδοσίες που αντιπροσωπεύουν διάφορους βαθμούς μετατροπής της πραγματικής τροφοδοσίας.

2) Την διατήρηση της ίδιας ταχύτητας χώρου του αντιδραστήρα. Ωστόσο, λόγω της σημαντικής μείωσης της διαμέτρου, δεν διατηρούνται ίδιες οι γραμμικές ταχύτητες της υγρής φάσης. Εν προκειμένω, ο αντιδραστήρας θεωρείται ότι έχει ολοκληρωτική λειτουργία. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι εξαιτίας του μικρού λόγου διαμέτρου αντιδραστήρα προς μέγεθος σωματιδίων και των μικρών ταχυτήτων υγρής και αέριας φάσης (οι οποίες είναι αποτέλεσμα της μικρότερης διαμέτρου σε συνδυασμό με την απαίτηση για ίδιο χρόνο παραμονής με αυτόν του βιομηχανικού αντιδραστήρα), δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας και οι αποκλίσεις από την ιδανική εμβολική ροή. Είναι δηλαδή πιθανή η αλλοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων και η εξαγωγή εσφαλμένων κινητικών εκφράσεων.

Στους βιομηχανικούς αντιδραστήρες, η επίδραση των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας, θερμότητας, καθώς και αξονικής διασποράς μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, δεδομένων των υψηλών γραμμικών ταχυτήτων της υγρής και αέριας φάσης. Συμπερασματικά, κύριο μέλημα κατά την διεξαγωγή πειραμάτων σε έναν εργαστηριακό αντιδραστήρα είναι ο περιορισμός όλων αυτών των φαινομένων, τα οποία δρουν ανασταλτικά στην αποδοτικότητα του αντιδραστήρα. Εάν αυτό δεν είναι δυνατό, τότε θα πρέπει τα φαινόμενα αυτά να ληφθούν υπόψη κατά την κατάστρωση των ισοζυγίων και κατ' επέκταση τον προσδιορισμό των κινητικών εκφράσεων.

Είναι πολλά τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από την σταδιακή μείωση του μεγέθους των εργαστηριακών αντιδραστήρων: μειωμένο πάγιο κόστος (εξοπλισμού, κατασκευής και εγκατάστασης), μειωμένο λειτουργικό κόστος εφόσον απαιτούνται μικρότερες παροχές υγρής ή αέριας τροφοδοσίας, ενώ επιπλέον απαιτείται και μικρότερη μάζα καταλύτη για τον σχηματισμό της καταλυτικής κλίνης. Ακολούθως, μικρότερο μέγεθος συνεπάγεται ευκολότερη αυτοματοποίηση, άρα μεγαλύτερη ασφάλεια και επιτάχυνση της φάσης συλλογής πληροφοριών που αφορά στο σχεδιασμό. Η τάση για συνεχή μείωση μεγέθους έχει οδηγήσει σε αντιδραστήρες μίνι-κλίμακας με συνολικό όγκο καταλυτικής κλίνης 5-50 ml.^[4]

Α.1.2.3 Εργαστηριακοί σπειροειδείς αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων

Ο σπειροειδής αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων, ο οποίος απεικονίζεται στο Σχήμα 2, είναι μια δομημένη κλίνη με εσωτερική διάμετρο λίγο μεγαλύτερη (έως διπλάσια) από τη διάμετρο των χρησιμοποιούμενων καταλυτικών σωματιδίων. Τα στερεά καταλυτικά σωματίδια εισάγονται διαδοχικά ένα-ένα σε σειρά στον αντιδραστήρα σχηματίζοντας την κλίνη σωματιδίων σε σειρά. Η δομή του δίνει τη δυνατότητα χρήσης καταλυτικών σωματιδίων στην εμπορική τους διάσταση.



Σχήμα 2: Γεωμετρικές διευθετήσεις εργαστηριακών αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων.

Δεδομένου ότι ο αντιδραστήρας έχει αρκετά μεγάλο μήκος, με την εισαγωγή αρκετής μάζας καταλυτικών σωματιδίων, για εξοικονόμηση χώρου μπορεί αυτός να τυλιχτεί γύρω από έναν κύλινδρο λαμβάνοντας σπειροειδή μορφή. Ο αντιδραστήρας αυτός ενδείκνυται τόσο για διφασικές όσο και τριφασικές ροές με χρήση στερεού καταλύτη σφαιρικής, κυλινδρικής, τρίλοβης ή τετράλοβης μορφής. Τα κύρια πλεονεκτήματα των σειριακών αντιδραστήρων σπειροειδούς μορφής είναι τα εξής:

- Οι επιφανειακές ταχύτητες της υγρής και της αέριας φάσης είναι πολύ υψηλότερες για ίδιες ογκομετρικές παροχές με αυτές άλλων μικροαντιδραστήρων ή και μεγαλύτερων, λόγω της μικρής εσωτερικής διαμέτρου του αντιδραστήρα.
- Τόσο η υγρή όσο και η αέρια φάση εξαναγκάζονται να διέρχονται από το σύνολο της μάζας/επιφάνειας όλων των καταλυτικών σωματιδίων, με αποτέλεσμα να αποφεύγονται φαινόμενα κανάλωσης και μερικής διαβροχής σε οποιεσδήποτε τιμές ταχυτήτων, τα οποία αποτελούν συνήθη προβλήματα κατά τη χρήση συμβατικών αντιδραστήρων.
- Η συνολική καταλυτική μάζα μπορεί να είναι αρκετά μικρή (λιγότερη από 0.5 g), επομένως απαιτείται αντίστοιχα και μικρή παροχή τροφοδοσίας υδρογόνου, με αποτέλεσμα η διεργασία να καθίσταται ιδιαίτερα οικονομική.
- Η κατασκευή του αντιδραστήρα και η φόρτωση της καταλυτικής κλίνης είναι εύκολα αναπαραγωγίσιμες.
- Η πτώση πίεσης κατά μήκος του αντιδραστήρα είναι αμελητέα.
- Επιτυγχάνεται εύκολα η ισοθερμοκρασιακή λειτουργία του αντιδραστήρα. Λόγω ακριβώς της μεγάλης εξοικονόμησης χώρου που επιτυγχάνεται με την σπειροειδή διαμόρφωση είναι εφικτή η χρήση μικρών τυπικών φούρνων, ώστε τελικά να επιτρέπεται και η λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπροσθέτως, τα θερμοστοιχεία που χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση και τον έλεγχο της θερμοκρασίας, μπορούν εύκολα να προσαρμοστούν ανάμεσα στις σπείρες του αντιδραστήρα.

- Αποφεύγεται η ανάπτυξη θερμών σημείων (hotspots) και ακτινικής κατανομής της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, λόγω του υψηλού λόγου της εξωτερικής επιφάνειας του καταλύτη προς τη μάζα του καταλύτη.
- Η σταθερότητα της λειτουργίας του σπειροειδούς αντιδραστήρα είναι μεγαλύτερη από αυτή των κοινών αντιδραστήρων μικροκλίμακας κυρίως σε πολύ χαμηλές ταχύτητες της υγρής και αέριας φάσης.

Ο σπειροειδής αντιδραστήρας μπορεί να φορτωθεί και με λεπτόκκοκα σωματίδια - χάνοντας ωστόσο την σειριακή μορφή των καταλυτικών σωματιδίων - για την μελέτη εγγενών καταλυτικών ρυθμών.^{[3],[4]}

Α.2 Καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι καταλύτες υδρογονοκατεργασίας περιλαμβάνουν οξείδια κοβαλτίου και μολυβδαινίου σε αλούμινα, οξείδιο νικελίου, θειομολυβδαινικό νικέλιο, θειούχο βολφράμιο, θειούχο νικέλιο και οξείδιο του βαναδίου. Οι καταλύτες οξειδίων κοβαλτίου και μολυβδαινίου σε φορέα αλούμινα είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι καταλύτες, επειδή έχουν αποδεδειγμένα υψηλή εκλεκτικότητα, αναγεννούνται εύκολα, και είναι ανθεκτικοί σε δηλητηρίαση. Το κοβάλτιο και το νικέλιο έχουν ρόλο προωθητή. Η μορφή των καταλυτών αυτών μπορεί να είναι κυλινδρική, τρίλοβη, τετράλοβη κ.α, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.^[1]



Σχήμα 3: Τυπικά γεωμετρικά σχήματα καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας.

Πριν χρησιμοποιηθούν οι καταλύτες και όταν απαιτείται η ενεργή θειωμένη τους μορφή, τα οξείδια των μετάλλων πρέπει να μετατραπούν στα αντίστοιχα ενεργά μεταλλικά σουλφίδια. Για την διαδικασία αυτή, γνωστή και ως θείωση του καταλύτη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τρείς διαφορετικές διαδικασίες. Κατά την πρώτη, ένα κλάσμα πετρελαίου τροφοδοτείται σε συνθήκες αντίδρασης, έτσι ώστε με το περιεχόμενο θείο να θειωθεί ο καταλύτης. Κατά τη δεύτερη διαδικασία, τροφοδοτείται στη μονάδα μίγμα υδρογόνου/υδροθείου σε αέρια φάση. Κατά την τρίτη μέθοδο, ο καταλύτης τροφοδοτείται με ένα πετρελαϊκό κλάσμα στο οποίο έχει προστεθεί ένα μέσο θείωσης όπως διθειάνθρακας, θειούχο διμεθύλιο, διμέθυλο δισουλφίδιο, βουρανοθιόλη, μερκαπτάνες αιθυλεστέρα, διμεθυλεστέρες σουλφοξειδίου και άλλα, με ταυτόχρονη βαθμιαία αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, κατά την διεργασία θείωσης ενός καταλύτη λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:

$$MoO_3 + 2H_2S + H_2 \rightarrow MoS_2 + 3H_2O$$

$$9CoO + 8H_2S + H_2 \rightarrow Co_9S_8 + 9H_2O$$

$$3NiO + 2H_2S + H_2 \rightarrow Ni_3S_2 + 3H_2O$$

Η συνολική περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε θείο πρέπει να είναι μικρότερη από 2% κ.β., ώστε να είναι δυνατός ο έλεγχος της θερμοκρασιακής αύξησης εξαιτίας της έντονα εξώθερμης αντίδρασης θείωσης. Επιπροσθέτως, είναι σημαντικό το θερμοπρόγραμμα που ακολουθείται κατά την διαδικασία της θείωσης, διότι από αυτό εξαρτάται το κατά πόσο θα σχηματιστούν οι επιθυμητές ενεργές φάσεις και θα μειωθεί η πιθανότητα σχηματισμού κωκ.

Στην περίπτωση που απαιτείται η ενεργή αναγμένη μορφή των καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας, τότε γίνεται αναγωγή των καταλυτών με παροχή υδρογόνου και αζώτου και απουσία υγρής τροφοδοσίας. Κατά τη διαδικασία της αναγωγής λαμβάνει χώρα (κατά κύριο λόγο) η παρακάτω αντίδραση:

$NiO + 3H_2 \rightarrow Ni + 3H_2O$

Οι σημαντικότερες ιδιότητες των καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας είναι η ειδική τους επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων τους. Η ειδική επιφάνεια είναι η συνολική επιφάνεια ανηγμένη στη μονάδα μάζας. Τυπική τιμή για αυτούς τους καταλύτες είναι 150-250 m²/g. Όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια ενός καταλύτη, τόσο περισσότερα μέταλλα μπορούν να εναποτεθούν πάνω σε αυτόν, ενώ η εναπόθεση είναι και πιο ομοιόμορφη, στοιχεία που αυξάνουν την ενεργότητά του. Οι πόροι του καταλύτη έχουν συνήθως όγκο ανά μάζας καταλύτη ίσο με 0.4-1 ml/g. Όσο μεγαλύτεροι είναι οι πόροι τόσο ευκολότερα μπορούν να προσεγγιστούν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη από τα διάφορα αντιδρώντα, όμως τότε μειώνεται η αντοχή της δομής του καταλύτη στις διάφορες καταπονήσεις.^{[3],[4]}

Η δυνατότητα ρύθμισης του μεγέθους των πόρων σχετικά κοντά στην επιθυμητή διάμετρο έχει μεγάλη επίδραση στην δραστικότητα του καταλύτη τόσο κατά την εκκίνηση χρήσης του όσο και κατά την γήρανση του καταλύτη. Οι αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας των gasoil (200°C -565°C) απαιτούν γενικά μικρές διαμέτρους πόρων για να ξεπεράσουν τα προβλήματα διάχυσης που παρατηρούνται. Πόροι με διάμετρο μεγαλύτερη της απαιτούμενης δε βοηθούν στο να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα διάχυσης, ενώ επιπλέον καθώς αυξάνει η διάμετρος μειώνεται η ειδική επιφάνεια (για σταθερό όγκο πόρων). Η δραστικότητα μειώνεται με την ειδική επιφάνεια και η απώλεια όγκου συμβαίνει πρώτα για τους πόρους μικρότερης διαμέτρου. Η βέλτιστη ενεργότητα του καταλύτη διατηρείται όταν ο όγκος των πόρων είναι συγκεντρωμένος σε πολύ στενό εύρος διαμέτρου πόρων. Οι καταλύτες κοβαλτίου-μολυβδαινίου είναι εκλεκτικοί στην απομάκρυνση θείου και οι καταλύτες νικελίου-μολυβδαινίου στην απομάκρυνση αζώτου, παρόλο που και οι δύο καταλύτες απομακρύνουν και το θείο και το άζωτο. Οι καταλύτες νικελίου-μολυβδαινίου έχουν μεγαλύτερη δραστικότητα υδρογόνωσης από τους καταλύτες κοβαλτίου-μολυβδαινίου, άρα για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας επιτυγχάνουν σε μεγαλύτερο βαθμό κορεσμό αρωματικών δακτυλίων. Με άλλα λόγια, αν ο κύριος στόχος είναι η μείωση του θείου, τότε ένας καταλύτης κοβαλτίου-μολυβδαινίου θα μειώσει το θείο στο επιθυμητό επίπεδο σε ηπιότερες συνθήκες και με χαμηλότερη κατανάλωση υδρογόνου από έναν καταλύτη νικελίου-μολυβδαινίου.

Η κατανάλωση καταλύτη κυμαίνεται από 0.003-0.020 kg/m³ (0.001-0.007 lb/bbl) τροφοδοσίας, ανάλογα με την δριμύτητα των συνθηκών λειτουργίας του αντιδραστήρα, την πυκνότητα της τροφοδοσίας, καθώς και την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε μέταλλα.^[1]

Α.3 Ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις

Α.3.1 Στάδια ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων

Η συνολική διεργασία των ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων είναι δυνατό να διαιρεθεί σε μια αλληλουχία διαδοχικών σταδίων, τα οποία είναι τα εξής:

1. Μεταφορά μάζας (διάχυση) του αντιδρώντος/ων από την κύρια μάζα του ρευστού στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου.

2. Διάχυση του αντιδρώντος/ων από την είσοδο του πόρου προς την αμέσως πλησιέστερη εσωτερική επιφάνεια του καταλύτη, μέσω των πόρων του καταλυτικού σωματιδίου.

3. Προσρόφηση του αντιδρώντος/ων πάνω στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου.

4. Διεξαγωγή της χημικής αντίδρασης πάνω στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου.

5. Εκρόφηση του προϊόντος/ων από την επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου.

6. Εσωτερική διάχυση του προϊόντος/ων από το εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου προς την έξοδο του πόρου στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη.

7. Μεταφορά μάζας (διάχυση) του προϊόντος/ων από την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου προς την κύρια μάζα του ρευστού.

Ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται από το ρυθμό του βραδύτερου σταδίου του παραπάνω μηχανισμού. Όταν τα στάδια (1,2,6,7) του εν λόγω μηχανισμού είναι πολύ γρήγορα συγκρινόμενα με τα στάδια της αντίδρασης (3,4,5),

οι συγκεντρώσεις των εμπλεκόμενων χημικών ειδών στην αντίδραση, στην ευρύτερη περιοχή των ενεργών κέντρων είναι περίπου ίσες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στην κύρια μάζα του ρευστού. Στην περίπτωση αυτή, τα στάδια της μεταφοράς μάζας (διάχυσης) δεν επηρεάζουν τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Σε αντίθετη περίπτωση, αν τα στάδια της αντίδρασης είναι πολύ γρήγορα σε σχέση με τα στάδια της διάχυσης, τότε αυτή επηρεάζει σημαντικά τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης αυτίδρασης και παρατηρείται μια φθίνουσα κατανομή των συγκεντρώσεων των εμπλεκόμενων στην αντίδραση χημικών ειδών, από την κύρια μάζα του ρευστού έως το κέντρο του καταλυτικού σωματιδίου.^[6]

<u>Α.3.1.1 Διάχυση από την κύρια μάζα του ρευστού προς την εξωτερική καταλυτική</u>

<u>επιφάνεια</u>

Έστω το αντιδρών Α και ότι η μεταφορά του χημικού αυτού είδους από την κύρια μάζα του ρευστού προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου είναι το βραδύ στάδιο του συνολικού μηχανισμού της αντίδρασης. Η αντίσταση στη διάχυση από την κύρια μάζα του ρευστού προς την επιφάνεια εντοπίζεται στο οριακό στρώμα που περιβάλλει το καταλυτικό σωματίδιο. Στο στάδιο αυτό, το αντιδρών Α, με συγκέντρωση στην κύρια μάζα του ρευστού ίση με *C*_{Ab}, πρέπει να μετακινηθεί μέσω του οριακού στρώματος πάχους δ προς την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, όπου η συγκέντρωση ισούται με *C*_{As}. Ο ρυθμός μεταφορά μάζας του Α, που καθορίζει όπως προαναφέρθηκε και το συνολικό ρυθμό της χημικής αντίδρασης, θα ισούται με:

Ρυθμός Μεταφοράς Μάζας του A = $\mathbf{k}_{C}\cdot(\mathbf{C}_{Ab}-\mathbf{C}_{As})$

όπου ο συντελεστής μεταφοράς μάζας *k*_c, είναι συνάρτηση των υδροδυναμικών συνθηκών που επικρατούν στον αντιδραστήρα, δηλαδή της ταχύτητας του ρευστού και της διαμέτρου του καταλυτικού σωματιδίου. Αποδεικνύεται ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι αντιστρόφως ανάλογος του πάχους της οριακής στιβάδας δ, και ευθέως ανάλογος του συντελεστή διάχυσης (ή διαχυτότητας) *D*_A.

Για μικρές ταχύτητες ροής του ρευστού πάνω από το καταλυτικό σωματίδιο, το οριακό στρώμα, μέσα από το οποίο τα αντιδρώντα πρέπει να διαχυθούν, έχει μεγάλο πάχος. Συνεπώς, το χρονικό διάστημα μετακίνησης του Α προς την καταλυτική επιφάνεια είναι μεγάλο και έτσι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας *k*_c είναι μικρός. Αυτό λοιπόν σημαίνει ότι η μεταφορά μάζας μέσω του οριακού στρώματος επιβραδύνεται και περιορίζει το συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Καθώς η ταχύτητα αυξάνεται, το πάχος του οριακού στρώματος μειώνεται, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η μεταφορά μάζας. Σε πολύ μεγάλες ταχύτητες του ρευστού, το οριακό στρώμα καθίσταται τόσο μικρό, ώστε πλέον δεν εμφανίζει καμία αντίσταση στη διάχυση. Ως εκ τούτου, η εξωτερική μεταφορά μάζας δεν περιορίζεται επίσης, καθώς το μέγεθος του σωματιδίου ελαττώνεται.

Με την αύξηση της ταχύτητας του ρευστού και τη μείωση της διαμέτρου του καταλυτικού σωματιδίου, ο συντελεστής μεταφοράς μάζας αυξάνεται έως ότου φτάσει σε ένα πλατώ. Από το σημείο αυτό και μετά ισχύει ότι *C*_{Ab}~*C*_{As}, επομένως ένα από τα άλλα στάδια του συνολικού μηχανισμού είναι το βραδύτερο και έτσι καθορίζει τον συνολικό ρυθμό.^[6]

Α.3.1.2 Εσωτερική διάχυση των αντιδρώντων

Έστω πως η ταχύτητα του ρευστού είναι τέτοια ώστε η εξωτερική μεταφορά μάζας δεν αποτελεί πλέον το περιοριστικό στάδιο του ρυθμού και ότι η εσωτερική διάχυση είναι εκείνη που αποτελεί το βραδύτερο στάδιο του συνολικού μηχανισμού της αντίδρασης. Το αντιδρών χημικό είδος Α διαχέεται από την εξωτερική επιφάνεια, όπου η συγκέντρωσή του ισούται με *C*_{As}, προς το εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου, όπου η συγκέντρωσή του είναι ίση με *C*_A. Καθώς το Α διαχέεται προς το εσωτερικό του σωματιδίου, αντιδρά με τη βοήθεια του καταλύτη που βρίσκεται εναποτεθιμένος στα πλευρικά τοιχώματα των πόρων.

Στα μεγάλα σωματίδια απαιτείται περισσότερος χρόνος έως ότου το αντιδρών Α διαχυθεί στο εσωτερικό του σωματιδίου, συγκριτικά με το χρόνο που απαιτείται προκειμένου να ξεκινήσει η αντίδραση στην εσωτερική επιφάνεια του πόρου. Υπό αυτές τις συνθήκες, το αντιδρών καταναλώνεται μόνο κοντά στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου, ενώ ο καταλύτης κοντά στο κέντρο του σωματιδίου παραμένει ουσιαστικά αδρανοποιημένος. Αντιθέτως, για σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους απαιτείται μικρός χρόνος για την εσωτερική διάχυση των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα να παύει αυτή να είναι το ελέγχον στάδιο του συνολικού ρυθμού της αντίδρασης. Στην περίπτωση αυτή λοιπόν, η προσρόφηση, η επιφανειακή αντίδραση και η εκρόφηση αποτελούν τα στάδια που ελέγχουν το ρυθμό με τον οποίο διεξάγεται η αντίδραση. Σημειώνεται στο σημείο αυτό πως τα στάδια (2-6) του μηχανισμού που περιγράφηκε παραπάνω, δεν επηρεάζονται από τις συνθήκες ροής εξωτερικά του σωματιδίου.

Συμπερασματικά, όταν τα εσωτερικά φαινόμενα διάχυσης είναι έντονα, παρατηρείται μια φθίνουσα κατανομή της συγκέντρωσης του Α στο εσωτερικό του σωματιδίου, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του στο εσωτερικό του σωματιδίου να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στην εξωτερική επιφάνειά του. Ανάλογη μείωση προφανώς υφίσταται και ο ρυθμός της αντίδρασης. Ορίζεται λοιπόν στο σημείο αυτό ο (εσωτερικός) παράγοντας αποτελεσματικότητας του καταλυτικού σωματιδίου:

$\eta = \frac{πραγματικός μέσος ρυθμός αντίδρασης μέσα στον πόρο}{ρυθμός αντίδρασης αντίδρασης ανεπηρέαστος από την αντίσταση στη διάχυση}$

Με άλλα λόγια, ο (εσωτερικός) παράγοντας αποτελεσματικότητας συγκρίνει τον πραγματικό μέσο ρυθμό της αντίδρασης, όπως αυτός προκύπτει από την κατανομή συγκέντρωσης λόγω αντίστασης στη διάχυση, με το ρυθμό που θα επικρατούσε αν

η συγκέντρωση του Α παρέμενε αμετάβλητη από την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου έως και το κέντρο του.^[6]

Ένα ακόμη μέγεθος που έχει εδραιωθεί στη μελέτη αντιδράσεων καταλυόμενων από στερεούς καταλύτες, το οποίο χρησιμοποιείται ως μέτρο για την εκτίμηση της ισχύος των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας είναι το μέτρο Thiele. Από την επίλυση της διαφορικής εξίσωσης που προκύπτει από την κατάστρωση του ισοζυγίου μάζας σε ένα στοιχειώδες τμήμα του καταλυτικού σωματιδίου και σε μόνιμη κατάσταση, εξάγεται η εξίσωση υπολογισμού του μέτρου Thiele, τόσο για πρώτης τάξης αντίδραση όσο και για ν-οστής τάξης αντίδραση. Οι εξισώσεις αυτές έχουν κατ' αντιστοιχία ως εξής:

$$M_T = L \cdot \sqrt{\frac{k_{int}^{\prime\prime\prime}}{D_A}}$$

και

$$\mathbf{M}_{\mathrm{T}} = \mathbf{L} \cdot \sqrt{\frac{(\mathrm{ord} + 1) \cdot \mathbf{k}_{\mathrm{int}}^{\prime \prime \prime} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{As}}^{(\mathrm{ord} - 1)}}{2 \cdot \mathbf{D}_{\mathrm{A}}}}$$

όπου,

*D*_A: φαινόμενος συντελεστής διάχυσης του αντιδρώντος Α στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου.

L: χαρακτηριστικό μήκος του καταλυτικού σωματιδίου.

ord: εγγενής τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών Α.

 $k_{int}^{\prime\prime\prime}$: εγγενής ειδικός ρυθμός κατανάλωσης του Α εκφρασμένος ανά μονάδα όγκου καταλύτη.

C_{As}: η συγκέντρωση του Α που επικρατεί στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου.

Όσον αφορά το χαρακτηριστικό μήκος *L* του καταλυτικού σωματιδίου, αυτό ισούται με το λόγο του όγκου του προς την εξωτερική του επιφάνεια (αυτή που είναι διαθέσιμη για την είσοδο του αντιδρώντος/ων).

Στη συνέχεια πρόκειται να αναπτυχθεί το ισοζύγιο μάζας του αντιδρώντος Α σε μόνιμες συνθήκες, καθώς αυτό εισέρχεται, απομακρύνεται και αντιδρά στα τοιχώματα ενός σφαιρικού καταλυτικού σωματιδίου, σε ένα τμήμα ακτίνας Δr (από r έως r+Δr). Η τιμή r=0 αντιστοιχεί στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου. Η επιφάνεια που εμφανίζεται στην εξίσωση του ισοζυγίου, αντιστοιχεί στη συνολική επιφάνεια (κενός όγκος και στερεό) στην κατεύθυνση της μοριακής ροής. Με βάση το νόμο του Fick για τη μεταφορά μάζας με διάχυση προκύπτουν τα παρακάτω:

Ρυθμός εισόδου του Α στο
$$\mathbf{r} = \left[-4 \cdot \mathbf{\pi} \cdot \mathbf{r}^2 \cdot \mathbf{D}_A \cdot \frac{d\mathbf{C}_A}{d\mathbf{r}}\right]_{\mathbf{r}}$$

Ρυθμός εξόδου του Α από το $\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r} = \left[-4 \cdot \mathbf{\pi} \cdot \mathbf{r}^2 \cdot \mathbf{D}_A \cdot \frac{d\mathbf{C}_A}{d\mathbf{r}}\right]_{\mathbf{r}+\Delta \mathbf{r}}$

Επιπλέον, η κατανάλωση του Α λόγω χημικής αντίδρασης στο συγκεκριμένο τμήμα του καταλυτικού σωματιδίου προκύπτει ως ακολούθως:

$$(-r_A)' \cdot \rho_{cat} \cdot \Delta V_{cat} = \mathbf{k'}_{int} \cdot \mathbf{C}_A^{\ ord} \cdot \rho_{cat} \cdot \Delta V_{cat} = \mathbf{k'}_{int} \cdot \mathbf{C}_{Am}^{\ ord} \cdot \rho_{cat} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta r$$

όπου,

 $(-r_A)'$: ρυθμός κατανάλωσης του Α εκφρασμένος ανά μονάδα μάζας καταλύτη.

 k'_{int} : εγγενής ειδικός ρυθμός κατανάλωσης του Α εκφρασμένος ανά μονάδα μάζας καταλύτη.

C_{Am}: μέση συγκέντρωση του τμήματος r έως Δr εκφρασμένη ανά g_{ρευστού}.

 ρ_{cat} : πυκνότητα του καταλυτικού σωματιδίου.

 ΔV_{cat} : όγκος καταλυτικού σωματιδίου που περικλείεται στο τμήμα r έως Δr .

Το ισοζύγιο μάζας λοιπόν του Α σε μόνιμες συνθήκες, στο καθορισμένο τμήμα του καταλυτικού σωματιδίου διατυπώνεται ως εξής:

$$\left[-4\cdot\pi\cdot r^{2}\cdot\rho\cdot D_{A}\cdot\frac{dC_{A}}{dr}\right]_{r+\Delta r} - \left[-4\cdot\pi\cdot r^{2}\cdot\rho\cdot D_{A}\cdot\frac{dC_{A}}{dr}\right]_{r} = k'_{int}\cdot C_{Am}^{ord}\cdot\rho_{cat}\cdot 4\cdot\pi\cdot r^{2}\cdot\Delta r$$

όπου, με ρ συμβολίζεται η πυκνότητα του ρευστού που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα. Η πυκνότητα του ρευστού υπεισέρχεται στην παραπάνω εξίσωση του ισοζυγίου μάζας, προκειμένου να υπάρχει συνέπεια στις μονάδες μέτρησης, δεδομένου ότι η συγκέντρωση του Α μετράται σε $\frac{g_A}{g_{\rho ευστού}}$, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής.^[7]

Α.3.2 Αποδραστικοποίηση Καταλυτών

Η επίδραση των καταλυτών στην προώθηση των χημικών αντιδράσεων δεν παραμένει αμετάβλητη με το χρόνο, παρά το γεγονός ότι θεωρητικά ένας καταλύτης δεν αλλοιώνεται από την χημική αντίδραση την οποία επιταχύνει. Στην πραγματικότητα, η δραστικότητα ενός καταλύτη ελαττώνεται με τη χρήση του. Η αποδραστικοποίηση των καταλυτών επιβάλλει την περιοδική και έγκαιρη αναγέννηση ή αντικατάστασή τους, προκειμένου οι μετατροπές να κυμαίνονται πάντα στα επιθυμητά επίπεδα.

Αν η αποδραστικοποίηση είναι γρήγορη και προκαλείται από εναπόθεση ή φυσικό εγκλωβισμό της επιφάνειας, η διαδικασία αυτή καλείται απόφραξη (fouling) του καταλύτη. Η απομάκρυνση του στερεού που προκαλεί την απόφραξη καλείται αναγέννηση του καταλύτη (catalyst regeneration). Η εναπόθεση άνθρακα (κοκ) σε διεργασίες υδρογονοεπεξεργασίας ή πυρόλυσης αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα απόφραξης. Στη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης FCC (Fluid Catalytic Cracker) – μία από τις μεγαλύτερες μονάδες επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πετρελαίου – τα σωματίδια του καταλύτη αιωρούνται σε μορφή ρευστοστερεάς κλίνης, γεγονός που επιτρέπει την διαρκή αναγέννηση του καταλύτη (στον αναγεννητή), ενώ ο αντιδραστήρας βρίσκεται σε λειτουργία. Κατ' αυτόν τον τρόπο γίνεται αφενός εξοικονόμηση του χρόνου αναγέννησης, αφετέρου του κόστους αγοράς νέου καταλύτη, καθότι η ανάγκη για αντικατάστασή του καθίσταται λιγότερο συχνή.

Στην περίπτωση που η επιφάνεια του καταλύτη τροποποιείται αργά με χημειορρόφηση διαφόρων προσμίξεων-ακαθαρσιών στις δραστικές θέσεις - οι οποίες δεν απομακρύνονται εύκολα από τη στιγμή που πρόκειται για χημικά ροφημένες ουσίες – τότε η διαδικασία αυτή καλείται δηλητηρίαση του καταλύτη (catalyst poisoning). Η αποκατάσταση της δραστικότητας, όπου αυτή είναι δυνατή, καλείται ενεργοποίηση (catalyst activation). Εάν η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή, τότε ο καταλύτης είναι δυνατό να ενεργοποιηθεί με κατάλληλη αλλαγή των συνθηκών λειτουργίας. Εάν η προσρόφηση δεν είναι αντιστρεπτή, τότε η δηλητηρίαση είναι μόνιμη και τότε απαιτείται χημική επανεπεξεργασία του καταλύτη ή πλήρης αντικατάσταση αυτού.

Η παρατηρούμενη απενεργοποίηση ενός πορώδους καταλύτη εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: τις πραγματικές αντιδράσεις που προκαλούν την απενεργοποίηση, την ύπαρξη ή όχι διάχυσης στους πόρους, καθώς και τον τρόπο με τον οποίο οι ουσίες που δηλητηριάζουν τον καταλύτη, επιδρούν στην επιφάνειά του.

Διακρίνονται τέσσερις επιμέρους τρόποι χημικής υποβάθμισης του καταλύτη. Στον πρώτο από αυτούς, κάποιο από τα αντιδρώντα ενδέχεται να παράγει ένα παράπλευρο προϊόν, το οποίο με τη σειρά του εναποτίθεται στην καταλυτική επιφάνεια και την δηλητηριάζει. Η διαδικασία αυτή καλείται παράλληλη απενεργοποίηση. Στον δεύτερο, κάποιο από τα προϊόντα της αντίδρασης ενδέχεται να αποσυντίθεται ή να αντιδρά περαιτέρω, παράγοντας ένα συστατικό που εναποτίθεται και απενεργοποιεί την επιφάνεια του καταλύτη. Η διαδικασία αυτή καλείται απενεργοποίηση σε σειρά. Ο τρίτος τρόπος αφορά στην εναπόθεση στην καταλυτική επιφάνεια κάποιας ανεπιθύμητης πρόσμιξης της τροφοδοσίας, η οποία και απενεργοποίηση. Η τέταρτη πιθανή πορεία υποβάθμισης του καταλύτη καταλυτικής επιφάνειας (catalyst sintering), που προκαλείται από την έκθεση του καταλύτη σε ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας. Αυτό το είδος υποβάθμισης εξαρτάται από το χρόνο που ο καταλύτης παραμένει σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η πορεία υποβάθμισης ενός πορώδους καταλύτη είναι δυνατό να επηρεάζεται σημαντικά από τη διάχυση στους πόρους του. Ας υποτεθεί παραδείγματος χάριν η περίπτωση υποβάθμισης με το μηχανισμό της παράλληλης απενεργοποίησης. Στην περίπτωση που υπάρχει μεγάλη αντίσταση στη μεταφορά μάζας, τότε το αντιδρών που είναι υπεύθυνο για την απενεργοποίηση, θα παραμένει εντοπισμένο σε μια περιοχή κοντά στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου. Αντίθετα, εάν η αντίσταση στην διάχυση είναι αμελητέα, τότε το αντιδρών αυτό θα κατανέμεται ομοιόμορφα κατά μήκος του εσωτερικού του καταλυτικού σωματιδίου. Ως εκ τούτου, το παραγόμενο από το αντιδρών δηλητήριο θα κατανέμεται και εναποτίθεται αναλόγως. Στην ακραία περίπτωση όπου υπάρχει ισχυρή αντίσταση στη διάχυση του αντιδρώντος, τότε θα δηλητηριάζεται ένα λεπτό στρώμα του σωματιδίου κοντά στην εξωτερική του επιφάνεια. Το στρώμα αυτό φυσικά αυξάνεται με το χρόνο και κατευθύνεται προς το εσωτερικό του σωματιδίου. Αυτού του τύπου η απενεργοποίηση καλείται δηλητηρίαση κελύφους (shell model poisoning).^[7]

Α.4 Παραγωγή και αναβάθμιση του βιοελαίου

Α.4.1 Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι μια ελκυστική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, δεδομένου ότι αποτελεί μια αρκετά φθηνή πρώτη ύλη, η οποία βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία τόσο σε ανεπτυγμένα όσο και σε αναπτυσσόμενα κράτη. Με την διεργασία ταχείας πυρόλυσης μπορεί να μετατραπεί σε στερεά, υγρά και αέρια προϊόντα. Η απόδοση σε υγρό προϊόν, γνωστό και ως βιοέλαιο, μπορεί να προσεγγίσει και το 75% κ.β. Συνήθως, η ταχεία πυρόλυση της βιομάζας λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (400°C -650°C), ατμοσφαιρική πίεση και αδρανή ατμόσφαιρα. Με την χρήση καταλύτη στην διεργασία (καταλυτική πυρόλυση βιομάζας), δύναται να βελτιωθεί η ποιότητα του παραγόμενου βιοελαίου, να ευνοηθεί η παραγωγή των επιθυμητών συστατικών και να περιοριστεί η παραγωγή των ανεπιθύμητων.

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελείται από τρία κύρια δομικά συστατικά: την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και την λιγνίνη. Πρόκειται περί πολύπλοκων πολυμερικών δικτύων, τα οποία έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγόνο και διαφέρουν πολύ από τους υδρογονάνθρακες των ορυκτών ελαίων που χρησιμοποιούνται για παραγωγή συμβατικών καυσίμων.

Η κυτταρίνη αποτελείται από μακρές αλυσίδες σύνθετων πολυσακχαριτών, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, σχηματίζοντας έτσι δέσμες που με την σειρά τους διαπλέκονται σε πολύ ισχυρά πλέγματα. Οι ημικυτταρίνες

είναι πολυσακχαρίτες με άμορφη δομή, χαμηλό βαθμό πολυμερισμού (150-300) και υψηλή χημική δραστικότητα. Αποτελούνται τόσο από γραμμικά όσο και από διακλαδισμένα μέρη με στοιχειώδεις μονάδες δόμησης την γλυκόζη, τη μαννόζη και την ξυλόζη. Η παρουσία τους στη φύση είναι στενά συνδεδεμένη με την κυτταρίνη και την λιγνίνη. Η λιγνίνη αποτελείται από έντονα υποκατεστημένα και μονοπυρηνικά φαινολικά άμορφα πολυμερή, τα οποία με την σειρά τους απαρτίζονται από μονάδες φαινυλοπροπανίου συνδεδεμένες με δεσμούς C-C και C-O. Καθένα από τα τρία συστατικά παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά κατά την πυρόλυση της βιομάζας και αποδίδει διαφορετικά προϊόντα.^[8]



Σχήμα 4: Απεικόνιση της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης όπως αυτές απαντώνται σε ένα φυτικό κύτταρο.

<u>Α.4.2 Βιοέλαιο</u>

Το βιοέλαιο είναι το βασικό προϊόν αναερόβιας πυρόλυσης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, η οποία συνήθως έχει απόδοση σε βιοέλαιο ίση με 60-70% κατά βάρος. Η υπόλοιπη μετατροπή της βιομάζας αποδίδεται σε στερεά ανθρακούχα προϊόντα, καθώς και σε αέριο προϊόν, το οποίο μπορεί να αποτελέσει τροφοδοσία σε καυστήρες. Από την στιγμή που το βιοέλαιο αποτελείται από τα προϊόντα διάσπασης της λιγνίνης, της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, η σύστασή του επηρεάζεται καθοριστικά από την περιεκτικότητα της πρώτης ύλης - δηλαδή της βιομάζας - σε αυτά τα συστατικά. Συνεπώς, το βιοέλαιο καταλήγει να είναι ένα πολύπλοκο μίγμα εκατοντάδων ενώσεων με μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγονούχα συστατικά, δηλαδή: φαινόλες (υποκατεστημένες ή μη), σάκχαρα, φουράνια, αλδεύδες, κετόνες, αλκοόλες, εστέρες και καρβοξυλικά οξέα. Όλες αυτές οι ενώσεις προσδίδουν στο βιοέλαιο ανεπιθύμητες τιμές των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων, όπως:

• Υψηλό ιξώδες.

- Υψηλή οξύτητα και άρα διαβρωτικότητα.
- Χημική και θερμική αστάθεια. Λόγω ακριβώς των ποικίλων οξυγονούχων ενώσεων που περιέχονται στο βιοέλαιο, το ιξώδες του βιοελαίου έχει την τάση να αυξάνεται κατά την διάρκεια της αποθήκευσης ή θέρμανσής του. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά την γήρανση του βιοελαίου, μεταξύ των ιδιαίτερα ασταθών ολεφινικών μορίων και μορίων νερού, φαινολών, αλκοολών και πρωτεϊνικών μορίων προς σχηματισμό κωμιωδών ενώσεων (gums). Ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων αυτών επαναπολυμερισμού, το μοριακό βάρος και το ιξώδες του βιοελαίου αυξάνονται ακόμη περισσότερο.
- Χαμηλή θερμογόνος δύναμη και κατά συνέπεια χαμηλή απόδοση των μηχανών εσωτερικής καύσης, λόγω ακριβώς της υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγονούχα συστατικά.

Όλα τα παραπάνω οδηγούν σε χαμηλή αναμιξιμότητα του βιοελαίου με τα συμβατικά καύσιμα και καθιστούν πολύ δύσκολη τόσο την αποθήκευσή του όσο και την οποιαδήποτε θερμική επεξεργασία του. Συμπερασματικά, είναι επιτακτική η ανάγκη αναβάθμισης του βιοελαίου, προκειμένου να διασφαλιστεί η δυνατότητα συντήρησής του και αναμιξιμότητάς του με τα ορυκτά καύσιμα.^{[4],[8]}

Α.4.3 Τρόποι αναβάθμισης του βιοελαίου

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται δύο βασικοί τρόποι αναβάθμισης του βιοελαίου. Ο πρώτος αφορά στην πυρόλυση του βιοελαίου παρουσία ενός όξινου και υδρόφοβου ζεολιθικού καταλύτη σε ατμοσφαιρική πίεση και υψηλές θερμοκρασίες (300°C-600°C). Τυπικά, χρησιμοποιείται καταλύτης *ZSM-5*. Στην διεργασία αυτή το οξυγόνο του τροφοδοτούμενου βιοελαίου απομακρύνεται ως διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Η δεύτερη μέθοδος αφορά στην καταλυτική υδρογοναποξυγόνωση του βιοελαίου, συνήθως υπό υψηλή πίεση υδρογόνου και μέσες ή υψηλές θερμοκρασίες, αναλόγως του καταλύτη που χρησιμοποιείται στην διεργασία. Με την διεργασία αυτή επιτυγχάνεται κορεσμός των δεσμών C=C και των αρωματικών δακτυλίων και κατ' επέκταση απομάκρυνση του ετεροατόμου του οξυγόνου από τις οξυγονούχες ενώσεις. Ως εκ τούτου προκύπτουν αποξυγονωμένες ενώσεις με λιγότερο σχηματισμό κοκ και μηδενική έκλυση διοξειδίου του άνθρακα.

Γενικά, η ποιότητα του βιοελαίου μετά την αναβάθμιση με καταλυτική υδροξονοεπεξεργασία είναι καλύτερη απ' ότι με την πυρόλυση με ζεόλιθο, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1. Με την υδρογονοεπεξεργασία επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση οξυγόνου, γι' αυτό και το προϊόν της διεργασίας αυτής έχει υψηλότερη θερμογόνο δύναμη και υψηλότερο pH από το προϊόν της καταλυτικής πυρόλυσης. Σε συνδυασμό λοιπόν και με την ικανοποιητική απομάκρυνση νερού, η υδρογονοεπεξεργασία οδηγεί σε ένα προϊόν του οποίου οι ιδιότητες προσεγγίζουν αυτές του αργού πετρελαίου.^[4]

	Βιοέλαιο	Προϊόν Καταλυτικής Υδρογονοαποξυγόνωσης	Προϊόν Πυρόλυσης με Ζεόλιθο	Αργό Πετρέλαιο
Νερό [% κ.β.]	15-30	1.5	-	0.1
рН	2.8-3.8	5.8	-	-
ρ [kg/L]	1.05-1.25	1.2	-	0.86
μ_50°C [cP]	40-100	1-5	-	180
AΘ∆ (MJ/kg)	16-19	42-45	21-36	44
С [% к.β.]	55-65	85-89	61-79	83-86
О [% к.β.]	28-40	<5	13-24	<1
Η [% κ.β.]	5-7	10-14	2-8	11-14
S [% κ.β.]	<0.05	<0.005	-	<4
Ν [% κ.β.]	<0.4	-	-	<1
H/C	0.9-1.5	1.3-2.0	0.3-1.8	1.5-2.0
0/C	0.3-0.5	<0.1	0.1-0.3	-

Πίνακας 1: Σύγκριση ιδιοτήτων βιοελαίου μετά από επεξεργασία με ζεόλιθο και μετά από καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία (Mortensen et al.) .

<u>Α.5 Φαινόλες</u>

<u>Α.5.1 Γενικά στοιχεία</u>

Οι φαινόλες είναι ενώσεις που φέρουν μια ομάδα υδροξυλίου απευθείας συνδεδεμένη σε έναν αρωματικό δακτύλιο, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5. Απαντώνται ευρέως στη φύση και χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσα στη βιομηχανική σύνθεση διαφόρων προϊόντων, όπως κόλλες και αντισηπτικά. Η ίδια η φαινόλη είναι ένα γενικής φύσης απολυμαντικό που βρίσκεται στη λιθανθρακόπισσα. Σημειώνεται στο σημείο αυτό πως η λέξη φαινόλη αποτελεί όχι μόνο την ονομασία μιας συγκεκριμένης ένωσης, αλλά και μιας ευρύτερης κατηγορίας ενώσεων (υποκατεστημένες φαινόλες).^[9]



Σχήμα 5: Απεικόνιση ενός φαινολικού μορίου.

Είναι αρκετά σύνηθες να επιλέγονται φαινολικά μόρια ως αντιπροσωπευτικά συστατικά-μοντέλα του βιοελαίου, διότι είναι αυτά που απαντώνται κατά κύριο λόγο (υποκατεστημένα ή όχι) στα έλαια που προκύπτουν από την πυρόλυση

λιγνοκυτταρινούχας πρώτης ύλης, ενώ επιπλέον η σχάση του δεσμού μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου στον αρωματικό δακτύλιο των μορίων αυτών είναι το δυσκολότερο σημείο στην αναβάθμιση των ελαίων με καταλυτική υδρογοναποξυγόνωση.^[8]

<u>Α.5.2 Ιδιότητες των φαινολών</u>

Οι φαινόλες είναι από πολλές απόψεις παρόμοιες με τις αλκοόλες. Όπως και οι αλκοόλες, οι χαμηλού μοριακού βάρους φαινόλες είναι σε γενικές γραμμές σχετικά υδατοδιαλυτές και έχουν υψηλά σημεία ζέσεως, λόγω των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Ωστόσο, σημαντικότερη ιδιότητα των φαινολών είναι ίσως η οξύτητά τους. Οι φαινόλες είναι ασθενή οξέα και όταν διαλυθούν σε νερό διίστανται σε μικρό βαθμό, σχηματίζοντας οξόνια και ένα ανιόν φαινοξειδίου.

Οι φαινόλες είναι περίπου ένα εκατομμύριο φορές πιο όξινες από τις αλκοόλες. Πράγματι, ορισμένες φαινόλες, όπως η 2,4,6-τρινιτροφαινόλη, υπερβαίνουν σε οξύτητα ακόμη και τα καρβοξυλικά οξέα. Οι φαινόλες είναι πιο όξινες από τις αλκοόλες, διότι το ανιόν φαινοξειδίου είναι σταθεροποιημένο με συντονισμό. Ο απεντοπισμός του αρνητικού φορτίου στις πάρα και όρθο θέσεις του αρωματικού δακτυλίου οδηγεί σε αυξημένη σταθερότητα του ανιόντος φαινοξειδίου, σε σχέση με την αδιάστατη φαινόλη, και άρα σε χαμηλότερη τιμή ΔG° για την αντίδραση διάστασης.

Οι υποκατεστημένες φαινόλες ενδέχεται να είναι περισσότερο ή λιγότερο όξινες από την ίδια την φαινόλη, ανάλογα με τον υποκαταστάτη. Οι φαινόλες με έναν υποκαταστάτη δέκτη ηλεκτρονίων είναι γενικά πιο όξινες, δεδομένου ότι οι υποκαταστάτες αυτοί σταθεροποιούν το ιόν φαινοξειδίου απεντοπίζοντας το αρνητικό φορτίο. Αντιθέτως, οι φαινόλες με έναν υποκατάστατη δότη ηλεκτρονίων είναι λιγότερο όξινες, διότι οι υποκαταστάτες αυτοί αποσταθεροποιούν το ιόν φαινοξειδίου, αφού το αρνητικό φορτίο είναι πλέον εντοπισμένο στο οξυγόνο και όχι απεντοπισμένο.^[9]

Α.5.3 Αντιδράσεις των φαινολών

Η χημεία των φαινολών είναι σε μεγάλο βαθμό παρόμοια με εκείνη των αλκοολών. Ως εκ τούτου, οι φαινόλες μπορούν να μετατραπούν σε εστέρες, αν αντιδράσουν με χλωρίδια ή ανυδρίτες οξέων, και σε αιθέρες, αν αντιδράσουν με αλκυλαλογονίδια παρουσία βάσης (σύνθεση *Williamson*). Τόσο η πρώτη όσο και η δεύτερη αντίδραση πραγματοποιούνται ταχύτατα, διότι το δραστικό ενδιάμεσο ιόν φαινοξειδίου σχηματίζεται πολύ ευκολότερα από ένα ιόν αλκοξειδίου. Ωστόσο, η απευθείας εστεροποίηση κατά *Fischer*, με όξινα καταλυόμενη αντίδραση μεταξύ μιας φαινόλης και ενός καρβοξυλικού οξέος, συνήθως δεν είναι επιτυχής. Στις αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης, η υδροξυλομάδα είναι ένας ισχυρά ενεργοποιός, όρθο και πάρα κατευθυντήριος υποκαταστάτης. Ως αποτέλεσμα, οι φαινόλες αποτελούν ιδιαίτερα δραστικά υποστρώματα σε μια ηλεκτρονιόφιλη αρωματική αλογόνωση, νίτρωση ή σουλφονίωση, καθώς και στη σύζευξη με διαζωνιακά άλατα για την παραγωγή αζωχρωμάτων. Λογική συνέπεια είναι ότι τα ιόντα φαινοξειδίου είναι πολύ πιο δραστικά ως προς την ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση απ' ότι οι ουδέτερες φαινόλες, καθότι διαθέτουν πλήρες αρνητικό φορτίο.

Οι δομές συντονισμού ενός ανιόντος φαινοξειδίου εμφανίζουν ομοιότητα με τις δομές συντονισμού ενός ενολικού ανιόντος. Πράγματι, υπάρχουν αρκετά παραδείγματα δραστικότητας ιόντων φαινοξειδίου παρόμοιας με την αντίστοιχη των ενολικών ιόντων. Για παράδειγμα, στην αντίδραση καρβοξυλίωσης *Kolbe-Schmitt*, ένα ιόν φαινοξειδίου προστίθεται σε διοξείδιο του άνθρακα υπό πίεση, προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου προϊόντος κετοξέος, το οποίο ενολοποιείται και σχηματίζεται ο-υδροξυβενζοϊκό οξύ (σαλικυλικό οξύ). Αυτή η αντίδραση αποτελεί το στάδιο «κλειδί» στη βιομηχανική σύνθεση της ασπιρίνης (ακετυλο-σαλικυλικό οξύ).

Η επιδεκτικότητα των φαινολών σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης αποτελεί συνέπεια της αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο φαινολικό δακτύλιο. Μια άλλη συνέπεια αποτελεί η επιδεκτικότητα των φαινολών σε οξείδωση.Κατεργασία της φαινόλης με κάποιο ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο οδηγεί στο σχηματισμό 2,5-κυκλοεξαδιεν-1,4-διόνης ή κινόνης.

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις των κινονών είναι σημαντικές για τη λειτουργία των ζώντων κυττάρων, όπου ενώσεις που καλούνται ουβικινόνες δρούν ως βιοχημικά οξειδωτικά αντιδραστήρια, μεσολαβώντας στις διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην παραγωγή ενέργειας. Οι ουβικινόνες που αποκαλούνται επίσης συνένζυμα Q, αποτελούν συστατικά των κυττάρων όλων των αερόβιων οργανισμών, από τα απλούστατα βακτήρια μέχρι τον άνθρωπο. Λειτουργούν μέσα στα μιτοχόνδρια των κυττάρων ως μεσολαβητές στη διαδικασία της αναπνοής, κατά την οποία μεταφέρονται ηλεκτρόνια από το αναγωγικό αντιδραστήριο NADH στο μοριακό οξυγόνο. Αν και η όλη διαδικασία περιλαμβάνει μια πολύπλοκη σειρά σταδίων, τελικό αποτέλεσμα είναι ένας κύκλος, όπου το NADH οξειδώνεται προς NAD⁺, το οξυγόνο ανάγεται σε νερό και παράγεται ενέργεια. Η ουβικινόνη δρα μονάχα ως διαμεσολαβητής και η ίδια παραμένει αμετάβλητη.^[9]

Α.5.4 Φασματοσκοπία φαινολών

Το φάσμα υπερύθρου των φαινολών είναι παρόμοιο με αυτό των αλκοολών. Η φαινόλη εμφανίζει μια χαρακτηριστική ευρεία απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας (*IR*) σε κυματαριθμό 3500 cm⁻¹, η οποία οφείλεται στην υδροξυλομάδα, καθώς και ένα ζεύγος ταινιών στα 1500 cm⁻¹ και 1600 cm⁻¹, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των αρωματικών δακτυλίων. Το φάσμα υπερύθρου
της φαινόλης απεικονίζεται στο Σχήμα 6. Στο φάσμα αυτό είναι επίσης ορατές οι κορυφές του μονοϋποκατεστημένου αρωματικού δακτυλίου, στα 690 cm⁻¹ και 760 cm⁻¹.



Σχήμα 6: Φάσμα υπερύθρου του μορίου της φαινόλης.

Οι φαινόλες, όπως όλες οι αρωματικές ενώσεις, εμφανίζουν απορροφήσεις στα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (*NMR*) περίπου στα 7-8 δ, θέση αναμενόμενη για πρωτόνια αρωματικού δακτυλίου. Επιπλέον, τα πρωτόνια της υδροξυλομάδας απορροφούν στα 3-8 δ. Οι απορροφήσεις αυτές όμως δεν αρκούν, διότι στην ίδια περιοχή απορροφούν και άλλα είδη πρωτονίων. Για το λόγο αυτό, συνήθως απαιτείται συνδυασμός δεδομένων από φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και φασματοσκοπίας υπερύθρου, προκειμένου να γίνει προσδιορισμός κάποιας συγκεκριμένης δομής.^[9]

Α.5.5 Καταλυτική υδρογονο-αποξυγόνωση φαινολών

Οι κύριες παράμετροι που εξετάζονται είναι η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση, η πίεση και η μερική πίεση του υδρογόνου, η επιλογή του καταλύτη, καθώς και η προκατεργασία του καταλύτη (θείωση, αναγωγή κ.α). Μία επιπλέον χαρακτηριστική σχεδιαστική παράμετρος είναι η οξύτητα του υποστρώματος του καταλύτη. Όλες αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν όχι μόνο την μετατροπή και εκλεκτικότητα της αντίδρασης, αλλά και την διάρκεια ζωής του καταλύτη (δηλητηρίαση από σχηματισμό κοκ κ.α). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι όσο πιο όξινο είναι το υπόστρωμα του καταλύτη τόσο περισσότερο ευνοείται η σχάση του δεσμού άνθρακα οξυγόνου, ταυτόχρονα όμως ευνοείται και ο σχηματισμός κοκ που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνοντας την ενεργότητά του, καθώς και ανεπιθύμητες αντιδράσεις πυρόλυσης. Αντιθέτως, πιο βασικοί καταλύτες οδηγούν σε μεγαλύτερη διάρκεια ζωής αυτού, απαιτούν όμως για την ίδια μετατροπή εντονότερες συνθήκες άρα και μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος.

Οι καταλύτες που έχουν εξεταστεί στην υπάρχουσα βιβλιογραφία είναι τόσο οι κλασσικοί που χρησιμοποιούνται στην υδρογονοκατεργασία (κοβάλτιο-μολυβδαίνιο, νικέλιο-μολυβδαίνιο) όσο και ευγενή μέταλλα, τα οποία όμως είναι ακριβότερα. Έχουν επίσης εξεταστεί διάφορα υποστρώματα π.χ διάφορα οξείδια όπως η αλούμινα, μεσοπορώδη υλικά, ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας κ.α.

Από τα μέχρι τώρα πειραματικά δεδομένα, πολλά υποσχόμενοι καταλύτες είναι οι Ru/C και Ru/H-Beta (Si/Al=13.5). Το πιο ευρέως διαδεδομένο υπόστρωμα είναι η αλούμινα, η οποία όπως προαναφέρθηκε λόγω της μεγάλης της οξύτητας έχει μεγάλη δραστικότητα, αλλά οδηγεί και σε αυξημένη παραγωγή κοκ. Επιπλέον είναι ασταθής παρουσία υγρασίας, διότι αντιδρά με το νερό σχηματίζοντας βοημίτη.

Προς το παρόν η διεξαχθείσα έρευνα δείχνει ότι η υδρογονοαποξυγόνωση του φαινολικού μορίου είναι δυνατό να ακολουθήσει δύο κύριους δρόμους:

- Ο πρώτος από αυτούς είναι η απευθείας σχάση του δεσμού άνθρακαοξυγόνου προς τον σχηματισμό βενζολίου και νερού ως κύριων προϊόντων. Το οξυγόνο δηλαδή απομακρύνεται από το πρώτο κιόλας στάδιο, ενώ διατηρείται ο αρωματικός χαρακτήρας του μορίου ελαχιστοποιώντας παράλληλα την κατανάλωση υδρογόνου. Με περαιτέρω υδρογόνωση σχηματίζεται κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ο δρόμος αυτός επικρατεί όταν χρησιμοποιείται θειωμένος καταλύτης κοβαλτίου-μολυβδαινίου, ενώ επιπλέον ευνοείται σε χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες.
- Ο δεύτερος δρόμος συνίσταται σε διαδοχικές υδρογονώσεις προς κορεσμό του αρωματικού δακτυλίου, σχηματίζοντας κυκλοεξανόνη, κυκλοεξανόλη και κατόπιν αποξυγόνωση προς κυκλοεξάνιο, ανάλογα με το πόσο θα προχωρήσει η υδρογόνωση. Αυτό το μονοπάτι αντίδρασης ευνοείται όταν χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα ως καταλύτες, ενώ επιπλέον έχει παρατηρηθεί έντονα και κατά την χρήση θειωμένου καταλύτη νικελίουμολυβδαινίου.

Στο Σχήμα 7 απεικονίζεται ο βασικός μηχανισμός αποξυγόνωσης της φαινόλης.



Σχήμα 7: Κύρια στάδια της καταλυτικής υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης.

Επομένως, τα οξυγονούχα προϊόντα που ανιχνεύονται κατά την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης είναι κυκλοεξανόλη ή/και κυκλοεξανόνη. Τα μη οξυγονούχα προϊόντα κατά την αποξυγόνωση είναι κυκλοεξένιο, κυκλοεξάνιο και βενζόλιο, ανάλογα με το μονοπάτι αποξυγόνωσης που ακολουθείται παρουσία του εκάστοτε καταλύτη. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί και προϊόντα όπως μέθυλοκυκλοπεντάνιο από τον ισομερισμό του κυκλοεξανίου, αλλά και ίχνη από δικυκλικά προϊόντα C12 και τρικυκλικά C18, οξυγονούχα ή μη, τα οποία προέρχονται από αλκυλίωση οξυγονούχων ή/και μη οξυγονούχων προϊόντων μεταξύ τους ή με τη φαινόλη.

Στο Σχήμα 8 απεικονίζεται το μικροκινητικό μοντέλο της αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης διαφόρων οργανικών οργανικών μορίων, ανάλογα με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου καταλύτη.



Σχήμα 8: Μικροκινητικό μοντέλο υδρογονοαποξυγόνωσης διαφόρων οργανικών μορίων ανάλογα με τον τύπο του καταλύτη.^[10]

Αρχικά, το μοριακό υδρογόνο πρέπει να προσροφηθεί στην μεταλλική επιφάνεια του καταλύτη διασπώμενο σε δύο πρωτόνια. Ταυτόχρονα, το οργανικό μόριο είναι δυνατό να προσροφηθεί είτε στην επιφάνεια του μετάλλου του καταλύτη είτε στην επιφάνεια του υλικού που αποτελεί το υπόστρωμα. Όταν πλέον τα δύο αντιδρώντα έχουν προσροφηθεί στα κατάλληλα ενεργά κέντρα του καταλύτη, το ένα εκ των δύο πρωτονίων προσβάλλει το δεσμό μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου, ο οποίος είναι εξασθενημένος ακριβώς λόγω της προσρόφησης. Το δεύτερο πρωτόνιο καλύπτει την κενή θέση που προκύπτει στο οργανικό μόριο λόγω της σχάσης του δεσμού αυτού.

Οι έρευνες δείχνουν ότι οι αντιδράσεις υδρογονοαποξυγόνωσης έχουν μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης, επομένως ένα επιπλέον συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι ότι οι αντιδράσεις αυτές είναι πολύ ευαίσθητες σε μεταβολές της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, οι P.Grange et al.^[11] αναφέρουν, πως η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης διαφέρει σημαντικά

ανάλογα με τις διαφορετικές λειτουργικές ομάδες των χρησιμοποιούμενων συστατικών μοντέλων, και έτσι αυτή μπορεί να κυμαίνεται από 50 - 150 kJ/mol. Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι οι σταθερές προσρόφησης είναι περίπου ίσες για καθέναν από τους δύο κύριους πιθανούς δρόμους που αναλύθηκαν προηγουμένως, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι το ίδιο ενεργό κέντρο του καταλύτη μπορεί να είναι λειτουργικό τόσο για τον έναν όσο και για τον άλλον δρόμο.^{[4],[10],[11],[12]}

Αρκετοί ερευνητές χρησιμοποιούν ψεύδο-πρώτης τάξης κινητική για τον προσδιορισμό σταθερών αντίδρασης ως μέσο αξιολόγησης της δραστικότητας των καταλυτών στην μετατροπή της φαινόλης. Οι Yang et al.^[13], Shin and Keane^[14] και Viljasa and Krause^[15] αναφέρουν ότι η θεώρηση πρώτης τάξης για τη μετατροπή της φαινόλης έδειξε καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι Shin and Keane^[14] διεξήγαγαν πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε αέρια φάση (P=1 atm, T=130°C), παρουσία καταλύτη Ni/SiO₂ και χρησιμοποιώντας απλή κινητική n-οστής τάξης ως προς τη μερική πίεση της φαινόλης και m-οστής τάξης ως προς τη μερική πίεση του υδρογόνου, προσδιόρισαν σταθερή τάξη n=1 ως προς τη φαινόλη στο εύρος των μελετώμενων συνθηκών, ενώ η τάξη για το H₂ αυξανόταν με τη θερμοκρασία από 0.5 στους 150°C σε 1.7 στους 300°C.

Α.5.5.1 Επιπρόσθετα ενδεικτικά βιβλιογραφικά στοιχεία

Οι Gang Yao et al.^[16] χρησιμοποίησαν ρουθήνιο υποστηριγμένο σε όξινο ζεολιθικό υπόστρωμα (*Ru/H-Beta*), για την καταλυτική υδρογονοαποξυγόνωση φαινολικών μορίων προερχόμενων από διάσπαση της λιγνίνης. Η αντίδραση έλαβε χώρα στην υγρή φάση. Η θερμοκρασία ήταν ίση με 140°C και η πίεση του υδρογόνου ίση με 40 bar (ήπιες συνθήκες).

Η αντίδραση έλαβε χώρα σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου χωρητικότητας 15 ml, ο οποίος αναδευόταν με ρυθμό 800 rpm. Η μετατροπή του διφαινυλικού αιθέρα αυξανόταν με αύξηση του χρόνου παραμονής της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα, όπως ακριβώς ήταν αναμενόμενο. Για την επίτευξη μετατροπής υψηλότερης του 95% ήταν απαραίτητη η παραμονή του υγρού στον αντιδραστήρα για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των τριών ωρών.

Έπειτα από την κινητική μελέτη της αποξυγόνωσης διφαινυλικού αιθέρα προέκυψε ότι κυριαρχεί ο δρόμος της υδρογονόλυσης, η οποία ακολουθείται από υδρογόνωση και απυδροξυλίωση, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9.



Σχήμα 9: Κύριο και δευτερεύον μονοπάτι αποξυγόνωσης διφαινυλικού αιθέρα όπως μελετήθηκε από τους Gang Yao et al.

Η οξύτητα του υποστρώματος διασφαλίζει την βοηθητική λειτουργία του ως προς το ευγενές μέταλλο (bifunctional noble metal catalyst). Στο αναφερόμενο υπόστρωμα H-Beta, ο λόγος του πυριτίου προς το αλουμίνιο είναι ίσος με: Si/Al=13.5. Ακόμη, η οξύτητα του υποστρώματος φαίνεται να επηρεάζει τόσο το μονοπάτι που θα ακολουθήσει η αντίδραση της υδρογονοαποξυγόνωσης και κατ' έπεκταση την εκλεκτικότητά της σε διάφορα προϊόντα. Η εκλεκτικότητα των προϊόντων είναι δυνατό να επηρεάζεται επίσης και από την δομή των πόρων του ζεόλιθου που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα. Από τα πειράματα που διεξήχθησαν προέκυψε ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα του καταλύτη σε ρουθήνιο ήταν 0.5% κατά βάρος.^[16]

Οι Sara Boullosa-Eiras et al.^[12] μελέτησαν την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης παρουσία καρβιδίων, νιτριδίων, φωσφιδίων και οξειδίων του μολυβδαινίου. Όλοι οι προαναφερόμενοι τύποι καταλυτών επέδειξαν αξιόλογη απόδοση, μετά από εφαρμογή τους σε έναν αντιδραστήρα εμβολικής ροής σταθερής κλίνης, ο οποίος λειτουργούσε υπό θερμοκρασία 350°C και πίεση υδρογόνου ίση με 25 bar.

Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν καταλυτικά σωματίδια μεγέθους 100-200 μm. Η παροχή τροφοδοσίας – διάλυμα κανονικού δωδεκανίου περιεκτικότητας 1.5% κατά βάρος σε φαινόλη – ήταν ίση με 0.3 ml/min. Η μάζα του καταλύτη που εισήχθη στον αντιδραστήρα ήταν ίση με 0.2 g.

Η μετατροπή της φαινόλης αυξανόταν με τη θερμοκρασία, ενώ τα κύρια προϊόντα που παρατηρήθηκαν ήταν βενζόλιο, κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο. Επειδή ακριβώς το βασικό προϊόν της αντίδρασης ήταν για όλους τους καταλύτες το βενζόλιο και επιπλέον δεν παρατηρήθηκε καθόλου σχηματισμός κυκλοεξανόλης ή κυκλοεξανόνης, εξήχθη το συμπέρασμα ότι ακολουθείται σχεδόν αποκλειστικά το μονοπάτι της απευθείας υδρογονόλυσης στον αρωματικό δακτύλιο. Το μονοπάτι αυτό αναλύεται σε προηγούμενη παράγραφο. Στην περίπτωση των φωσφιδίων του μολυβδαινίου υπήρξε μία σχετικά μεγαλύτερη συνεισφορά του δρόμου της διαδοχικής υδρογόνωσης του αρωματικού δακτυλίου. Η υψηλότερη απόδοση παρατηρήθηκε με τη χρήση 15% κατά βάρος καρβιδίου του μολυβδαινίου, υποστηριγμένου σε οξείδιο του τιτανίου (*Mo₂C/TiO₂*). Η συνεισφορά της όξινης καταλυτικής επιφάνειας στην διεξαγωγή της αντίδρασης φάνηκε από την ισχυρή τάση για υδρογόνωση του αρωματικού δακτυλίου, καθώς επίσης και από την υψηλή εκλεκτικότητα προς μέθυλο-κυκλοπεντάνιο.^[12]

Οι Elliott και Neuenschwander πρότειναν η διεργασία της υδρογονοεπεξεργασίας βιοελαίου να λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Η διεργασία διεξήχθη σε έναν αντιδραστήρα διαβρεχόμενης κλίνης με κατωροή, ο οποίος αποτελούνταν από δύο κλίνες που λειτουργούσαν σε πίεση 21 MPa. Η πρώτη κλίνη λειτουργούσε σε θερμοκρασία μικρότερη των 300°C και είχε σαν στόχο την «σταθεροποίηση» της τροφοδοσίας. Το κυρίως στάδιο της αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης πραγματοποιούνταν στη δεύτερη κλίνη, η οποία λειτουργούσε σε υψηλότερη θερμοκρασία (300°C-400°C). Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν νικέλιομολυβδαίνιο σε φορέα γ-αλούμινα και υπέστη θείωση πριν την έναρξη τροφοδοσίας βιοελαίου.

Στους κλασσικούς καταλύτες της βιομηχανικής υδρογονοεπεξεργασίας, NiMo/γ-Al₂O₃ και CoMo/γ-Al₂O₃, το νικέλιο και το κοβάλτιο αντίστοιχα λειτουργούν ως προαγωγείς, οι οποίοι προσφέρουν ηλεκτρόνια στα ενεργά κέντρα του μολυβδαινίου. Ένα μειονέκτημα των καταλυτών αυτών είναι ότι σε έντονες συνθήκες, υπάρχει πιθανότητα για κατάρρευση του υλικού της αλούμινας που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα, κατά συνέπεια μειώνεται η διάρκεια ζωής του καταλύτη.

Οι ερευνητές μελέτησαν επιπλέον τη διεργασία της υδρογονοαποξυγόνωσης σε δύο αντιδραστήρες σε σειρά, με χρήση καταλυτών που περιέχουν ευγενή μέταλλα. Όλα τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υδρογονοαποξυγόνωση είναι πιο αποδοτική με αυτούς τους καταλύτες σε σύγκριση με τους κλασσικούς καταλύτες της υδρογονοεπεξεργασίας. Συγκεκριμένα, το καρβίδιο του ρουθηνίου (*Ru/C*) φαίνεται να είναι ο πιο πολλά υποσχόμενος καταλύτης σε όρους μετατροπής βιοελαίου, βαθμού αποξυγόνωσης και κατανάλωσης υδρογόνου.

Οι Odebumni και Ollis διερεύνησαν την υδρογονοαποξυγόνωση κρεζολών με χρήση θειωμένου καταλύτη CoMo/γ-Al₂O₃ τόσο σε χαμηλές θερμοκρασίες (220°C-270°C) όσο και σε υψηλές (350°C-400°C). Η σειρά δραστικότητας των υποκατεστημένων φαινολών ήταν: meta>para>ortho. Το τολουόλιο και το κυκλοεξάνιο ήταν τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης. Ακολούθως, οι Wandaset et al. μελέτησαν τη μετατροπή κρεζολών παρουσία θειωμένου καταλύτη CoMo/γ-Al₂O₃ σε έναν αναδευόμενο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Η θερμοκρασία ήταν 360°C και η πίεση του υδρογόνου ίση με 7 MPa. Η υψηλότερη μετατροπή παρατηρήθηκε για την pκρεζόλη, ενώ η χαμηλότερη μετατροπή παρατηρήθηκε για την ο-κρεζόλη. Τα δύο κύρια προϊόντα της αντίδρασης ήταν το μέθυλο-κυκλοεξάνιο και το τολουόλιο.^[17]

Οι Chen Zhao et al.^[18] μελέτησαν την καταλυτική υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης καθώς και υποκατεστημένων φαινολών προς παραγωγή κυκλοαλκανίων,

παρουσία του διλειτουργικού καταλυτικού συστήματος καρβιδίου του παλλαδίου (*Pd/C*) και υδατικού διαλύματος φωσφορικού οξέος (*H*₃*PO*₄).

Η αντίδραση μελετήθηκε σε έναν αναδευόμενο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, ο οποίος λειτουργούσε για μισή ώρα σε θερμοκρασία 200°C, πίεση υδρογόνου ίση με 5 MPa και ταχύτητα ανάδευσης ίση με 1000 rpm.

Εν προκειμένω, η αντίδραση προχωρά με υδρογόνωση του αρωματικού δακτυλίου, μετατροπή της κυκλικής ενόλης στην αντίστοιχη κετόνη, υδρογόνωση της κετόνης προς την αντίστοιχη αλκοόλη και τέλος αφυδάτωση της αλκοόλης και υδρογόνωση του σχηματιζόμενου κυκλοαλκενίου. Το μονοπάτι αυτό απεικονίζεται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10: Κύριο μονοπάτι αντίδρασης που παρατηρήθηκε στο καταλυτικό σύστημα των Chen Zhao et al.

Η παρουσία του οξέος συμβάλλει στην ευκολότερη υδρογονόλυση ή αφυδάτωση του δεσμού άνθρακα-οξυγόνου. Η αντίδραση της αφυδάτωσης είναι αρκετά πιο αργή από την υδρογόνωση καθότι η πρώτη απαιτεί σημαντικά μεγαλύτερο αριθμό όξινων κατά Bronsted ενεργών κέντρων, συγκριτικά με το διαθέσιμο αριθμό των μεταλλικών ενεργών κέντρων.

Σε ουδέτερη υδατική φάση και παρουσία του καρβιδίου του παλλαδίου, η αντίδραση οδήγησε σε 98% απόδοση προς κυκλοεξανόλη. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με την πεποίθηση των ερευνητών, ότι η υψηλή πίεση του υδρογόνου σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία και τάση για απορρόφηση της φαινόλης στον άνθρακα του καρβιδίου θα οδηγούσε στην παραγωγή κυκλοεξανόλης ως κύριου προϊόντος. Με χρήση αλκαλικού διαλύματος, η απόδοση δεν φάνηκε να επηρεάζεται από την παρουσία των υδροξυλανιόντων, καθώς η απόδοση προς κυκλοεξανόλη μετρήθηκε στο 97%. Από την άλλη, με χρήση όξινου υδατικού διαλύματος φωσφορικού οξέος, παρατηρήθηκε μετατροπή φαινόλης ίση με 99% και απόδοση προς κυκλοεξάνιο ίση με 85%. Επαληθεύτηκε λοιπόν ότι η παρουσία του οξέος διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο όσον αφορά το σχηματισμό κυκλοεξανίου.^[18]

Οι Jan Horacek et al.^[19] μελέτησαν την αποξυγόνωση της φαινόλης παρουσία καταλύτη πλατίνας υποστηριγμένου σε *beta*-ζεολιθικό υπόστρωμα σε έναν αναδευόμενο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Τα κύρια προϊόντα που παρατηρήθηκαν ήταν το κυκλοεξάνιο και η κυκλοεξανόλη. Με αύξηση του λόγου Si/Al του καταλυτικού υποστρώματος, παρατηρήθηκε μείωση της μετατροπής της φαινόλης.

Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τρείς καταλύτες με ζεολιθικά υποστρώματα που είχαν διαφορετικό λόγο Si/Al: ένας εμπορικός καταλύτης με λόγο Si/Al=12.7 (Z-20), ένας εμπορικός καταλύτης με λόγο Si/Al=20.7 (Z-23) και ένας καταλύτης που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο με αφαίρεση αλουμινίου (Z-20D) από το υπόστρωμα του Z-20, ώστε να προκύψει λόγος Si/Al παρόμοιος με αυτόν του εμπορικού Z-23. Έπειτα από ανάλυση του τελευταίου καταλύτη με XRF, προσδιορίστηκε λόγος Si/Al=21.5.

Συγκρίνοντας τους καταλύτες Pt/Z-20 και Pt/Z-23, ο δεύτερος παρουσίασε μεγαλύτερη δραστικότητα από τον πρώτο. Από τη στιγμή που και οι δύο αυτοί καταλύτες έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε πλατίνα, η διαφορά στη δραστικότητά τους μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο μέγεθος των κρυσταλλικών συσσωματωμάτων του ζεόλιθου Z-23, σε σχέση με του Z-20 (2.8 μm vs. 10.2 μm). Επιπροσθέτως, ο Pt/Z-23 διαθέτει και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τον Pt/Z-20.

Σχετικά με τον καταλύτη Pt/Z-20D, παρατηρήθηκε ότι η ήπια αφαίρεση αλουμινίου από τον Z-20 είχε σαν αποτέλεσμα μία σημαντική αύξηση της δραστικότητάς του, δεδομένου ότι επιτεύχθηκε πλήρης μετατροπή της φαινόλης σε χρονικό διάστημα μικρότερο των 15 min. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του Pt/Z-20D είναι παρόμοιες με αυτές του Pt/Z-23, επομένως δεν υπάρχει κάποια ξεκάθαρη ένδειξη που να δικαιολογεί την τόσο σημαντική μείωση της δραστικότητας του καταλύτη. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι η αφαίρεση του αλουμινίου από συγκεκριμένες θέσεις της δομής του ζεολιθικού υποστρώματος είχε σαν αποτέλεσμα τη διευκόλυνση της διάχυσης (μεταφοράς μάζας) της φαινόλης στην πορώδη δομή του καταλύτη.

Οι τρείς καταλύτες παρουσίασαν σημαντικές διαφορές και ως προς την εκλεκτικότητά τους στα προϊόντα μετατροπής της φαινόλης. Παρουσία των καταλυτών Pt/Z-20 και Pt/Z-23, το κύριο προϊόν που σχηματίστηκε ήταν η κυκλοεξανόλη, ενώ παρουσία του Pt/Z-20D, το κύριο προϊόν της αντίδρασης ήταν το κυκλοεξάνιο. Σε όλες τις περιπτώσεις, το βενζόλιο εντοπίστηκε σε ίχνη (<0.1% κ.β.).^[19]

Οι Α. Barrios et al.^[20] διερεύνησαν την απόδοση καταλύτη παλλαδίου υποστηριγμένου σε διοξείδιο του πυριτίου και σε οξείδιο του νιοβίου, σε διαφορετικές θερμοκρασίες, σε έναν αντιδραστήρα εμβολικής ροής. Ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης που παρατηρήθηκε παρουσία του καταλύτη Pd/Nb₂O₅ ήταν κατά 90 φορές μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο ρυθμό που παρατηρήθηκε παρουσία του καταλύτη Pd/SiO₂.

Παρουσία του καταλύτη Pd/SiO₂, το κύριο προϊόν που παρατηρήθηκε ήταν η κυκλοεξανόλη, ενώ παρουσία του καταλύτη Pd/Nb₂O₅, το κύριο προϊόν που παρατηρήθηκε ήταν το βενζόλιο. Η υψηλή δραστικότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη Pd/Nb₂O₅ σε προϊόντα απευθείας αποξυγόνωσης (*DDO*) μπορεί να δικαιολογηθεί από την ισχυρή αλληλεπίδραση ανάμεσα στα κατιονικά κέντρα Nb⁵⁺, Nb⁴⁺ και το οξυγόνο του μορίου της φαινόλης. Η αλληλεπίδραση αυτή προάγει την υδρογόνωση της καρβονυλικής λειτουργικής ομάδας προς σχηματισμό 2,4κυκλοεξαδιενόλης, η οποία με τη σειρά της αφυδατώνεται προς σχηματισμό βενζολίου. Στον αντίποδα, παρουσία του καταλύτη Pd/SiO₂, η αντίδραση της φαινόλης ακολουθεί κατά κύριο λόγο το μονοπάτι της διαδοχικής υδρογόνωσης (*HYD*), γεγονός που δικαιολογεί το σχηματισμό της κυκλοεξανόλης ως κύριου προϊόντος. Συμπερασματικά, κατέστη εμφανής ο σημαντικός ρόλος που διαδραματίζει το υπόστρωμα του καταλύτη στο μονοπάτι που θα ακολουθήσει η αντίδραση.

Όσον αφορά αναλυτικότερα στον καταλύτη Pd/Nb₂O₅ που επέδειξε και τη μεγαλύτερη δραστικότητα, αύξηση της θερμοκρασίας από τους 473K στους 673K οδήγησε σε σημαντική αύξηση του ρυθμού αντίδρασης, καθώς και της εκλεκτικότητας προς βενζόλιο. Στην ουσία, στους 673K, το βενζόλιο αποτέλεσε το μοναδικό προϊόν της αντίδρασης. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρατηρήθηκε μια μικρή συμμετοχή του μηχανισμού *HYD*, καθώς στα προϊόντα της αντίδρασης συμπεριλαμβάνονταν σε μικρά ποσοστά η κυκλοεξανόνη και η κυκλοεξανόλη. Από τα δεδομένα του ρυθμού της χημικής αντίδρασης προσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησής της ίση με 65 kJ/mol.

Επιπροσθέτως, για καθέναν από τους δύο καταλύτες Pd/SiO₂ και Pd/Nb₂O₅ μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας αναγωγής τους (*TPR*) στο ρυθμό της αντίδρασης. Σχετικά λοιπόν με τον καταλύτη Pd/SiO₂, ο ρυθμός της αντίδρασης παρέμεινε αμετάβλητος ως προς τη θερμοκρασία αναγωγής. Από την άλλη πλευρά, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού αντίδρασης με αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής, παρουσία του καταλύτη Pd/Nb₂O₅. Η τάση αυτή δικαιολογήθηκε από την πιθανή κάλυψη της επιφάνειας των σωματιδίων παλλαδίου από μερικώς ανηγμένα οξείδια του νιοβίου που σχηματίστηκαν. Ωστόσο, η αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής δεν επηρέασε την κατανομή των προϊόντων συστατικών, δείχνοντας ότι οι κενές θέσεις που προκύπτουν από την υψηλή εκλεκτικότητα σε αποξυγονωμένα προϊόντα (βενζόλιο).^[20]

Οι Mortensen et al.^[21] διερεύνησαν την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης σε νανοσωματίδια νικελίου διαφορετικού μεγέθους (5 nm - 22 nm) με υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου. Χρησιμοποιήθηκε ένας αναδευόμενος αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, ο οποίος λειτουργούσε σε συνθήκες 275 °C και 100 bar για 5h, ενώ η τροφοδοσία του αντιδραστήρα ήταν 50 g φαινόλης.

Με το δεδομένο καταλύτη και στις δεδομένες συνθήκες, η αποξυγόνωση παρατηρήθηκε μόνο ως ένα στάδιο που έπεται της αρχικής υδρογόνωσης του φαινολικού δακτυλίου. Τόσο η υδρογόνωση όσο και η αποξυγόνωση παρατηρήθηκαν ότι εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων νικελίου. Ταχεία υδρογόνωση της φαινόλης προς κυκλοεξανόλη επιτεύχθηκε παρουσία καταλύτη με μεγαλύτερα σωματίδια νικελίου, ενώ αντίθετα ο ρυθμός της αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης ήταν μικρός. Παρουσία καταλύτη με μικρότερα σωματίδια νικελίου

καταλυτικού κύκλου (Turn Over Frequency/TOF) της υδρογόνωσης ήταν 85 φορές πιο αργή για τα σωματίδια μεγέθους 5 nm απ' ότι για τα σωματίδια μεγέθους 22 nm. Αντίθετα, η συχνότητα καταλυτικού κύκλου της αποξυγόνωσης της κυκλοεξανόλης αυξήθηκε 20 φορές με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων νικελίου από 20 nm σε 5 nm.

Με ανάπτυξη ενός απλού κινητικού μοντέλου προέκυψε το συμπέρασμα, ότι το ελέγχον στάδιο της υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης είναι η αποξυγόνωση της κυκλοεξανόλης για σωματίδια μεγέθους 10 nm - 22 nm, ενώ για σωματίδια μεγέθους μικρότερου από 9-10 nm το ελέγχον στάδιο είναι η αρχική υδρογόνωση της φαινόλης. Προκειμένου λοιπόν να επιτευχθεί μια υψηλή απόδοση προς αποξυγονωμένο προϊόν, δηλαδή κυκλοεξάνιο, απαιτείται πολύ καλός έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων σε μία βέλτιστη τιμή ίση με 10 nm.

Αυξανομένου του μεγέθους των νανοσωματιδίων νικελίου παρατηρήθηκε αύξηση της μετατροπής της φαινόλης. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκε μετατροπή φαινόλης ίση με 41% για τον καταλύτη με σωματίδια νικελίου μεγέθους 5 nm, ενώ για σωματίδια μεγέθους 14 nm και 22 nm, η μετατροπή ήταν 100%. Η απόδοση προς κυκλοεξανόλη αυξανόταν με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, ενώ η απόδοση προς κυκλοεξάνιο παρουσίασε ένα μέγιστο (38%) για σωματίδια μεγέθους 10 nm και ένα ελάχιστο για τα μεγαλύτερα σωματίδια μεγέθους 22 nm.

Σε όλες τις περιπτώσεις, το κυκλοεξάνιο και η κυκλοεξανόλη αποτελούσαν τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης με μία συνολική εκλεκτικότητα ίση με 80-90%. Πέραν αυτών των προϊόντων, η κυκλοεξανόνη (απόδοση περίπου ίση με 10%), το κυκλοεξένιο (απόδοση περίπου ίση με 5%), καθώς και διάφορα δικυκλικά συστατικά (συνολική απόδοση περίπου ίση με 5%) ήταν τα κύρια παραπροϊόντα της αντίδρασης.^[21]

Οι B. Yoosuk et al.^[22] μελέτησαν την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης παρουσία ενός άμορφου και ενός κρυσταλλικού καταλύτη MoS₂, ενώ επιπλέον διερεύνησαν και την επίδραση του κοβαλτίου ως προαγωγέα. Οι καταλύτες εξετάστηκαν άνευ υποστρώματος.

Ο άμορφος καταλύτης MoS₂ παρατηρήθηκε ότι έχει αρκετά μεγαλύτερη δραστικότητα από τον αντίστοιχο καταλύτη κρυσταλλικής δομής και οδήγησε σε απευθείας σχάση του δεσμού άνθρακα-οξυγόνου. Με τον άμορφο καταλύτη MoS₂, προσδιορίστηκε ότι η μετατροπή της φαινόλης ήταν περίπου 2.5 φορές υψηλότερη από την αντίστοιχη μετατροπή παρουσία του κρυσταλλικού καταλύτη MoS₂. Τα προϊόντα της αντίδρασης ήταν τα ίδια για τους δύο καταλύτες: κυκλοεξάνιο, κυκλοεξένιο, κυκλοεξανόνη, βενζόλιο, αλλά μεταβαλλόταν η σχετική τους αναλογία στο συνολικό προϊόν μίγμα. Η κυκλοεξανόνη αποτέλεσε ένα ενδιάμεσο προϊόν.

Η δομή του χρησιμοποιούμενου καταλύτη έχει ιδιαίτερη σημασία για την κατανομή των προϊόντων της υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης. Παρουσία του άμορφου καταλύτη, η σειρά εκλεκτικότητας των προϊόντων έχει ως εξής: βενζόλιο>κυκλοεξάνιο>κυκλοεξένιο>κυκλοεξανόνη. Αντίστοιχα, στην περίπτωση του

καταλύτη κρυσταλλικής δομής, η σειρά εκλεκτικότητας των προϊόντων είχε ως εξής: κυκλοεξάνιο>κυκλοεξένιο>βενζόλιο>κυκλοεξανόνη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο άμορφος καταλύτης ευνοεί το μονοπάτι DDO, ενώ ο κρυσταλλικός ευνοεί το μονοπάτι HYD.

Το βενζόλιο, το οποίο σχηματίζεται όταν η αντίδραση ακολουθεί το μονοπάτι της ευθείας αποξυγόνωσης, παρατηρήθηκε να είναι περίπου 3.2 φορές περισσότερο κατά mol, όταν η αντίδραση καταλυόταν από τον άμορφο καταλύτη. Αντιθέτως, το κυκλοεξένιο και το κυκλοεξάνιο που παρατηρούνται κυρίως όταν η αντίδραση ακολουθεί το μονοπάτι της διαδοχικής υδρογόνωσης (*HYD*), ήταν κατά 1.6 και 3.7 φορές αντίστοιχα περισσότερα κατά mol, όταν η αντίδραση καταλύτη.

Το κοβάλτιο με τη σειρά του έδειξε να έχει θετική επίδραση στη δραστικότητα των σουλφιδίων του μολυβδαινίου. Θερμικώς προγραμματισμένη αναγωγή του καταλύτη (*Temperature Programmed Reduction/TPR*) έδειξε ότι την στενή αλληλεπίδραση μεταξύ κοβαλτίου και μολυβδαινίου στο θειωμένο διμεταλλικό καταλύτη, καθώς αυτή είχε σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση των κορυφών της *TPR* σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η προσθήκη του προαγωγέα επηρέασε τον άμορφο καταλύτη μειώνοντας την επιφάνειά του και μεταβάλλοντας τα χαρακτηριστικά των πόρων του με τέτοιο τρόπο, ώστε η κατανομή του μεγέθους των πόρων να μετατοπίζεται σε μικρότερα μεγέθη. Όσον αφορά στον κρυσταλλικό καταλύτη, η προσθήκη του προαγωγέα έδρασε ανασταλτικά στην ανάπτυξη των κρυστάλλων. Σε κάθε περίπτωση, η αυξημένη δραστικότητα παρουσία του προαγωγέα αποδόθηκε στην επιτάχυνση του δρόμου της ευθείας αποξυγόνωσης (*DDO*).

Με την προσθήκη του προαγωγέα κοβαλτίου, η εκλεκτικότητα των δύο καταλυτών μεταβλήθηκε επίσης σημαντικά. Ενδεικτικά, στην περίπτωση του άμορφου καταλύτη, η μετατροπή της φαινόλης έφτασε στο 98% κατά mol, ενώ η εκλεκτικότητα σε βενζόλιο έφτασε στο 80.3% κατά mol. Η προσθήκη του κοβαλτίου μειώνει την ισχύ του δεσμού Mo-S-Co του θειωμένου καταλύτη και το γεγονός αυτό αυξάνει τη δραστικότητα του καταλύτη.^[22]

Οι S. Echeandia et al.^[23] διερεύνησαν την επίδραση του υποστρώματος στην δραστικότητα καταλύτη παλλαδίου στην αντίδραση υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης. Συγκεκριμένα, τα υποστρώματα που εξετάστηκαν ήταν: (*ultrastable*) ζεόλιθος ΗΥ, αλούμινα (Al₂O₃), καθώς και συνδυασμοί των δύο υποστρωμάτων σε διάφορες αναλογίες.

Χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας εμβολικής ροής. Η αντίδραση έλαβε χώρα στους 523,573,623K σε πίεση 15 bar, ενώ η ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα (Weight Hourly Space Velocity) ήταν WHSV=0.5 h⁻¹. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα ήταν φαινόλη διαλυμένη σε κανονικό οκτάνιο.

Αναλυτικότερα, οι καταλύτες που εξετάστηκαν ως προς την δραστικότητά τους στις προαναφερόμενες συνθήκες είναι οι εξής: Pd/Al₂O₃, Pd/UHY, Pd/10%UHY-Al₂O₃, Pd/20%UHY-Al₂O₃. Η δραστικότητα εμπορικού θειωμένου καταλύτη νικελίουμολυβδαινίου χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για τη σύγκριση αυτή.

Προσδιορίστηκε ότι η βέλτιστη θερμοκρασία για την εν λόγω αντίδραση ήταν οι 523Κ. Το γεγονός αυτός δικαιολογήθηκε από το ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η αποδραστικοποίηση των καταλυτών λόγω σχηματισμού κωκ ήταν ταχύτερη. Από την άλλη πλευρά, δεν εξετάστηκαν θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους 523Κ, διότι αυτές ευνοούν το μονοπάτι της διαδοχικής υδρογόνωσης του φαινολικού δακτυλίου (*HYD*).

Ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας, η υψηλότερη μετατροπή φαινόλης παρατηρήθηκε παρουσία του καταλύτη Pd/20%UHY-Al₂O₃. Την χαμηλότερη δραστικότητα εμφάνισε ο καταλύτης Pd/UHY εκτός από την περίπτωση που η αντίδραση έλαβε χώρα στους 623Κ. Σε θερμοκρασία 523Κ, ο καταλύτης Pd/20%UHY-Al₂O₃ εμφάνισε μετατροπή αντίστοιχη με του εμπορικού θειωμένου NiMo (63% vs. 62%). Σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν και για όλους τους καταλύτες παλλαδίου, παρατηρήθηκαν κυρίως τα εξής αποξυγονωμένα προϊόντα: βενζόλιο, κυκλοεξάνιο, κυκλοεξένιο και μεθυλοκυκλοπεντάνιο. Λόγω του ότι η κυκλοεξανόλη δεν εντοπίστηκε για κανέναν από τους καταλύτες, θεωρήθηκε ότι αυτή αποτελεί ένα ενδιάμεσο προϊόν που μετατρέπεται σε κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο.

Οι καταλύτες Pd/10%UHY-Al₂O₃ και Pd/20%UHY-Al₂O₃ είχαν μεγαλύτερη απόδοση προς κυκλοεξάνιο και κυκλοεξένιο, ενώ είχαν μικρή απόδοση προς βενζόλιο, η οποία όμως αυξανόταν με τη θερμοκρασία. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για τον καταλύτη Pd/Al₂O₃. Αυτή η θερμοκρασιακή εξάρτηση της απόδοσης της αντίδρασης προς βενζόλιο είναι απόλυτα λογική, από τη στιγμή που η ισορροπία μεταξύ βενζολίου-κυκλοεξανίου-κυκλοεξενίου υπόκειται σε θερμοδυναμικούς περιορισμούς (σε υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται ο σχηματισμός βενζολίου). Για τον ίδιο ακριβώς λόγο, η εκλεκτικότητα του καταλύτη Pd/UHY επίσης παρατηρήθηκε ότι είναι αρκετά ευαίσθητη ως προς τη θερμοκρασία.^[23]

Ο Η. Weigold^[24] μελέτησε τη δραστικότητα διαφόρων φαινολικών μορίων στο μηχανισμό της απευθείας σχάσης του δεσμού άνθρακα-οξυγόνου (*DDO*), παρουσία καταλύτη κοβαλτίου-μολυβδαινίου υποστηριγμένου σε γ-Al₂O₃.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ενεργά καταλυτικά κέντρα είναι δύσκολο να προσεγγιστούν, λόγω στερεοχημικών παραγόντων. Επιπλέον, επιβεβαιώθηκε ότι το ίδιο καταλυτικό κέντρο μπορεί να ευνοήσει τόσο τον μηχανισμό σταδιακής υδρογόνωσης του αρωματικού δακτυλίου (*HYD*) όσο και αυτόν της απευθείας οξυγονόλυσης (*DDO*). Το μονοπάτι του μηχανισμού *DDO* φάνηκε να επιβραδύνεται όταν παρεμποδιζόταν η προσρόφηση της λειτουργικής ομάδας υδροξυλίου σε κάποιο ακόρεστο μεταλλικό κέντρο του καταλύτη. Αυτή η αναστολή στην προσρόφηση του υποστρώματος υδροξυλίου είναι δυνατό να συμβεί, όταν το μεταλλικό κέντρο προσροφήσει κάποια πρόσμιξη/δηλητήριο ή όταν κάποιος υποκαταστάτης του αρωματικού υποστρώματος βρίσκεται σε θέση τέτοια, ώστε να απομακρύνει την υδροξυλομάδα από το καταλυτικό κέντρο. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι σε θερμοκρασία 300°C και παρουσία του καταλύτη Co-Mo/γ-Al₂O₃, ευνοείται σχεδόν αποκλειστικά ο μηχανισμός *DDO*.^[24]

Οι S. Echeandia et al.^[25] μελέτησαν την συνέργεια νικελίου-βολφραμίου υποστηριγμένων σε ενεργό άνθρακα, αναφορικά με τη δραστικότητα του καταλύτη στην υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης.

Η δοκιμασία του εν λόγω καταλύτη έλαβε χώρα σε έναν αντιδραστήρα εμβολικής ροής σταθερής κλίνης, ο οποίος λειτουργούσε υπό σταθερή πίεση υδρογόνου ίση με 1 MPa. Εξετάστηκε το θερμοκρασιακό εύρος 423-573K, ενώ η ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα ήταν WHSV=0.5 h⁻¹.

Παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη νικελίου στο σύστημα W/AC, υπήρξε σαφής βελτίωση της αποδοτικότητας του καταλύτη. Το φαινόμενο αυτό γινόταν ακόμα πιο έντονο με αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπροσθέτως, η υποστήριξη των μετάλλων στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα είχε θετική επίπτωση στη διάρκεια ζωής του καταλύτη, διότι σχηματίστηκε και εναποτέθηκε λιγότερο κωκ στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα από ότι εναποτίθεται συνήθως στην κλασσική αλούμινα. Ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας, η ανάλυση των προϊόντων έδειξε ότι η αντίδραση ακολουθεί τόσο το *HYD* μονοπάτι όσο και το *DDO*. Αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε υψηλότερη μετατροπή της φαινόλης, καθώς και υψηλότερη εκλεκτικότητα προς κυκλοεξάνιο.^[25]

<u>Α.6 Χρωματογραφία</u>

Α.6.1 Περιγραφή της μεθόδου

Ο όρος χρωματογραφία αναφέρεται σε ένα πλήθος μεθόδων ανάλυσης και τεχνικών διαχωρισμού που βασίζονται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μίας κινητής φάσης που μπορεί να είναι υγρή ή αέρια και μίας στατικής φάσης που μπορεί να είναι στερεή ή υγρή. Αποτελεί ένα πολύτιμο αναλυτικό εργαλείο, επειδή προσφέρει τόσο ποιοτικό όσο και ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών σε μίγματα ακόμη και όταν τα φυσικά τους χαρακτηριστικά διαφέρουν ελάχιστα.

Μετά την προσθήκη του μίγματος στην στατική φάση (stationary phase), η κινητή φάση (mobile phase) ρέει συνεχώς διαμέσου της στατικής φάσης από το σημείο προσθήκης του μίγματος. Το μίγμα κατανέμεται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης και μετακινείται με τη βοήθεια της κινητής, με ένα ρυθμό που εξαρτάται από τη σχετική «έλξη» του κάθε συστατικού του μίγματος για τις δύο φάσεις. Συνεπώς, ένα συστατικό που έλκεται περισσότερο από την κινητή φάση απ' ότι από την στατική φάση, κινείται ταχύτερα με τη βοήθεια της κινητής φάσης από ένα άλλο συστατικό, το οποίο αντιθέτως έλκεται περισσότερο από τος κινητής φάσης από την Συμπερασματικά, ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου ένα συστατικό να διανύσει μια καθορισμένη απόσταση (ή η απόσταση που διανύει σε ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα) αποτελεί τη βάση του ποιοτικού προσδιορισμού στις χρωματογραφικές μεθόδους ανάλυσης.

Με βάση τη φυσική κατάσταση της κινητής φάσης διακρίνουμε την αέρια χρωματογραφία (GC-Gas Chromatography), όταν η κινητή φάση είναι αέρια και την υγρή χρωματογραφία (LC-Liquid Chromatography), στην περίπτωση που η κινητή φάση είναι υγρή. Η πιο σύγχρονη εκδοχή υγρής χρωματογραφίας είναι η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC/High Performance Liquid Chromatography), όπου με τη χρήση αξιόπιστων αντλιών υψηλής πίεσης επιτεύχθηκε σημαντική αύξηση της ταχύτητας ανάλυσης. Επιπροσθέτως, αναπτύσσεται δυναμικά και μια τεχνική ενδιάμεση των LC και GC, η οποία χρησιμοποιεί ως κινητή φάση αέριο υπό υπερκρίσιμες συνθήκες (SFC-Supercritical Fluid Chromatography). Σε κάθε περίπτωση, η στατική φάση μπορεί να είναι στερεή ή υγρή, μηχανικά ή χημικά προσδεδεμένη σε ένα στερεό υπόστρωμα. Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής, τα δείγματα αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία.^[26]

Α.6.2 Αέρια Χρωματογραφία

Η ευαισθησία, η ταχύτητα, ο μεγάλος αριθμός πληρωτικών υλικών, η ευελιξία, καθώς και η δυνατότητα αυτοματισμού έδωσαν ώθηση για την ανάπτυξη της αέριας χρωματογραφίας. Επειδή ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση, τα στερεά και υγρά δείγματα πρέπει πρώτα να αεριοποιηθούν. Αυτός είναι και ο κύριος περιορισμός της μεθόδου. Οι ενώσεις που αναλύονται με GC πρέπει να είναι θερμικά σταθερές και με ικανοποιητική πτητικότητα. Συνήθως χρησιμοποιούνται υγρές στατικές φάσεις.

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από τα εξής βασικά τμήματα: τον εισαγωγέα, τη στήλη και τον ανιχνευτή. Τη διάταξη συμπληρώνουν το φέρον αέριο και το σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας δεδομένων (ηλεκτρονικός υπολογιστής). Η ανάλυση αρχίζει με την εισαγωγή μικρής ποσότητας δείγματος σε υγρή ή αέρια μορφή. Ο ρόλος του εισαγωγέα είναι διπλός: αφενός μεν να εξατμίσει το δείγμα, αφετέρου να αναμίξει ομοιόμορφα τα συστατικά του δείγματος με την κινητή φάση (φέρον αέριο). Όταν το δείγμα εξατμιστεί παρασύρεται στη στήλη, η οποία δεν είναι παρά ένας περιτυλιγμένος σωλήνας μήκους 1-100 m. Η στήλη περιέχει το πληρωτικό υλικό (στατική φάση) και είναι τοποθετημένη σε θερμοστατούμενο φούρνο. Από την έξοδο της στήλης, η κινητή φάση περνά στον ανιχνευτή και έπειτα καταλήγει στην ατμόσφαιρα.

Η κινητή φάση είναι αδρανές αέριο (ήλιο, άζωτο) με ροή 1-25 mL/min, αναλόγως με τον τύπο της στήλης. Πριν από τη στήλη διέρχεται από φίλτρα που περιέχουν ξηραντική ουσία για την απομάκρυνση ιχνών υγρασίας και αναγωγική ουσία για την απομάκρυνση ιχνών οξυγόνου, το οποίο δηλητηριάζει τη στήλη. Στην αέρια χρωματογραφία η κινητή φάση δεν επηρεάζει την κατανομή της ουσίας στις δύο φάσεις του χρωματογραφικού συστήματος. Εντούτοις, το ιξώδες της κινητής φάσης και η ροή της επηρεάζουν τη διασπορά των προς διαχωρισμό ουσιών στήλη. Η πίεση στην κορυφή της στήλης (μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες kPa) σταθεροποιείται είτε μηχανικά είτε ηλεκτρονικά. Όταν η θερμοκρασία ανέρχεται σταδιακά, το ιξώδες των αερίων αυξάνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η αντίσταση στη ροή μέσα στη στήλη. Σαν αντιστάθμισμα πρέπει να αυξηθεί η πίεση.

Όπως προαναφέρθηκε, η στατική φάση μπορεί να είναι στερεή ή υγρή. Οι στατικές στερεές φάσεις αποτελούνται από ροφητικά υλικά, όπως: πηκτές πυριτίου, μοριακά κόσκινα, αλούμινα, πορώδες γυαλί, γραφίτη κ.α. Ο μηχανισμός διαχωρισμού βασίζεται στη διαφορετική προσροφητική ικανότητα των πληρωτικών υλικών ως προς τα διαφορετικά συστατικά του μίγματος. Χρησιμοποιούνται κυρίως για αναλύσεις αερίων ή πολύ πτητικών ενώσεων. Οι υγρές στατικές φάσεις κατατάσσονται κατά κύριο λόγο σε δύο οικογένειες: τις πολυσιλοξάνες (μη πολικές φάσεις) και τις πολυαιθυλενογλυκόλες (πολικές φάσεις). Οι υγρές φάσεις πρέπει να παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα και χημική αδράνεια.

Αναφορικά με τον θερμικό προγραμματισμό, οι χαμηλές θερμοκρασίες αυξάνουν γενικά τη διαχωριστική ικανότητα σε έναν διαχωρισμό αέριας χρωματογραφίας. Οι περισσότερες όμως αναλύσεις διεξάγονται με θερμοπρογραμματισμό, δηλαδή με άνοδο της θερμοκρασίας ανάλυσης με συγκεκριμένο ρυθμό, προκειμένου να μειωθεί ο χρόνος ανάλυσης των λιγότερο πτητικών ουσιών. Συνήθως, όταν επιτευχθεί η τελική θερμοκρασία (που καθορίζεται από την ανάλυση αλλά και από τα θερμοκρασιακά όρια του πληρωτικού υλικού), ακολουθεί ένα ισοθερμοκρασιακό στάδιο για να απομακρυνθούν διάφορες προσμίξεις από τη στήλη.

Οι ανιχνευτές διακρίνονται σε καθολικούς, οι οποίοι ανταποκρίνονται σε κάθε είδους ουσία που εξέρχεται από τη στήλη και σε εκλεκτικούς που ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένο είδος ουσιών. Τα όρια ανίχνευσης εξαρτώνται από τον τύπο του ανιχνευτή και κυμαίνονται από ng/L έως g/L. Οι πιο συνηθισμένοι ανιχνευτές είναι ο *TCD* (*Thermal Conductivity Detector*) και ο *FID* (*Flame Ionization Detector*). Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή *FID*.^[26]

Α.6.3 Βαθμονόμηση και Πρότυπα

Οι μέθοδοι βαθμονόμησης με βάση πρότυπα και εσωτερικά πρότυπα, καθώς και η μέθοδος της σταθερής προσθήκης χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφία ανάλογα με τις ανάγκες της ανάλυσης και της φύσης του δείγματος. Καθένα από τα συστατικά του δείγματος απαιτεί τη δική του βαθμονόμηση, επειδή το σήμα των ανιχνευτών δεν είναι το ίδιο για ίδιες συγκεντρώσεις διαφορετικών συστατικών.

Ως πρότυπα δείγματα (calibration standards) θεωρούνται τα δείγματα για τα οποία είναι γνωστές οι συγκεντρώσεις των συστατικών τους. Η μέθοδος των (εξωτερικών) προτύπων είναι η πλέον απλή μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού και περιλαμβάνει την παρασκευή μίας σειράς προτύπων με σύνθεση παρόμοια με αυτή του

δείγματος. Λαμβάνει χώρα η χρωματογραφική ανάλυση των προτύπων και κατασκευάζονται διαγράμματα υψών/εμβαδών σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση. Η σχέση αυτή μεταξύ υψών/εμβαδών και συγκεντρώσεων θα πρέπει να είναι γραμμική και να διέρχεται από την αρχή των αξόνων.

Η παραπάνω μέθοδος είναι δυνατό να επεκταθεί και να καταστεί περισσότερο ακριβής, αν χρησιμοποιηθεί μία σειρά από πρότυπα δείγματα διαφορετικών γνωστών συγκεντρώσεων κάποιας ουσίας, ώστε να προκύψει μία καμπύλη βαθμονόμησης (calibration curve), η οποία επίσης θα πρέπει να είναι γραμμική και να διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Η κλίση της ευθείας βαθμονόμησης καλείται συντελεστής βαθμονόμησης και συνήθως συμβολίζεται με *K*. Η πιο σημαντική πηγή σφαλμάτων στη μάθοδο αυτή είναι ο ενυόμενος όγκος. Το πρόβλημα αυτό εντείνεται στην περίπτωση της αέριας χρωματογραφίας, λόγω των μικρών όγκων (της τάξης του 1 μL) και του ότι το σημείο εισαγωγής του δείγματος βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, γεγονός που προκαλεί κάποιο ποσοστό εξάτμισης από το άκρο της βελόνας. Τα σφάλματα που οφείλονται στις διακυμάνσεις του όγκου είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν με χρήση ειδικών περιστρεφόμενων βαλβίδων.

Στην ανάλυση ιχνών (δηλαδή συστατικών που βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στο υπό εξέταση δείγμα) προτιμάται η μέθοδος που βασίζεται στο σχετικό συντελεστή απόκρισης (relative response factor). Στη μέθοδο αυτή, τα εμβαδά των κορυφών των ενώσεων που πρόκειται να μετρηθούν ποσοτικά, συγκρίνονται με το εμβαδόν της κορυφής μίας συγκεκριμένης ουσίας αναφοράς, η οποία καλείται εσωτερικό πρότυπο (internal standard). Η ουσία αυτή βρίσκεται σε γνωστή συγκέντρωση σε κάθε δείγμα. Η εν λόγω τεχνική εξαλείφει σφάλματα που οφείλονται στη μεταβλητότητα του ενυόμενου όγκου ή σε πιθανή αστάθεια του οργάνου μεταξύ των διαφορετικών εισαγωγών των δειγμάτων.^[26]

<u>Α.6.4 Ανιχνευτής φλόγας ιονισμού (FID)</u>

Ο ανιχνευτής αυτός είναι κατάλληλος για αναλύσεις οργανικών ουσιών. Οι οργανικές ουσίες καθώς εισέρχονται στον ανιχνευτή καίγονται δημιουργώντας φορτισμένα σωματίδια (ιόντα και ηλεκτρόνια). Ως εκ τούτου δημιουργείται ένα ρεύμα μικρής έντασης μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, στα οποία υπάρχει διαφορά δυναμικού 100-300 V. Ο καυστήρας αποτελεί το ένα από τα δύο ηλεκτρόδια. Το άλλο ηλεκτρόδιο είναι φορτισμένο θετικά και συλλέγει το ρεύμα που δημιουργείται (10⁻¹² A). Το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε μετρήσιμη διαφορά δυναμικού. Όταν χρησιμοποιείται με τριχοειδή στήλη, τότε για την ρύθμιση της ροής εκτός από το φέρον αέριο χρησιμοποιείται και ένα βοηθητικό αέριο.

Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα μιας οργανικής ένωσης, τόσο ο αριθμός των ιόντων που προέρχονται από τον ιονισμό τους είναι μεγαλύτερος και κατά συνέπεια το σήμα του ανιχνευτή είναι επίσης αυξημένο. Η ευαισθησία του *FID* είναι υψηλή (10⁻¹³ g/s), ενώ η δυναμική του περιοχή είναι πολύ υψηλή (10⁷). Όσον αφορά στα μειονεκτήματα του ανιχνευτή, ο *FID* δεν ανταποκρίνεται σε αέρια που δεν καίγονται (όπως νερό, διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του θείου και του αζώτου), ενώ είναι καταστροφικός για το δείγμα.^[26]

Α.7 Ισοζύγιο μάζας σε αντιδραστήρα ιδανικής εμβολικής ροής

Σε αυτή την παράγραφο πρόκειται να αναπτυχθεί το ισοζύγιο μάζας που διέπει τη λειτουργία ενός αντιδραστήρα ιδανικής εμβολικής ροής σε μόνιμες συνθήκες. Στόχος είναι η εξαγωγή της σχέσης εκείνης που επιτρέπει τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων μίας χημικής αντίδρασης μέσω της αξιοποίησης πειραματικών δεδομένων.

Έστω το αντιδρών συστατικό Α. Το ισοζύγιο μάζας του συστατικού αυτού θα έχει ως εξής:

Δεδομένου ότι το ισοζύγιο αναπτύσσεται για την περίπτωση μόνιμων συνθηκών λειτουργίας, ο όρος της συσσώρευσης θα ισούται με μηδέν. Το ίδιο ισχύει και για τον όρο της παραγωγής, αν θεωρηθεί ότι το Α αποκλειστικά καταναλώνεται. Αντικαθιστώντας καταλλήλως και τους υπόλοιπους όρους της εξίσωσης του ισοζυγίου προκύπτουν τα ακόλουθα:

$$F_{A_0} - (F_{A_0} + dF_A) - (-r'_A) \cdot dm_{cat} = 0 \Leftrightarrow -dF_A = (-r'_A) \cdot dm_{cat}$$

Επισημαίνεται ότι ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης είναι εκφρασμένος ανά μονάδα μάζας καταλύτη. Στη συνέχεια, θα θεωρηθεί ότι η ανάλυση αφορά σε κινητική που είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης του αντιδρώντος Α και ενός συντελεστή α, ο οποίος εκφράζει την δραστικότητα του καταλύτη μετά από συγκεκριμένο χρόνο λειτουργίας λόγω αποδραστικοποίησης:

$$-dF_{A} = (-r'_{A}) \cdot dm_{cat} = \alpha \cdot k'(T) \cdot C_{A}^{ord} \cdot dm_{cat}$$

όπου k' είναι ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης εκφρασμένος ανά μονάδα μάζας καταλύτη και ord είναι η τάξη της αντίδρασης (ως προς το συστατικό Α). Θεωρώντας ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση (δεν χρειάζεται να υπεισέλθει παράγοντας διόγκωσης), τότε οι όροι της συγκέντρωσης και της ροής του Α αναπτύσσονται ως εξής:

$$-d[F_{A_0} \cdot (1 - x_A)] = \alpha \cdot k'(T) \cdot [C_{A_0} \cdot (1 - x_A)]^{ord} \cdot dm_{cat} \Leftrightarrow$$
$$F_{A_0} \cdot dx_A = \alpha \cdot k'(T) \cdot C_{A_0}^{ord} \cdot [(1 - x_A)]^{ord} \cdot dm_{cat} \Leftrightarrow$$

$$\frac{\mathrm{dx}_{\mathrm{A}}}{[(1-\mathrm{x}_{\mathrm{A}})]^{\mathrm{ord}}} = \frac{\alpha \cdot \mathrm{k}'(\mathrm{T}) \cdot \mathrm{C}_{\mathrm{A}_{0}} \stackrel{\mathrm{ord}}{\longrightarrow} \mathrm{dm}_{\mathrm{cat}}}{\mathrm{F}_{\mathrm{A}_{0}}} \overleftrightarrow{}$$

$$\int_{0}^{x_{A}} \frac{dx_{A}}{[(1-x_{A})]^{\text{ord}}} = \frac{\alpha \cdot k'(T) \cdot C_{A_{0}}^{\text{ord}}}{F_{A_{0}}} \cdot m_{\text{cat}} \Leftrightarrow$$

$$\left[-\frac{(1-x_A)^{1-\text{ord}}}{1-\text{ord}}\right]_0^{x_A} = \frac{\alpha \cdot k'(T) \cdot C_{A_0}^{\text{ord}}}{C_{A_0} \cdot F} \cdot m_{\text{cat}}$$

όπου F είναι η ροή της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα. Έπειτα:

$$-\frac{(1-x_A)^{1-\text{ord}}}{1-\text{ord}} + \frac{1^{1-\text{ord}}}{1-\text{ord}} = \alpha \cdot k'(T) \cdot C_{A_0}^{\text{ord}-1} \cdot \frac{m_{\text{cat}}}{F} \Leftrightarrow$$

$$\frac{1 - (1 - x_A)^{1 - ord}}{(1 - ord) \cdot \alpha \cdot C_{A_0}^{ord - 1}} = k'(T) \cdot \frac{m_{cat}}{F} = k'(T) \cdot \frac{1}{WHSV} \quad (1)$$

Α.8 Μαθηματικά Εργαλεία

<u>A.8.1 Μέθοδος Runge-Kutta 4^{ης} τάξης^[27]</u>

Πολλά από τα προβλήματα που εμφανίζονται στις θετικές επιστήμες διατυπώνονται με διαφορικές εξισώσεις. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο στον κλάδο της μηχανικής χημικών διεργασιών, καθώς τα ισοζύγια μάζας εμπεριέχουν (τουλάχιστον) μία έκφραση ρυθμού, με τον οποίο διεξάγεται κάποια χημική αντίδραση. Ένα από τα δεδομένα που συνήθως είναι διαθέσιμα για την επίλυση των διαφορικών αυτών εξισώσεων και άρα τον προσδιορισμό των ζητούμενων μεγεθών, είναι οι αρχικές τιμές των μεγεθών αυτών (αρχικές συνθήκες). Τα προβλήματα αυτά καλούνται προβλήματα αρχικών τιμών.

Αρκετά συχνά, οι διαφορικές εξισώσεις που μοντελοποιούν ένα σύστημα χημικών αντιδράσεων είναι πεπλεγμένες μεταξύ τους, επομένως η αναλυτική τους επίλυση είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, χρησιμοποιούνται

προσεγγιστικές μέθοδοι για την επίλυση των προβλημάτων αυτών, οι οποίες δίνουν τα ακριβέστερα δυνατά αποτελέσματα. Μία από αυτές είναι και η μέθοδος Runge-Kutta 4^{ης} τάξης, η οποία είναι η πλέον διαδεδομένη για την επίλυση συστημάτων διαφορικών εξισώσεων που προκύπτουν από κατάστρωση των ισοζυγίων μάζας σε έναν αντιδραστήρα. Η μέθοδος αυτή έχει ως εξής:

Έστω το παρακάτω σύστημα δύο πεπλεγμένων μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης:

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x, y) \kappa \alpha t \frac{dy}{dt} = g(t, x, y),$$
όπου x(t₀) = x₀ και y(t₀) = y₀

οι οποίες επιλύονται στο χρονικό διάστημα te[t₀,t_n]. Εάν το εν λόγω διάστημα διαμεριστεί σε n-1 ισομήκη διαστήματα μήκους h, τότε η εκτίμηση της λύσης (x_i,y_i) του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων στο σημείο t_i (όπου i=1,2,...,n) έχει ως εξής:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{i} &= \mathbf{x}_{i-1} + \frac{\left(\mathbf{K}_{i-1,1} + 2 \cdot \mathbf{K}_{i-1,2} + 2 \cdot \mathbf{K}_{i-1,3} + \mathbf{K}_{i-1,4}\right)}{6} \\ \mathbf{y}_{i} &= \mathbf{y}_{i-1} + \frac{\left(\mathbf{L}_{i-1,1} + 2 \cdot \mathbf{L}_{i-1,2} + 2 \cdot \mathbf{L}_{i-1,3} + \mathbf{L}_{i-1,4}\right)}{6} \end{aligned}$$

όπου:

$$\begin{split} K_{i-1,1} &= h \cdot f(t_{i-1}, x_{i-1}, y_{i-1}) \\ L_{i-1,1} &= h \cdot g(t_{i-1}, x_{i-1}, y_{i-1}) \\ K_{i-1,2} &= h \cdot f\left(t_{i-1} + \frac{h}{2}, x_{i-1} + \frac{K_{i-1,1}}{2}, y_{i-1} + \frac{L_{i-1,1}}{2}\right) \\ L_{i-1,2} &= h \cdot g\left(t_{i-1} + \frac{h}{2}, x_{i-1} + \frac{K_{i-1,1}}{2}, y_{i-1} + \frac{L_{i-1,1}}{2}\right) \end{split}$$

$$\begin{split} & K_{i-1,3} = h \cdot f\left(t_{i-1} + \frac{h}{2}, x_{i-1} + \frac{K_{i-1,2}}{2}, y_{i-1} + \frac{L_{i-1,2}}{2}\right) \\ & L_{i-1,3} = h \cdot g\left(t_{i-1} + \frac{h}{2}, x_{i-1} + \frac{K_{i-1,2}}{2}, y_{i-1} + \frac{L_{i-1,2}}{2}\right) \\ & K_{i-1,4} = h \cdot f\left(t_{i-1} + h, x_{i-1} + K_{i-1,3}, y_{i-1} + L_{i-1,3}\right) \\ & L_{i-1,4} = h \cdot g\left(t_{i-1} + h, x_{i-1} + K_{i-1,3}, y_{i-1} + L_{i-1,3}\right) \end{split}$$

42

Α.8.2 Μέθοδος απαλοιφής Gauss (Gauss Elimination)^[28]

Η πιο διαδεδομένη άμεση μέθοδος επίλυσης γραμμικών συστημάτων είναι η *απαλοιφή Gauss*. Η σημαντικότητα και η ευρύτητα εφαρμογής αυτής της μεθόδου δικαιολογούνται από το γεγονός ότι αρκετές από τις αριθμητικές μεθόδους επίλυσης αλγεβρικών και διαφορικών εξισώσεων – είτε γραμμικών είτε μη γραμμικών – έχουν ως τελικό στόχο να καταλήξουν στην επίλυση ενός τετραγωνικού γραμμικού συστήματος αλγεβρικών εξισώσεων (π.χ μέθοδος Newton, μέθοδος Galerkin-πεπερασμένων στοιχείων κ.α).

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε δύο επιμέρους φάσεις:

1) Άνω τριγωνοποίηση του πίνακα Α (πίνακας συντελεστών των αγνώστων)

Η άνω τριγωνοποίηση είναι μια διαδικασία μετατροπής του συστήματος A·x=B, όπου A∈R^{nxn} αντιστρέψιμος πίνακας και B∈Rⁿ, σε ένα ισοδύναμο σύστημα, στο οποίο όλοι οι συντελεστές των αγνώστων κάτω από την κύρια διαγώνιο είναι μηδέν. Έτσι, η τελευταία εξίσωση θα περιέχει μόνο έναν άγνωστο. Η διαδικασία αυτή έχει ως εξής:

Έστω το παρακάτω γραμμικό σύστημα:

E₁:
$$a_{11} \cdot x_1 + a_{12} \cdot x_2 + \dots + a_{1n} \cdot x_n = b_1$$

E₂: $a_{21} \cdot x_2 + a_{22} \cdot x_2 + \dots + a_{2n} \cdot x_n = b_2$
:
E_n: $a_{n1} \cdot x_n + a_{n2} \cdot x_2 + \dots + a_{nn} \cdot x_n = b_n$

με a_{ii}≠0, i=1,2,...,n.

Πολλαπλασιάζουμε τα μέλη της εξίσωσης E_1 διαδοχικά επί $-\frac{\alpha_{21}}{\alpha_{11}}, -\frac{\alpha_{31}}{\alpha_{11}}, ..., -\frac{\alpha_{n1}}{\alpha_{11}}$ και οι νέες εξισώσεις προστίθενται αντίστοιχα στις εξισώσεις E_1 , E_2 ,..., E_n . Με τον τρόπο αυτό, απαλείφεται ο άγνωστος x_1 από τις εξισώσεις αυτές, οπότε προκύπτει το ισοδύναμο σύστημα:

$$\begin{split} E_1: a_{11} \cdot x_1 + a_{12} \cdot x_2 + \cdots + a_{1n} \cdot x_n &= b_1 \\ E_2: & a_{22}^{(1)} \cdot x_2 + \cdots + a_{2n}^{(1)} \cdot x_n &= b_2^{(1)} \\ & \vdots \\ E_n: & a_{n2}^{(1)} \cdot x_2 + \cdots + a_{nn}^{(1)} \cdot x_n &= b_n^{(1)} \end{split}$$

Πολλαπλασιάζουμε τα μέλη της εξίσωσης E_2 διαδοχικά επί $-\frac{\alpha_{32}^{(1)}}{\alpha_{22}^{(1)}}, -\frac{\alpha_{42}^{(1)}}{\alpha_{22}^{(1)}}, \dots, -\frac{\alpha_{n2}^{(1)}}{a_{22}^{(1)}}$ και οι νέες εξισώσεις προστίθενται αντίστοιχα στις εξισώσεις E_3, E_4, \dots, E_n . Με τον τρόπο αυτό, απαλείφεται ο άγνωστος x_2 από τις εξισώσεις αυτές, οπότε προκύπτει το ισοδύναμο σύστημα:

$$\begin{split} E_1: a_{11} \cdot x_1 + a_{12} \cdot x_2 + a_{13} \cdot x_3 + \cdots + a_{1n} \cdot x_n &= b_1 \\ E_2: & a_{22}^{(1)} \cdot x_2 + a_{23}^{(1)} \cdot x_3 + \cdots + a_{2n}^{(1)} \cdot x_n &= b_2^{(1)} \\ E_3: & a_{33}^{(2)} \cdot x_3 + \cdots + a_{3n}^{(2)} \cdot x_n &= b_3^{(2)} \\ & \vdots \\ E_n: & a_{n3}^{(2)} \cdot x_3 + \cdots + a_{nn}^{(2)} \cdot x_n &= b_n^{(2)} \end{split}$$

Συνεχίζοντας με όμοιο τρόπο τη διαδικασία απαλοιφής των αγνώστων, καταλήγουμε στο άνω-τριγωνικό – ισοδύναμο με το αρχικό – σύστημα εξισώσεων:

$$\begin{split} E_{1}: a_{11} \cdot x_{1} + a_{12} \cdot x_{2} + a_{13} \cdot x_{3} + \cdots + a_{1n} \cdot x_{n} &= b_{1} \\ E_{2}: & a_{22}^{(1)} \cdot x_{2} + a_{23}^{(1)} \cdot x_{3} + \cdots + a_{2n}^{(1)} \cdot x_{n} &= b_{2}^{(1)} \\ E_{3}: & a_{33}^{(2)} \cdot x_{3} + \cdots + a_{3n}^{(2)} \cdot x_{n} &= b_{3}^{(2)} \\ & \vdots \\ E_{n}: & a_{nn}^{(n-1)} \cdot x_{n} &= b_{n}^{(n-1)} \end{split}$$

Στο σημείο αυτό ολοκληρώνεται η διαδικασία της άνω-τριγωνοποίησης.

2) Πίσω-Αντικατάσταση

Αρχίζοντας από την τελευταία εξίσωση, υπολογίζεται ο άγνωστος $x_n = \frac{b_n^{(n-1)}}{a_{nn}^{(n-1)}}$. Η τιμή αυτή αντικαθιστάται στην n-1 εξίσωση και έτσι υπολογίζεται ο άγνωστος x_{n-1} . Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται έως ότου προσδιοριστεί και ο άγνωστος x_1 .

A.8.3 Μέθοδος Newton (Newton-Raphson)^[27]

Η μέθοδος Newton ή Newton-Raphson ενδείκνυται για την αριθμητική επίλυση μη γραμμικών εξισώσεων, καθώς και συστημάτων μη γραμμικών εξισώσεων, λόγω της ταχείας σύγκλισής της. Ωστόσο, όπως ισχύει για όλες τις αριθμητικές τεχνικές, ο χρήστης θα πρέπει να έχει πολύ καλή φυσική αντίληψη του αντικειμένου που εξετάζει, έτσι ώστε να είναι σε θέση αφενός να προβλέπει τις αδυναμίες που ενδέχεται να εμφανίσει η εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδος και αφετέρου να δώσει τις κατάλληλες αρχικές τιμές που θα οδηγήσουν σε επιτυχή πορεία της μεθόδου.

Όσο αφορά την επίλυση συστημάτων μη γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων, η μέθοδος Newton έχει ως εξής:

Έστω το παρακάτω σύστημα:

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

όπου,

😿 το διάνυσμα των αγνώστων και

f: το διάνυσμα των συναρτήσεων

Η μέθοδος Newton βασίζεται στη χρήση του αναπτύγματος Taylor των μη γραμμικών εξισώσεων στην περιοχή γύρω από μια αρχική εκτίμηση της λύσης, την αποκοπή των όρων μεγαλύτερης τάξης, τη διατήρηση μόνο των γραμμικών όρων και τη σταδιακή βελτίωση της αρχικής εκτίμησης (όπως ακριβώς γίνεται αντίστοιχα στην απλούστερη περίπτωση μίας εξίσωσης). Μετά από την διαδικασία αυτή αποκοπής των μη γραμμικών όρων των n μη γραμμικών εξισώσεων, το αρχικό σύστημα καταλήγει να είναι γραμμικό.

Στο σημείο αυτό, ορίζεται το σφάλμα (κάθε επανάληψης) στην εκτίμηση καθενός αγνώστου:

$$\begin{split} \delta_1 &= x_1 - x_1^{(0)} \\ &\vdots \\ \delta_n &= x_n - x_n^{(0)} \end{split}$$

Έπειτα λοιπόν από τις ενέργειες αυτές, το αρχικό προς επίλυση σύστημα καταλήγει να έχει την παρακάτω μορφή:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_{1[\vec{x}^{(0)}]}} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_{n[\vec{x}^{(0)}]}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_{1[\vec{x}^{(0)}]}} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_{n[\vec{x}^{(0)}]}} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta_1 \\ \vdots \\ \delta_n \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} f_1(\vec{x}^{(0)}) \\ \vdots \\ f_n(\vec{x}^{(0)}) \end{bmatrix}$$

Η παραπάνω σχέση είναι της μορφής *A* · *x*=*B*, όπου ο πίνακας A στην προκειμένη περίπτωση καλείται *Ιακωβιανός πίνακας* του συστήματος. Μπορεί επομένως να επιλυθεί ως προς δ₁, δ₂,..., δ_n με χρήση είτε της απαλοιφής Gauss που αναλύεται παραπάνω είτε οποιασδήποτε άλλης μεθόδου επίλυσης συστημάτων γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων (π.χ *Jacobi, Gauss-Seidel*). Έπειτα, μπορούν πλέον να προσδιοριστούν οι άγνωστοι x₁, x₂,..., x_n σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

$$\begin{array}{l} x_1 = \delta_1 + x_1^{(0)} \\ \vdots \\ x_n = \delta_n + x_n^{(0)} \end{array}$$

Αυτές δεν θα είναι οι ακριβείς λύσεις, αλλά οι βελτιωμένες εκτιμήσεις των λύσεων. Συμβολίζονται με $x_1^{(1)}$,..., $x_n^{(1)}$ (αντίστοιχα τα δ_iγίνονται $\delta_1^{(1)}$,..., $\delta_n^{(1)}$) και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι η νόρμα του διανύσματος σφάλματος να γίνει μικρότερη από μία τιμή ανοχής (tolerance), η οποία ορίζεται από το χρήστη (κριτήριο τερματισμού της μεθόδου).

Α.8.4 Μέθοδος αριστοποίησης Nelder-Mead Simplex^[29]

Η μέθοδος Nelder-Mead είναι μια ευρέως εφαρμοζόμενη αριθμητική μέθοδος αριστοποίησης, η οποία χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό του ελαχίστου ή μεγίστου μίας μη γραμμικής αντικειμενικής συνάρτησης n-πραγματικών μεταβλητών σε έναν πολυδιάστατο χώρο, αποτελώντας ουσιαστικά τροποποίηση της μεθόδου Simplex, όπως αυτή εφαρμόζεται για την αντιμετώπιση γραμμικών προβλημάτων αριστοποίησης. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί μόνο τις παραγόμενες τιμές της συνάρτησης και όχι τις τιμές των παραγώγων της, διότι αυτές θεωρούνται άγνωστες.

Σε κάθε βήμα της μεθόδου παράγεται ένα σύμπλεγμα (simplex), δηλαδή ένας μη μηδενικός χώρος n-διαστάσεων, ο οποίος περιέχει μέσα του το γεωμετρικό τόπο n+1 κορυφών που σχηματίζονται από τα διανύσματα των μεταβλητών της προς αριστοποίηση συνάρτησης. Με κάθε επανάληψη παράγεται ένα νέο σύμπλεγμα. Οι επαναλήψεις συνεχίζονται έως ότου ολοκληρωθεί ένας συγκεκριμένος αριθμός επαναλήψεων που ορίζεται από το χρήστη ή μέχρι να ικανοποιηθεί κάποιο κριτήριο τερματισμού που ορίζεται και πάλι από το χρήστη. Η μετακίνηση του πλέγματος των κορυφών γίνεται με τρείς διαφορετικούς τρόπους: με αντανάκλαση, με διαστολή και με συστολή.

Έστω μια μη γραμμική συνάρτηση *f*, η οποία περιέχει δύο πραγματικές μεταβλητές. Αρχικά δίνονται από το χρήστη οι αρχικές εκτιμήσεις των μεταβλητών αυτών, οι οποίες εκτιμώνται ότι βρίσκονται κοντά στις βέλτιστες. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται η πρώτη κορυφή του πλέγματος. Σύμφωνα με τη μέθοδο, απαιτούνται δύο ακόμη εκτιμήσεις προκειμένου να σχηματιστούν και οι υπόλοιπες δύο κορυφές του πλέγματος (δύο μεταβλητές→2+1=3 κορυφές). Οι εκτιμήσεις αυτές είναι δυνατό να γίνουν με κάποια συγκεκριμένη μεθοδολογία (π.χ προσθέτοντας κάποιο σταθερό όρο) ή τυχαία.

Σε κάθε επανάληψη της μεθόδου εκτελούνται τα βήματα που περιγράφονται παρακάτω:

1. Οι τρείς τιμές της αντικειμενικής συνάρτησης διατάσσονται κατά αύξουσα σειρά, δηλαδή:

$$f_1^{(k)} \le f_2^{(k)} \le f_3^{(k)}$$

όπου k είναι ο αριθμός της επανάληψης, f₁ η τιμή της συνάρτησης που βρίσκεται πιο κοντά στην ελάχιστη τιμή, με αντίστοιχο διάνυσμα μεταβλητών $\vec{x_1}$, και f₃ η τιμή της συνάρτησης που βρίσκεται πιο μακριά από την ελάχιστη τιμή, με αντίστοιχο διάνυσμα μεταβλητών $\vec{x_3}$.

2. Υπολογίζεται το διάνυσμα $\vec{x_0}$, το οποίο αποτελεί το κεντροειδές των παραπάνω διανυσμάτων εκτός του $\vec{x_3}$ και προκύπτει ως εξής:

$$\overrightarrow{\mathbf{x}_0} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} \overrightarrow{\mathbf{x}_i}$$

3. Μετακίνηση του πλέγματος των κορυφών με αντανάκλαση. Δημιουργείται το διάνυσμα $\vec{x_r}$, το οποίο αποτελεί την αντανάκλαση του διανύσματος $\vec{x_3}$ στην αντίθετη κατεύθυνση και προκύπτει ως εξής:

$$\overrightarrow{\mathbf{x}_{\mathrm{r}}} = (1+\mathrm{a}) \cdot \overrightarrow{\mathbf{x}_{\mathrm{0}}} - \mathrm{a} \cdot \overrightarrow{\mathbf{x}_{\mathrm{3}}}$$

όπου η παράμετρος α>0 καλείται σταθερά αντανάκλασης και προσδιορίζεται ως ακολούθως:

$$\alpha = \frac{\alpha \pi \delta \sigma \tau \alpha \sigma \eta \mu \epsilon \tau \alpha \xi \delta \overline{x_r} \kappa \alpha \iota \overline{x_0}}{\alpha \pi \delta \sigma \tau \alpha \sigma \eta \mu \epsilon \tau \alpha \xi \delta \overline{x_3} \kappa \alpha \iota \overline{x_0}}$$

Το διάνυσμα $\overrightarrow{x_3}$ αντικαθίσταται λοιπόν από το διάνυσμα $\overrightarrow{x_r}$ που προέκυψε από την αντανάκλασή του.

4. Μετακίνηση του πλέγματος των κορυφών με διαστολή. Στην περίπτωση που ισχύει $f(\vec{x_r}) \le f(\vec{x_1})$, τότε η μέθοδος συνεχίζεται με τον υπολογισμό του διανύσματος $\vec{x_e}$, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε μια νέα πιο χαμηλή τιμή στην αντικειμενική συνάρτηση. Γεωμετρικά, αυτό αντιστοιχεί σε μια διαστολή του χώρου που σχημάτιζαν οι κορυφές μετά την αντανάκλαση. Ο υπολογισμός του διανύσματος $\vec{x_e}$ έχει ως εξής:

$$\overrightarrow{\mathbf{x}_{e}} = \gamma \cdot \overrightarrow{\mathbf{x}_{r}} + (1 - \gamma) \cdot \overrightarrow{\mathbf{x}_{0}}$$

όπου η παράμετρος γ (γ>1, γ>α) καλείται συντελεστής διαστολής και ορίζεται ως ακολούθως:

$$\gamma = \frac{\alpha \pi \acute{o} \sigma \tau \alpha \sigma \eta \ \mu \epsilon \tau \alpha \xi \acute{v} \ \overline{x_e} \ \kappa \alpha \iota \ \overline{x_0}}{\alpha \pi \acute{o} \sigma \tau \alpha \sigma \eta \ \mu \epsilon \tau \alpha \xi \acute{v} \ \overline{x_r} \kappa \alpha \iota \ \overline{x_0}}$$

5. Μετακίνηση του πλέγματος των κορυφών με συστολή. Στην περίπτωση που ισχύει ότι $f(\overrightarrow{x_1}) \leq f(\overrightarrow{x_2}) \leq f(\overrightarrow{x_r}) \leq f(\overrightarrow{x_3})$, τότε το επόμενο βήμα είναι η συστολή του γεωμετρικού χώρου των κορυφών. Αν ισχύει $f(\overrightarrow{x_1}) < f(\overrightarrow{x_3})$ τότε το $f(\overrightarrow{x_3})$ αντικαθιστάται από το $f(\overrightarrow{x_r})$, αλλιώς η διαδικασία συνεχίζεται κανονικά με τον υπολογισμό του διανύσματος $\overrightarrow{x_c}$ από τον παρακάτω τύπο:

$$\overrightarrow{\mathbf{x}_{c}} = \beta \cdot \overrightarrow{\mathbf{x}_{3}} + (1 - \beta) \cdot \overrightarrow{\mathbf{x}_{0}}$$

όπου η παράμετρος β (0<β<1) καλείται συντελεστής συστολής και ορίζεται ως ακολούθως:

$$\beta = \frac{\alpha \pi \delta \sigma \tau \alpha \sigma \eta \mu \epsilon \tau \alpha \xi \delta \overline{x_c} \kappa \alpha t \overline{x_0}}{\alpha \pi \delta \sigma \tau \alpha \sigma \eta \mu \epsilon \tau \alpha \xi \delta \overline{x_3} \kappa \alpha t \overline{x_0}}$$

Av ισχύει f($\vec{x_c}$)<f($\vec{x_3}$) τότε το f($\vec{x_3}$) αντικαθιστάται από το f($\vec{x_c}$) και ολοκληρώνεται η συγκεκριμένη επανάληψη, αλλιώς θεωρείται ότι η μεθοδολογία δεν οδηγεί σε σωστό αποτέλεσμα, οπότε γίνεται αντικατάσταση όλων των διανυσμάτων $\vec{x_1}$ με τα $\vec{x_1} = \frac{\vec{x_1} + \vec{x_1}}{2}$ και επαναλαμβάνεται από την αρχή η διαδικασία της αντανάκλασης.

Επισημαίνεται στο σημείο αυτό ότι για τις παραμέτρους α,β,γ χρησιμοποιήθηκαν τελικά οι πιο κοινώς εφαρμοζόμενες: α=1, γ=2, β=0.5.

Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται το λογικό διάγραμμα ροής της μεθόδου Nelder-Mead.



Σχήμα 11: Λογικό διάγραμμα ροής μεθόδου Nelder-Mead Simplex.

Β. Πειραματικό Μέρος

Β.1 Εργαστηριακή μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας

<u>Β.1.1 Γενικά στοιχεία</u>

Η πλειοψηφία των διαφόρων τμημάτων της μονάδας αυτής (π.χ σωληνώσεις, αντιδραστήρας, συνδέσεις) είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα SS316. Οι χρησιμοποιούμενοι σωλήνες αποτελούνται από ανοξείδωτο χάλυβα εξωτερικής διαμέτρου 1/8΄΄ και εσωτερικής διαμέτρου 2.1 mm. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η ελαχιστοποίηση των νεκρών όγκων λειτουργίας και διασφαλίζεται η κατά το δυνατόν γρήγορη απόκριση της μονάδας σε οποιαδήποτε μεταβολή. Στον Πίνακα 2 καταγράφονται τα όρια λειτουργίας της μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας.

Λειτουργική Παράμετρος	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή	
Θερμοκρασία (°C)	30.0	400.0	
Πίεση (bar)	1.0	90.0	
Παροχή εισόδου αερίου (^{NL})	0.3	15.0	
Παροχή εισόδου υγρού (^{mL})	1.0	600.0	

Β.1.2 Διάγραμμα ροής μονάδας

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται φωτογραφία της μίνι-κλίμακας μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας και στο Σχήμα 13 το διάγραμμα ροής της.



Σχήμα 12: Μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας.





Σχήμα 13: Διάγραμμα σωληνώσεων και οργάνων (P&ID) της μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας.

Όπου:

- GC 1: φιάλη αζώτου
- GC 2: φιάλη υδρογόνου
- RV 1-3: μειωτήρες πίεσης
- ΡΙ1-10: αναλογικά και ηλεκτρονικά μανόμετρα
- SV 1: τρίοδος ηλεκτροβάνα
- PV 1: πνευματική βάνα ρύθμισης ροής υδρογόνου
- BV 1-12: σφαιροειδείς βάνες (παρακάμψεις και χειροκίνητη επέμβαση)
- SEAL 1-3: κοχλιωτές τάπες
- PIC: ενδεικτικός ρυθμιστής πίεσης
- FI: ηλεκτρονικό ενδεικτικό ροής
- CV 1-3: ανεπίστροφες βάνες
- TWV 1: τρίοδη βάνα
- ΡΡ1: δοσιμετρική αντλία
- V1: δοχείο υγρής τροφοδοσίας
- V2: δοχείο συλλογής υγρής τροφοδοσίας
- Β1: ηλεκτρονικός ζυγός
- RFV 1: ασφαλιστική δικλείδα πίεσης
- CW 1: μονωτικό για προστασία τροφοδοσίας και ηλεκτρονικών τμημάτων
- R 1: σπειροειδής αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων, μίνι κλίμακας
- RS 1: ηλεκτρική αντίσταση φούρνου για θέρμανση αντιδραστήρα
- BL 1: φυσητήρας για αποφυγή υπερθέρμανσης του αντιδραστήρα
- TI 1-3: θερμοστοιχεία προσαρμοσμένα στις σπείρες του αντιδραστήρα
- ΤΙ 4: θερμοστοιχείο φούρνου
- FILTER 1-2: φίλτρα
- S1: διαχωριστής αέριας υγρής φάσης
- Τ 1-4: υδατοπαγίδες
- LT: μεταβιβαστής στάθμης
- SC 1: πλυντρίδα αέριας φάσης
- FIC: ενδεικτικός ρυθμιστής ροής
- SV 2: ηλεκτροβάνα εξόδου
- V3: δοχείο συλλογής δείγματος

<u>Β.1.3 Περιγραφή λειτουργίας μονάδας</u>

Το υδρογόνο τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα μέσω της αντίστοιχης φιάλης H₂. Η ροή ή η διακοπή της ροής του υδρογόνου στον αντιδραστήρα ελέγχεται μέσω της πνευματικής βάνας PV1. Η πνευματική αυτή βάνα βρίσκεται σε ανοιχτή θέση όταν είναι συμπιεσμένη στα 5 bar από τη γραμμή του αζώτου και έτσι επιτρέπει την παροχή υδρογόνου. Η παροχή αζώτου προς την πνευματική βάνα SV1 δεν επιτρέπει τη ροή αζώτου προς την πνευματική για τη συμπίεσή της, τότε η πνευματική βάνα

αποσυμπιέζεται και παραμένει σε κλειστή θέση, διακόπτοντας την παροχή υδρογόνου στον αντιδραστήρα. Η ηλεκτροβάνα SV1 είναι κλειστή σε περίπτωση μηδενικού ρεύματος (normally close), ώστε σε περίπτωση διακοπής της παροχής ρεύματος για οποιοδήποτε λόγο να διακόπτεται άμεσα η παροχή υδρογόνου. Επιπλέον, η SV1 είναι συνδεδεμένη με κάποιο ρελέ που ενεργοποιείται σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης για την αποσυμπίεση της πνευματικής, διακόπτοντας τη ροή υδρογόνου προς τον αντιδραστήρα, ενώ επίσης μπορεί να ελεγχθεί από τον χειριστή μέσω του ειδικού προγράμματος «ADAM VIEW RUNTIME» του Η/Υ. Το απαιτούμενο άζωτο χορηγείται μέσω της αντίστοιχης φιάλης και παρέχεται σε πίεση 5 bar. Μετά από κάθε φιάλη υπάρχει ένας μειωτήρας πίεσης, ο οποίος ελαττώνει την πίεση της φιάλης στην επιθυμητή πίεση εισόδου των αερίων στη μονάδα.

Η ρύθμιση της πίεσης του υδρογόνου επιτυγχάνεται στην είσοδο του αντιδραστήρα μέσω ενός ενδεικτικού ρυθμιστή πίεσης (*PIC*) της εταιρείας «*BROOKS*», ο οποίος επικοινωνεί μέσω καρτών με τον Η/Υ. Το εύρος λειτουργίας του ρυθμιστή είναι 1-90 bar. Ο εν λόγω ρυθμιστής διαθέτει μόνο αναλογικό και ολοκληρωτικό στοιχείο (PI ρυθμιστής), την τιμή των οποίων ρυθμίζει ο χειριστής με στρέψη δύο μικρών κοχλιών που φέρει το όργανο. Η επιλογή των χαρακτηριστικών αυτών του ρυθμιστή πίεσης είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για την αποδοτικότερη λειτουργία της μονάδας. Ένα ενδεικτικό ροής έπεται του ρυθμιστή πίεσης, προκειμένου ο χειριστής να γνωρίζει ανά πάσα στιγμή τη ροή υδρογόνου που ο ρυθμιστής πίεσης πίεσης του σταθερή στην επιθυμητή τιμή.

Όσον αφορά την υγρή τροφοδοσία του αντιδραστήρα, αυτή παρέχεται με τη βοήθεια μιας δοσιμετρικής αντλίας HPLC (*High Pressure Liquid Chromatography*). Τοποθετημένος στην αντλία υπάρχει ένας ψηφιακός ζυγός ακρίβειας δύο δεκαδικών ψηφίων και εύρους λειτουργίας 0-600 g, επάνω στον οποίο βρίσκεται η κωνική φιάλη που περιέχει την υγρή τροφοδοσία. Η κωνική φιάλη της τροφοδοσίας καλύπτεται με ένα σκούρο άκαμπτο πλαστικό περίβλημα, προκειμένου να αποφευχθούν πιθανές επιδράσεις του φωτός στην τροφοδοσία ή τη λειτουργία της αντλίας. Η παροχή της αντλίας μετράται έμμεσα με καταγραφή της ένδειξης του ζυγού ανά τακτά χρονικά διαστήματα (συνήθως κάθε μία ώρα). Μέσω της τρίοδης βάνας TWV1 υπάρχει δυνατότητα εξαγωγής του υγρού στο δοχείο V2 για ξέπλυμα της αντλίας με κάποιο διαλύτη, αντί της οδήγησής του στον αντιδραστήρα.

Οι ανεπίστροφες βάνες CV1-3 αποτρέπουν την ροή της αέριας, αλλά και της υγρής φάσης προς τα πίσω, ώστε να διασφαλίζεται η προστασία των ψηφιακών οργάνων της μονάδας. Η επιφάνεια CW1 διαστάσεων 1mx1m είναι επενδυμένη με πυροβάμβακα και τοποθετείται ενδιάμεσα του φούρνου και του σημείου στο οποίο είναι τοποθετημένη η τροφοδοσία. Η επιφάνεια αυτή προστατεύει την τροφοδοσία, τον ηλεκτρονικό υπολογιστή, καθώς και τα λοιπά ηλεκτρονικά όργανα της μονάδας από την θερμότητα που εκλύεται από το φούρνο ως συνέπεια των θερμικών του απωλειών. Η υγρή και η αέρια φάση ενώνονται, ώστε να εισέλθουν από κοινού στον σπειροειδή αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων. Στο σημείο ανάμιξης των δύο φάσεων υπάρχει μια ασφαλιστική δικλείδα (RFV1), η οποία είναι ρυθμισμένη να ανοίξει σε περίπτωση αύξησης της πίεσης άνω των 100 bar, δεδομένου ότι για πολλά όργανα (κυρίως τα ψηφιακά), η πίεση αυτή είναι η μέγιστη ένδειξη ασφαλούς λειτουργίας. Ο αντιδραστήρας είναι προσαρμοσμένος στο εσωτερικό ενός φούρνου, προκειμένου να είναι εφικτή η ρύθμιση της θερμοκρασίας στην οποία θα λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Το σύστημα του φούρνου περιλαμβάνει μια ηλεκτρική αντίσταση ισχύος 2.5 kW και φυσητήρα αέρα, προσφέροντας την θερμότητα που απαιτείται για την εφαρμογή του θερμοπρογράμματος που ορίζει ο χειριστής. Η απρόσκοπτη λειτουργία του φυσητήρα αέρα διασφαλίζει την ομαλή θερμοκρασιακή λειτουργία του αντιδραστήρα. Η μεταφορά θερμότητας με συναγωγή λόγω συνεχούς κίνησης του αέρα γίνεται ως γνωστόν με μεγάλο ρυθμό, με αποτέλεσμα να περιορίζεται σημαντικά ο κίνδυνος υπερθέρμανσης του συστήματος. Η μέτρηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με τη βοήθεια θερμοστοιχείων που είναι προσαρμοσμένα ανάμεσα στις σπείρες του και επικοινωνούν μέσω καρτών με τον Η/Υ. Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται ο σπειροειδής αντιδραστήρας και πώς αυτός προσαρμόζεται στο εσωτερικό του φούρνου.



Σχήμα 14: Σπειροειδής αντιδραστήρας μίνι-κλίμακας.



Σχήμα 15: Σπειροειδής αντιδραστήρας μίνι-κλίμακας, όπως αυτός προσαρμόζεται στο εσωτερικό του φούρνου.

Αμέσως μετά την έξοδο από τον αντιδραστήρα, η προκύπτουσα διφασική ροή οδηγείται σε έναν διαχωριστή (flash separator) υψηλής πίεσης προς διαχωρισμό της υγρής από την αέρια φάση (υδρογόνο). Η αέρια φάση που εξέρχεται από την κορυφή του διαχωριστή διέρχεται στη συνέχεια από μία σειρά παγίδων υγρού για την προστασία ηλεκτρονικών οργάνων, καθώς και από μία πλυντρίδα που περιέχει υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου συγκέντρωσης 5M, σε περίπτωση που απαιτείται καθαρισμός της αέρια φάσης από υδρόθειο που παράγεται από αντιδράσεις αποθείωσης, προτού αυτή διέλθει από το μειωτήρα πίεσης RV3. Επιπλέον, πριν το σημείο εξόδου της αέριας φάσης από τη μονάδα, υπάρχει ένας ενδεικτικός ρυθμιστής ροής (*FIC*) της εταιρείας «*BROOKS*»για τη ρύθμιση της ροής της αέρια λόγο αποτελείται από υδρογόνο).

Η υγρή φάση που εξέρχεται από τον πυθμένα του διαχωριστή συλλέγεται ως δείγμα στο δοχείο V3 και οδηγείται προς ανάλυση ανά τακτά χρονικά διαστήματα (συνήθως κάθε μία ώρα). Η εκροή του υγρού στο δοχείο συλλογής γίνεται ασυνεχώς με περιοδικό άνοιγμα της ηλεκτροβάνας SV2. Η στάθμη του υγρού στο εσωτερικό του διαχωριστή καταγράφεται με τη βοήθεια του μεταβιβαστή στάθμης, ο οποίος επικοινωνεί αφενός με τον Η/Υ μέσω καρτών και αφετέρου με την ηλεκτροβάνα SV2 μέσω ηλεκτρικού σήματος (καλωδίωση). Ο μεταβιβαστής μετρά τη στάθμη στο εσωτερικό του διαχωριστή μέσω βαθμονόμησης που έχει γίνει με την διαφορά πίεσης ανάμεσα στην κορυφή και τον πυθμένα του διαχωριστή. Όταν η στάθμη του υγρού υπερβεί την επιθυμητή τιμή που έχει οριστεί από τον χειριστή, η SV2 λαμβάνει σήμα να ανοίξει για απομάκρυνση υγρού.

Β.1.4 Ηλεκτρονικός έλεγχος της μονάδας

Για τη διαχείριση των ηλεκτρικών σημάτων της μονάδας χρησιμοποιούνται ηλεκτρονικές κάρτες της εταιρείας *ADAM*, ενώ ο έλεγχος λειτουργίας της επιτυγχάνεται μέσω ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή. Τα ηλεκτρονικά όργανα της μονάδας συνδέονται μέσω των καρτών με τον εν λόγω ηλεκτρονικό υπολογιστή, ώστε να παρέχουν στον χειριστή διαρκή και άμεση ενημέρωση για τις παραμέτρους λειτουργίας.

Συγκεκριμένα, για το χειρισμό των ηλεκτρονικών σημάτων της μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας έχει αναπτυχθεί κατάλληλο πρόγραμμα σε περιβάλλον ADAM VIEW. Μέσω του περιβάλλοντος αυτού επιτρέπεται η ρύθμιση και επίβλεψη των λειτουργικών παραμέτρων της μονάδας, δηλαδή: της ροής εισόδου και εξόδου της αέριας φάσης (υδρογόνου), της πίεσης του υδρογόνου, της πτώσης πίεσης κατά μήκος του αντιδραστήρα, της θερμοκρασίας, καθώς και της στάθμης της υγρής φάσης στο εσωτερικό του διαχωριστή. Στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται το εν λόγω περιβάλλον αλληλεπίδρασης (*interface*) του χρήστη με τη μονάδα.

Advantach ADANView	Ruttime [Display Designer: DISP1]			
File View Run Window	i Heb			
Gas rate (NI/h) In Out Cur 3.132 3.091 Ave 3.100 3.096 SDV 0.041	15 14 10 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	T(0C) Reactor Up Cur 69.0 -1.4 Ave 69.0 Mid Cur 70.6 0.2 Ave 70.6 Oown Cur 70.0 -0.4 Ave 70.0	40 五) 辺 辺 辺 で で 辺 で で 辺 一 で で 一 辺 - 辺 - 辺 - 辺 - 辺 - 辺 - 辺 -	
5/F [3.100	th 1204.43	11:30(6:50 Ellobal 69.9	11 22-04-49	17.20.05.50
Pressure (BARA) In Out Cur 30:20 30:25 Ave 30:20 30:25 StDv 0:00 OP (mBAR) LP Cur 52 6:91	6 6 17- 13- 25- 25- 27- 17- 11- 1-	Sep. Level (mm) 55.8 55.9 S/P 58.00 Open (1) 15.0 Dn 00 Feed (g/h) -157	19) 15) 15) 55 万 百 百 万 百 百 万 百 百 万 百 百 万 百 百 5 5	
Ave 46	S- 11 3006 48	11.081590	0-11.330441	'nææø
Pressure rump S/P 80.00	Time (sec) Cor. (bar) 1.0 1.0 0.000 Pressure (BARA) 0.000	Alarm Screen BP Alarm pump	H2 LEV % 0.0 Heater 0 Time (sec) 365	Set Car. 420 Set Val. 0.50 Max 1.0
P-Valve-Off	30.00 🚆 30.00 🚆	T Alarm 10.0	Unit stop	Min 0.5

Σχήμα 16: Περιβάλλον αλληλεπίδρασης χρήστη με τη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας.

Σημειώνεται στο σημείο αυτό πως το περιβάλλον ADAM VIEW αποτελείται από δύο επιμέρους προγράμματα: το ADAM VIEW BUILDER και το ADAM VIEW RUNTIME. Το πρώτο πρόγραμμα είναι αυτό, στο οποίο ο χειριστής θέτει εκείνες τις τιμές των λειτουργικών παραμέτρων της μονάδας (π.χ. ροή υδρογόνου, πίεση υδρογόνου, στάθμη διαχωριστή) με τις οποίες θα ξεκινά πάντα το δεύτερο πρόγραμμα κατά την ενεργοποίησή του. Κατ' αυτόν τον τρόπο διασφαλίζεται η ασφαλέστερη εκκίνηση, λειτουργία και τερματισμός της μονάδας. Το ADAM VIEW RUNTIME με τη σειρά του είναι το πρόγραμμα που επιτρέπει την παρακολούθηση και ρύθμιση των παραμέτρων της μονάδας κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της.

Στο παρελθόν, αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο ειδικές συνδεσμολογίες, ώστε να βελτιστοποιηθεί η ασφαλής λειτουργία της μονάδας ακόμη και για μακρά χρονικά διαστήματα (ημέρες). Οι συνδεσμολογίες αυτές αφορούν στην άμεση διακοπή λειτουργίας της μονάδας σε περίπτωση διακοπής της λειτουργίας του ηλεκτρονικού υπολογιστή, στην αυτόματη διακοπή λειτουργίας της αντλίας και της θερμαντικής αντίστασης του φούρνου, καθώς και στην ελαχιστοποίηση του χρόνου ανοίγματος της ηλεκτροβάνας εξόδου του υγρού (SV1).^{[3],[5]}

Η σταθερότητα της μονάδας κατά τις μόνιμες συνθήκες λειτουργίας της εξαρτάται άμεσα από τη λειτουργία του συστήματος εξόδου του υγρού (στάθμη διαχωριστήμεταβιβαστής στάθμης-ηλεκτροβάνα απόληψης υγρού), δεδομένου ότι αυτή επηρεάζει άμεσα την ροή εισόδου της αέριας φάσης (υδρογόνο). Η αλληλεπίδραση αυτή δικαιολογείται από το γεγονός ότι η ποσότητα του υγρού που εξέρχεται από την ηλεκτροβάνα οδηγεί σε μια ανεπαίσθητη εκτόνωση του όλου συστήματος. Ωστόσο, η εκτόνωση αυτή γίνεται αντιληπτή από τον ρυθμιστή πίεσης που βρίσκεται στην είσοδο της μονάδας, ο οποίος αντιδρά αναπληρώνοντας την απώλεια υγρού με υδρογόνο, ώστε τελικά να διατηρηθεί σταθερή η πίεση.

Β.1.5 Επιπρόσθετες λεπτομέρειες σχετικές με την λειτουργία της μονάδας

1. Όταν η ρύθμιση της πίεσης του αερίου γίνεται στην είσοδο μίας μονάδας, η ρύθμιση της ροής γίνεται στην έξοδο. Σε αυτή την περίπτωση, ο ρυθμιστής πίεσης έχει τη δυνατότητα να ρυθμίζει μόνο προσθέτοντας H₂ από τη φιάλη προς τη μονάδα, ενώ αντίστοιχα ο ρυθμιστής ροής έχει τη δυνατότητα να ρυθμίζει μόνο αφαιρώντας H₂ από τη μονάδα προς την ατμόσφαιρα. Για το λόγο αυτό δεν θα πρέπει να ορίζεται στον BUILDER μεγαλύτερη πίεση από την τρέχουσα πραγματική ή επιθυμητή, διότι ο ρυθμιστής θα ανταποκριθεί προσθέτοντας υδρογόνο στη μονάδα. Αντίθετα, δεν είναι πρόβλημα να οριστεί πίεση μικρότερη από αυτήν που πρέπει, διότι όπως προαναφέρθηκε ο ρυθμιστής ούτως ή άλλως δεν έχει τη δυνατότητα να αφαιρέσει H₂ για να ρυθμίσει την πίεση παρά μόνο να προσθέσει. Συμπερασματικά, ο χειριστής θα πρέπει να είναι προσεκτικός όταν θέτει μια συγκεκριμένη πίεση στον BUILDER, προκειμένου να μην προκύψει απρόσμενη ροή υδρογόνου προς τη μονάδα και απότομη συμπίεσή της.

Κατ' αντιστοιχία, όταν η ρύθμιση της ροής γίνεται στην είσοδο, η ρύθμιση της πίεσης γίνεται στην έξοδο.

2. Κατά την συμπίεση της μονάδας, επειδή ακριβώς ο ρυθμιστής πίεσης βρίσκεται στην είσοδο άρα όπως προαναφέρθηκε έχει τη δυνατότητα (μόνο) να προσθέτει H₂, ο χειριστής μπορεί να ορίσει τον ρυθμό συμπίεσης της μονάδας, δηλαδή το δυναμικό ροής H₂ [ροή H₂ από την μπουκάλα προς την μονάδα (ροή εισόδου) - ροή H₂ από την μονάδα προς την ατμόσφαιρα (ροή εξόδου)]. Η ροή εξόδου του υδρογόνου μπορεί να ρυθμιστεί μέσω του FIC που υπάρχει στην ακριβώς για αυτό το σκοπό. Πρώτα συμπιέζεται το κύκλωμα χαμηλής πίεσης - μαζί και με όλη την ανάντη του μειωτήρα μονάδα, δηλαδή το κύκλωμα την άλαδη το κύκλωμα υψηλής πίεσης RV3 και έπειτα η ανάντη του μειωτήρα μονάδα, δηλαδή το κύκλωμα υψηλής πίεσης, συνεχίζει να συμπιέζεται μέχρι την επιθυμητή τιμή (με πιο γρήγορο ρυθμό, διότι πλέον απομένει να συμπιεστεί ένας χώρος, ο οποίος έχει μικρότερο όγκο από τον συνολικό).

3. Κατά την αποσυμπίεση της μονάδας, ο χειριστής μπορεί να ορίσει ουσιαστικά μόνο την ροή εξόδου του H₂, μέσω του FIC που υπάρχει στην έξοδο, η οποία με την σειρά θα καθορίσει τον ρυθμό αποσυμπίεσης της μονάδας. Δεν μπορεί να οριστεί ο ρυθμός αποσυμπίεσης μέσω του PIC που υπάρχει στην είσοδο. Αυτό που μπορεί να γίνει είναι να οριστεί ένας ρυθμός ροής H2 στην έξοδο και συμπληρωματικά ένας ρυθμός αποσυμπίεσης, οπότε ο ρυθμιστής πίεσης θα υπολογίσει πόσο H2 πρέπει να δίνει στην είσοδο του αντιδραστήρα, ώστε να διατηρεί τον συγκεκριμένο ρυθμό αποσυμπίεσης που του έχει τεθεί με την δεδομένη ροή εξόδου. Σε κάθε περίπτωση ο πιο αργός ρυθμός ανάμεσα στους δύο είναι αυτός που επικρατεί. Πρώτα αποσυμπιέζεται το κύκλωμα υψηλής πίεσης, διότι το κύκλωμα χαμηλής πίεσης, παρά το γεγονός ότι εξέρχεται H₂ από την έξοδο, συμπληρώνεται με H₂ από το κύκλωμα υψηλής πίεσης διατηρώντας την πίεση του (7bar). Μόλις το κύκλωμα υψηλής πίεσης φτάσει πια λόγω της αποσυμπίεσης στα 7bar, τότε αποσυμπιέζεται και το κύκλωμα χαμηλής πίεσης (μαζί και με όλη την υπόλοιπη μονάδα προφανώς), στην ατμοσφαιρική πίεση ή την οποιαδήποτε τελική πίεση επιθυμεί ο χειριστής. Όταν όμως φτάνει προς το τέλος η αποσυμπίεση, το δυναμικό πίεσης ως προς την ατμόσφαιρα αρχίζει πλέον να μην επαρκεί (περίπου στα 4 bar), ώστε το FIC να συντηρήσει τη ροή H₂ που έχει οριστεί, οπότε η ροή H₂ αρχίζει να εμφανίζει μια φθίνουσα πορεία στο χρόνο και απαιτείται μείωση της ρυθμιζόμενης τιμής για τη ροή H₂, στην οποία να έχει τη δυνατότητα να ανταποκρίνεται ο ρυθμιστής.

4. Εάν για οποιοδήποτε λόγο διακοπεί η παροχή αέρα από το φυσητήρα του φούρνου, τότε παύει να υφίσταται μεταφορά θερμότητας με συναγωγή που είναι ιδιαίτερα ταχεία κι επικρατεί η μεταφορά θερμότητας με αγωγή, η οποία στον αέρα λαμβάνει χώρα με αργό ρυθμό. Σε ένα τέτοιο ενδεχόμενο, ενεργοποιείται το alarm θερμοκρασίας και ανοίγει το ηλεκτρικό κύκλωμα της θερμαντικής αντίστασης του φούρνου, ώστε αυτή να μην τροφοδοτείται πλέον με ρεύμα και να αποφευχθεί η υπερθέρμανση και κατ' επέκταση η ανεπανόρθωτη βλάβη της.

5. Πριν την ηλεκτροβάνα απόληψης υγρού δείγματος (SV-2) υπάρχει ένα λεπτό σύρμα αρκετά μεγάλου μήκους, ώστε να δημιουργηθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη πτώση πίεσης (οι τριβές σε έναν αγωγό αυξάνονται όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος του και όσο μικρότερη είναι η διάμετρός του) πριν το υγρό δείγμα οδηγηθεί στην ατμοσφαιρική πίεση. Κατ' αυτόν τον τρόπο διασφαλίζεται μικρότερη εκροή ποσότητας υγρού κατά το άνοιγμα της ηλεκτροβάνας και κατ' επέκταση ομαλότερη λειτουργία της μονάδας, καθότι δεν υφίσταται μεγάλη διαφορά πίεσης στα άκρα της. Απότομη εκτόνωση του υγρού από τα 30 bar στο 1 bar, θα είχε πιθανόν ως αποτέλεσμα την δημιουργία διαταραχών πίεσης και ροής H₂ στη μονάδα.

6. Στις μεταβατικές συνθήκες με εκκίνηση της τροφοδοσίας του υγρού στον αντιδραστήρα και όταν το υγρό δεν έχει φτάσει ακόμα στην επιθυμητή τιμή στάθμης του διαχωριστή και επομένως δεν έχει αρχίσει να εξέρχεται από αυτόν, η ροή H₂ στην είσοδο γίνεται λίγο μικρότερη από αυτήν στην έξοδο, ενώ η πίεση παραμένει αμετάβλητη. Αυτό συμβαίνει διότι η αντλία συμπιέζει κι αυτή το σύστημα, οπότε ο ρυθμιστής πίεσης καταλαβαίνει ότι απαιτείται να προσθέσει λιγότερο H₂ από την φιάλη στην είσοδο του αντιδραστήρα, προκειμένου να διατηρήσει σταθερή την πίεση. Αντίθετα, σε μόνιμες συνθήκες κατά την διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης, η ροή υδρογόνου στην είσοδο είναι λίγο μεγαλύτερη από την ροή υδρογόνου στην έξοδο προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή η πίεση, λόγω του ότι υπάρχει κατανάλωση υδρογόνου στον αντιδραστήρα.

7. Όταν ανοίξει η BV-11, υπάρχει έξοδος του υγρού από το σύστημα μέσω του περιοδικού ανοίγματος της ηλεκτροβάνας SV-2, η στάθμη του υγρού αποκτά μια ταλαντωτική συμπεριφορά γύρω από το ορισμένο set point. Επειδή σε κάθε
άνοιγμα της SV-2 γίνεται μια μικρή εκτόνωση του συστήματος, ο ρυθμιστής πίεσης προκειμένου να διατηρήσει σταθερή την πίεση στην επιθυμητή τιμή θέτει στην είσοδο του αντιδραστήρα λίγο μεγαλύτερη ροή υδρογόνου από αυτήν της εξόδου. Όταν λοιπόν δεν είναι τέλεια η δράση των ρυθμιστών, αυτό το περιοδικό άνοιγμα της SV-2 έχει σαν αποτέλεσμα την επιβολή μιας ταλαντωτικής συμπεριφοράς της ροής υδρογόνου στην είσοδο του αντιδραστήρα πάνω και κάτω από την μέση τιμή ροής υδρογόνου στην είσοδο. Εάν η απόκριση του ρυθμιστή πίεσης ήταν ακαριαία, τότε θα έπρεπε η ροή εισόδου του υδρογόνου να είναι ίση με της εξόδου λόγω του ισοζυγίου μάζας (θεωρώντας αμελητέα την κατανάλωση υδρογόνου στον αντιδραστήρα).

8. Από την στιγμή που η αντλία θα ξεκινήσει την τροφοδοσία του υγρού στον αντιδραστήρα, παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει εκροή υγρού, η στάθμη στο flash καθυστερεί να ανέβει, διότι απαιτείται ένα χρονικό διάστημα (μεταβατικές συνθήκες) προκειμένου το υγρό να διασχίσει το μήκος των σωληνώσεων.

9. Δεν πρέπει σε καμία περίπτωση η ορισμένη στάθμη του διαχωριστή να είναι χαμηλότερη από την πραγματική με κλειστή την BV-11, διότι σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει κίνδυνος να "αδειάσει" από υγρό το τριχοειδές της ηλεκτροβάνας SV-2, κάτι που είναι ανεπιθύμητο. Για το λόγο αυτό:

- πρώτα ανοίγουμε την BV-11 και μετά ορίζουμε χαμηλότερη στάθμη (20)
- πρώτα ορίζουμε υψηλή στάθμη (350) και μετά κλείνουμε την BV-11

10. Δεν πρέπει σε καμία περίπτωση η αντλία να ξεκινήσει να διακινεί υγρό, εάν δεν είναι βέβαιο ότι υπάρχει τουλάχιστον μια βάνα ανοιχτή ως διέξοδος του υγρού. Σε αντίθετη περίπτωση, επειδή τα υγρά είναι ασυμπίεστα, υπάρχει σοβαρός κίνδυνος αστοχίας της σωλήνωσης ή της αντλίας, λόγω απότομης εκτόνωσης του υγρού.

11. Οι εργαστηριακοί αντιδραστήρες μικρού μεγέθους συνήθως επιλέγονται να λειτουργούν ισοθερμοκρασιακά. Η αδιαβατική λειτουργία των αντιδραστήρων αυτών θα ήταν αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί παρά την ύπαρξη μονωτικών υλικών, διότι ο λόγος της εξωτερικής επιφάνειας του αντιδραστήρα προς τον όγκο του είναι αρκετά μεγάλος. Ως εκ τούτου, διευκολύνεται η μεταφορά θερμότητας από τον αντιδραστήρα προς το περιβάλλον αποτρέποντας την αδιαβατική του λειτουργία.

Β.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά, λαμβάνεται μία μικρή ποσότητα της τροφοδοσίας πριν αυτή τοποθετηθεί στον ηλεκτρονικό ζυγό της μονάδας, ώστε να αναλυθεί ποσοτικά στον χρωματογράφο. Έπειτα, η μονάδα τίθεται σε λειτουργία. Από την στιγμή που ξεκινά να τροφοδοτείται η υγρή φάση στον αντιδραστήρα, απαιτούνται τουλάχιστον τέσσερις ώρες προκειμένου να επιτευχθούν μόνιμες συνθήκες λειτουργίας. Εν τω μεταξύ τίθεται σε λειτουργία ο χρωματογράφος και γίνεται η ανάλυση της τροφοδοσίας. Για κάθε δείγμα που αναλύεται στον χρωματογράφο γίνονται τουλάχιστον δύο ενέσεις (κάθε ένεση αντιστοιχεί και σε ένα χρωματογράφημα). Πριν από κάθε ένεση, η βελόνα εκπλένεται δέκα φορές με τον διαλύτη - εν προκειμένω με δωδεκάνιο - και δέκα φορές με το προς ανάλυση δείγμα. Κάθε ανάλυση διαρκεί είκοσι λεπτά. Καθένα από τα χρωματογραφήματα αποθηκεύεται στη μνήμη του χρωματογραφικού συστήματος με όνομα που καθορίζει ο χρήστης.

Όσον αφορά στην ανάλυση των δειγμάτων, το εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής είναι κανονικό επτάνιο. Για την ανάλυση των λαμβανομένων δειγμάτων λαμβανόταν 1 g δείγματος, το οποίο αναμιγνυόταν με 0.1 g διαλύματος επτανίου-δωδεκανίου περιεκτικότητας 1.65% σε επτάνιο. Για την εύρεση της πραγματικής συγκέντρωσης λαμβανόταν υπόψη η αραίωση που υφίστατο το αρχικό δείγμα κατά τη διαδικασία της ανάλυσής του.

Μετά από ένα διάστημα τριών ή τεσσάρων ωρών ξεκινά η διαδικασία της δειγματοληψίας. Τα φιαλίδια που χρησιμοποιούνται για την συλλογή των δειγμάτων έχουν προηγουμένως καθαριστεί με σαπούνι και νερό και έπειτα έχουν τοποθετηθεί σε πυριατήριο για πλήρη απομάκρυνση του νερού. Κάθε φιαλίδιο που τοποθετείται στην έξοδο της μονάδας, παραμένει στο σημείο αυτό συλλέγοντας υγρό προϊόν για μία ώρα. Μόλις ολοκληρωθεί το διάστημα της μίας ώρας, λαμβάνεται το φιαλίδιο που βρίσκεται εκείνη την ώρα στη μονάδα συλλέγοντας δείγμα, αντικαθίσταται από το επόμενο φιαλίδιο και οδηγείται για ανάλυση στον χρωματογράφο. Συνολικά λαμβάνονται τρία ή τέσσερα δείγματα, αλλά σε κάποιες περιπτώσεις έως και επτά, για κάθε πειραματική ημέρα. Η επίτευξη μόνιμων συνθηκών προκύπτει από τη σταθερότητα της συγκέντρωσης των αναλυόμενων συστατικών στα λαμβανόμενα δείγματα. Σημειώνεται στο σημείο αυτό, ότι κάθε φιαλίδιο ζυγίζεται σε ψηφιακό ζυγό τριών δεκαδικών ψηφίων τόσο πριν όσο και μετά από τη συλλογή του δείγματος, ώστε από την μάζα του δείγματος που συλλέγη σε διάστημα μίας ώρας να γίνεται ένας επιπρόσθετος έλεγχος της ομαλής λειτουργίας της αντλίας. Όταν γίνει λήψη και ανάλυση του τελευταίου δείγματος, τότε ξεκινά η διαδικασία του τερματισμού λειτουργίας της μονάδας και του χρωματογραφικού συστήματος.

Οι διαδικασίες έναρξης και τερματισμού λειτουργίας της μονάδας παρουσιάζονται στα παραρτήματα Ι,ΙΙ αντιστοίχως. Στο παράρτημα ΙΙΙ παρουσιάζεται η διαδικασία τερματισμού λειτουργίας της μονάδας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής. Οι διαδικασίες συμπίεσης και αποσυμπίεσης της μονάδας παρουσιάζονται κατ' αντιστοιχία στα παραρτήματα ΙV,V. Οι διαδικασίες έναρξης και τερματισμού λειτουργίας του χρωματογραφικού συστήματος παρουσιάζονται κατ' αντιστοιχία στα παραρτήματα VI,VII. Επιπλέον, στο παράρτημα VIII παρουσιάζονται κάποια ενδεικτικά χρωματογραφήματα, ενώ στο παράρτημα ΙΧ παρουσιάζονται οι συστάσεις των προτύπων (συμπεριλαμβανομένου του εσωτερικού προτύπου) που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις της παρούσας διπλωματικής, καθώς και οι αντίστοιχες καμπύλες βαθμονόμησης.

Β.3 Χρωματογραφικό σύστημα GC-FID

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται στοιχεία που αφορούν στις παραμέτρους του χρωματογραφικού συστήματος Shimadzu GC-2010, το οποίο χρησιμοποίηθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των τροφοδοσιών και των δειγμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τα χαρακτηριστικά της στήλης αέριας χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε, φαίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά στήλης του συστήματος αέριας χρωματογραφίας.

Τύπος	DB-5
Θερμοκρασία	50°C
Μέγιστη θερμοκρασία	300°C
Μήκος στήλης	30 m
Εσωτερική διάμετρος	0.25 mmID
Πάχος φιλμ	0.25 μm
Λόγος διαχωρισμού (Split Ratio)	200

Ακολούθως, παρουσιάζονται οι λειτουργικές παράμετροι του συστήματος διαχωρισμού του αέριου χρωματογράφου:

- Θερμοκρασία: 170°C
- Τρόπος έγχυσης *(injection mode):* Split
- Χρόνος δειγματοληψίας (sampling time): 1 min
- Φέρρον αέριο *(carrier gas):* He
- Τρόπος ελέγχου ροής (flow control mode): Linear velocity
- Πίεση *(pressure):* 82.2 kPa
- Συνολική ροή *(total flow):* 199.5 ml/min
- Ροή στη στήλη *(column flow):* 0.98 ml/min
- Γραμμική ταχύτητα (linear velocity): 25 cm/sec
- Ροή καθαρισμού (purge flow): 3 ml/min

Οι λειτουργικές παράμετροι του FID ανιχνευτή είχαν ως εξής:

- Θερμοκρασία: 280°C
- Ρυθμός δειγματοληψίας (sampling rate): 40 msec
- Χρόνος τερματισμού (stop time): 14.8 min
- Χρόνος καθυστέρησης (delay time): none
- Συμπληρωματικό αέριο (make up gas): He
- Ροή συμπληρωματικού αερίου (make up flow): 30ml/min
- Ροή υδρογόνου (*H*₂ *flow*): 40 ml/min
- Ροή αέρα *(air flow): 400*ml/min

Επιπροσθέτως, στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται το θερμοπρόγραμμα της στήλης, με το οποίο έγιναν οι αναλύσεις στον χρωματογράφο.

	Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold time (min)
0	-	50	0
1	3	63	0
2	15	145	5

Πίνακας 4: Θερμοπρόγραμμα αναλύσεων αέριου χρωματογράφου.

Στο παράρτημα VIII παρουσιάζονται μερικά ενδεικτικά χρωματογραφήματα.

<u>Β.4 Περιγραφή πειραματικών κύκλων</u>

Τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης διεξήχθησαν στη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας, σε σπειροειδή αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 2.1 mm. Οι καταλύτες που μελετήθηκαν ήταν: τετράλοβος εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ στις εμπορικές του διαστάσεις και σε αναγμένη μορφή, λειοτριβημένα σωματίδια (0.160-0.300 mm) εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή, καθώς και καταλύτης Ru/γ-Al₂O₃, ο οποίος παρασκευάστηκε εργαστηριακά από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Φώτη Κατσαρού στο ερευνητικό κέντρο «Δημόκριτος». Ο εργαστηριακά παρασκευασμένος καταλύτης Ru/γ-Al₂O₃, επειδή είχε προμηθευθεί σε μορφή σκόνης, πριν τη φόρτωσή του στον αντιδραστήρα και προς αποφυγή μεγάλης πτώσης πίεσης πελετοποιήθηκεσυσσωματώθηκε και κατόπιν λειοτριβήθηκε για τη συλλογή κλάσματος 0.315 – 0.500 mm.

Η διαδικασία φόρτωσης των καταλυτικών κλινών περιγράφεται αναλυτικά στο παράρτημα Χ. Ο λειοτριβημένος εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ αραιώθηκε κατά τη φόρτωσή του στον αντιδραστήρα με μη πορώδη λεπτόκκοκα αδρανή κεραμικά σωματίδια ίδιας κοκκομετρίας με τον καταλύτη σε αναλογία 1.5 g καταλύτη/g αδρανών. Ωστόσο, κατά τη φόρτωση του εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃, δεν έγινε αραίωσή του με αδρανή. Όσον αφορά στα τετράλοβα σωματίδια του εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃, επειδή η διάστασή τους ήταν κοντά στο ήμισυ της διαμέτρου του αντιδραστήρα, προκειμένου να αποφευχθεί η εμπλοκή δύο σωματιδίων κατά τη διάμετρο του αντιδραστήρα και να εξασφαλιστεί η σειριακή τους διευθέτηση, ενδιάμεσα από καταλυτικά σωματίδια, φορτώνονταν μη πορώδη κεραμικά αδρανή σωματίδια διαμέτρου 1.4 mm. Τα παραπάνω

Μετά τη φόρτωση των καταλυτικών κλινών ακολούθησε η διαδικασία ενεργοποίησής τους. Η διαδικασία θείωσης για τη μελέτη του θειωμένου καταλύτη περιλαμβάνει τη χρήση Sulfrzol ως μέσου θείωσης. Η περιεκτικότητα του μέσου θείωσης, τα βήματα της διαδικασίας και το θερμοπρόγραμμα παρουσιάζονται

αναλυτικά στο παράρτημα ΧΙ. Αντίστοιχα, η διαδικασία αναγωγής των καταλυτών που μελετήθηκαν στην αναγμένη τους μορφή παρουσιάζεται στο παράρτημα ΧΙΙ.

Σε όλα τα πειράματα η τροφοδοσία ήταν μίγμα φαινόλης σε διαλύτη κανονικό δωδεκάνιο (υψηλής καθαρότητας) περιεκτικότητας 1% κ.β. σε φαινόλη. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε σταθερή πίεση 30 bar. Ο λόγος παροχών αέριας προς υγρής φάσης ήταν υψηλός (>400 NI/I) προς αποφυγή των περιορισμών από εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Οι ταχύτητες χώρου (*WHSV*) που μελετήθηκαν ήταν στο εύρος 11.0 – 36.0 $\frac{g_{τροφ.}}{g_{κατ.}h}$. Λόγω διαφορετικής δραστικότητας ήταν διαφορετικές. Πρότυπα πειράματα (*standards*) διεξήχθησαν για τον υπολογισμό της αποδραστικοποίησης των καταλυτών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται αναλυτικά, η μάζα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε μελέτη, το μήκος της ενεργής καταλυτικής κλίνης, καθώς και οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων.

1°ς Πειραματικός κύκλος					
Καταλύτης: αναγμένα τετράλοβα σωματίδια ΝiMo/γ-Al2O3					
Μάζα καταλύτη (g) 0.313			313		
Μήκος αραιωμέ	νης κλίνης (cm)		47.0		
	Συνθήκε	ς Διεξαγωγής Πει	οαμάτων		
Ημερομηνία	Θερμοκρασία (°C)	WHSV (^g cat)	Παροχή υδρογόνου (<u>^{NL})</u>		
10/10/2016)/10/2016 130.0 6.7		21.4	3.9	
11/10/2016	11/10/2016 230.0 6.7		21.4	3.9	
12/10/2016 180.0 6.7		6.7	21.4	3.9	
14/10/2016 130.0 6.7		6.7	21.4	3.9	
17/10/2016	130.0	3.4	11.0	2.0	
18/10/2016	140.0	6.7	21.4	3.9	
19/10/2016 150.0 6.7		6.7	21.4	3.9	
20/10/2016	130.0	6.7	21.4	3.9	

Πίνακας 5: Στοιχεία πρώτου πειραματικού κύκλου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στόχος των πειραμάτων αυτού του πειραματικού κύκλου είναι η μελέτη των περιορισμών από εσωτερικά φαινόμενα διάχυσης. Επειδή η εγγενής κινητική υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης που απαιτείται, θα προσδιοριστεί από πειραματικά δεδομένα με λειοτριβημένο καταλύτη που είχαν διεξαχθεί σε προηγούμενη πειραματική περίοδο, κατά την οποία πριν τους 130°C είχαν προηγηθεί τρία πειράματα σε υψηλότερη θερμοκρασία με πλήρη μετατροπή φαινόλης, όμοια κι εδώ η έναρξη του πειραματικού κύκλου έγινε με την ίδια ακολουθία πειραμάτων. Στόχος της διαδικασίας αυτής είναι να προκληθεί ίδια αρχική αποδραστικοποίηση της κλίνης των σωματιδίων σε εμπορική διάσταση με εκείνη των λειοτριβημένων σωματιδίων και επομένως πιο αξιόπιστη επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

2 ^{ος} Πειραματικός κύκλος						
Καταλύτης: λειοτριβημένα σωματίδια ΝiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή						
Μάζα καταλύτη	(g)		0.2	253		
Μήκος κλίνης (c	m)		12	2.3		
	Συνθήκε	ς Διεξαγωγής Πει	ραμάτων			
Ημερομηνία Θερμοκρασία (°C) Παροχή υγρής WHSV υδρ						
06/04/2017	130.0	20.9	3.1			
07/04/2017	/04/2017 230.0 5.3		20.9	3.1		
10/04/2017 250.0 5.3		20.9	3.1			
11/04/2017	270.0	5.3	20.9	3.1		
12/04/2017	290.0	5.3	20.9	3.1		
19/04/2017	230.0	5.3	20.9	3.1		
20/04/2017	270.0	7.2	27.7	4.1		
21/04/2017	270.0	9.0	35.6	5.3		
24/04/2017 250.0 5.3			20.9	3.1		
Ενδιάμεσο πείραμα με θερμοπρόγραμμα 2 ^{ης} ημέρας θείωσης						
26/04/2017	26/04/2017 250.0 5.3 20.9 3.1					

Πίνακας 6: Στοιχεία δεύτερου πειραματικού κύκλου.

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, κατά τη μελέτη του εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ στη θειωμένη του μορφή, επαναλήφθηκε στο τέλος η 2^η ημέρα θείωσης-ενεργοποίησης και κατόπιν έλαβε χώρα πρότυπο πείραμα, προκειμένου να διαπιστωθεί αν η πτώση της δραστικότητάς του οφειλόταν στην αποθείωση των ενεργών του κέντρων.

3°ς Πειραματικός κύκλος					
Καταλύτης: αναγμένα λεπτόκοκκα σωματίδια Ru/γ-Al₂O₃ (1% Ru κ.β.)					
Μάζα καταλύτη	(g)		0.2	252	
Μήκος αραιωμέ	νης κλίνης (cm)		11	0	
	Συνθήκε	ς Διεξαγωγής Πει	οαμάτων		
Ημερομηνία Θερμοκρασία (°C) Παροχή υγρής WHSV (^g cat) υδρογό (<u>^gcat</u>) (<u>^{NL}</u>					
31/05/2017	31/05/2017 150.0		21.0	3.1	
01/06/2017 100.0		5.3	21.0	3.1	
02/06/2017 50.0		5.3	21.0	3.1	
06/06/2017	40.0	5.3	21.0	3.1	
07/06/2017	70.0	5.3	21.0	3.1	
08/06/2017 50.0 7.2		7.2	28.6	4.2	
09/06/2017 50.0 9.0		9.0	35.7	5.3	
12/06/2017	50.0	5.3	21.0	3.1	

Πίνακας 7: Στοιχεία τρίτου πειραματικού κύκλου.

<u>Β.5 Στοιχεία καταλυτών</u>

Η παρασκευή του εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃, όπως επίσης και οι χαρακτηρισμοί των υλικών, διεξήχθησαν στο ερευνητικό κέντρο «Δημόκριτος» από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Φώτη Κατσαρού.

B.5.1 Εργαστηριακός καταλύτης Ru/γ-Al₂O₃

Για την παρασκευή του υποστρώματος μεσοπορώδους γ-αλούμινας ακολουθήθηκε μια εύκολη, αναπαραγωγίσιμη και χαμηλού κόστους διαδικασία, όπως αυτή περιγράφεται από τους Q. Yuan et al^[30]. Πιο συγκεκριμένα, ακολουθήθηκε η μέθοδος *EISA (evaporation induced self-assembly)* με χρήση του μη-ιονικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς (*triblock copolymer*) *Pluronic P123* ως υποστηρίγματος. Η επιθυμητή ποσότητα του *P123* (2 g) διαλύθηκε σε 40 ml αιθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, 3.2 ml νιτρικού οξέος (65% κ.β.) και 0.01 mol ισοπροποξειδίου του αλουμινίου προστέθηκαν στο διάλυμα υπό ταχεία ανάδευση για 8 h. Το προκύπτον διάλυμα τελικά χύθηκε σε ένα τρυβλίο και τοποτετήθηκε στο φούρνο στους 60°C με αέρα για 2-4 ημέρες, προκειμένου να εξατμιστεί ο διαλύτης και να συμπυκνωθεί το υλικό. Η έψηση (*calcination*) του υλικού έλαβε χώρα στους 550°C για 6 h με ρυθμό θέρμανσης ίσο με 1 °C/min υπό ροή αέρα.

Ο καταλύτης ρουθηνίου που φέρει ως υπόστρωμα τη μεσοπορώδη αλούμινα, παρασκευάστηκε με εμποτισμό (incipient wetness impregnation) 1% κ.β. Ru. Κατάλληλη ποσότητα RuCl₃·H₂O διαλύθηκε σε ποσότητα H₂O ίση με τον όγκο των πόρων της μεσοπορώδους αλούμινας και έπειτα ακολούθησε θερμική κατεργασία στους 400°C για 4 h με ρυθμό 1 °C/min και με ροή H₂/N₂ (10/90) ίση με 200 ml/min.

Όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού (XRD και SEM) το υλικό αυτό, ενώ πριν την προσθήκη του μετάλλου ήταν άμορφο με περιοδικά διατεταγμένους πόρους, μετά την προσθήκη του μετάλλου και την αναγωγική διαδικασία καθίσταται κρυσταλλικό, δεδομένου ότι στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ παρατηρούνται κορυφές γ-Al₂O₃ και η περιοδική διάταξη των πόρων του έχει χαθεί σε μεγάλο βαθμό (εξακολουθεί και έχει μεσοπόρους). Η διασπορά του ρουθηνίου ήταν καλή, καθότι στο διάγραμμα περίθλασης αντίστοιχεί σε μεταλλικό βαθμό (εξακολουθεί και έχει μεσοπόρους). Η διασπορά του ρουθηνίου ήταν καλή, καθότι στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ σε μεγάλες γωνίες δεν παρατηρήθηκε κορυφή που να αντιστοιχεί σε μεταλλικό ρουθήνιο (βλ. Παράρτημα XV).

Β.5.2 Εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃

Ο καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ έχει πόρους ακανόνιστου σχήματος και μεγέθους, χωρίς οργάνωση και με τη φάση της γ-Al₂O₃ να κυριαρχεί στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ (βλ. Παράρτημα XV).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αποτελέσματα από την ανάλυση του εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃.

Χαρακτηριστικά εμπορικού καταλύτη ΝiMo/γ-Al₂O3			
Ειδική επιφάνεια (m²/g)	92.0		
Συνολικός όγκος πόρων (cc/g)	0.28		
Μέσο μέγεθος πόρων (nm)	12.3		
Περιεκτικότητα σε Ni (ppm)	26080		
Περιεκτικότητα σε Mo (ppm)	123000		

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά εμπορικα	ύ καταλύτη	NiMo/γ-Al ₂ O ₃ .
------------------------------------	------------	---

Η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET). Η κατανομή μεγέθους πόρων υπολογίστηκε από τις ισόθερμες προσρόφησης (βλ. Παράρτημα XV) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

<u>Β.6 Καμπύλες βαθμονόμησης</u>

Προκειμένου να καταστεί δυνατή η ανάλυση της τροφοδοσίας και των δειγμάτων του προϊόντος της μονάδας, έγινε βαθμονόμηση του χρωματογράφου ως προς τα μετρούμενα συστατικά. Για καθένα από τα συστατικά αυτά παρασκευάστηκαν δύο πρότυπα διαλύματα: το ένα αντιστοιχούσε σε χαμηλή μετατροπή της φαινόλης ή αντίστοιχα υψηλή απόδοση προϊόντος, ενώ το δεύτερο αντιστοιχούσε σε υψηλή μετατροπή της φαινόλης ή αντίστοιχα χαμηλή απόδοση προϊόντος, με αναφορά πάντα τη σύσταση της τροφοδοσίας. Έχοντας αυτά τα δύο σημεία και με δεδομένο ότι οι καμπύλες βαθμονόμησης πρέπει να είναι γραμμικές και να διέρχονται από την αρχή των αξόνων, προέκυψε η καμπύλη βαθμονόμησης κάθε ουσίας. Η καμπύλη αυτή σχηματίζεται σε ένα διάγραμμα, το οποίο στον άξονα των τετμημένων έχει το λόγο του εμβαδού της κορυφής της εκάστοτε ουσίας προς το εμβαδό της κορυφής του εσωτερικού προτύπου (κανονικό επτάνιο), ενώ στον άξονα των τεταγμένων έχει το λόγο της συγκέντρωσης της ίδιας ουσίας προς τη συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου. Οι καμπύλες βαθμονόμησης της φαινόλης, της κυκλοεξανόλης, της κυκλοεξανόνης και του κυκλοεξανίου παρουσιάζονται στο παράρτημα ΙΧ.

Γ. Αποτελέσματα και Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Γ.1 Κινητικό-Μαθηματικό μοντέλο

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, η έκφραση του εγγενούς ρυθμού της χημικής αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης (η οποία θα αναπαρίσταται ως συστατικό Α) που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξής:

$$(-r_{A_{int}})' = k_{int}' \cdot C_A^{ord}$$
 (2)

, όπου ο ειδικός ρυθμός $k_{int}{}'$ ακολουθεί το νόμο του Arrhenius.

Σημειώνεται στο σημείο αυτό ότι ο ειδικός ρυθμός κ' έχει ενσωματωμένη την επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου, η οποία στα διεξαχθέντα πειράματα όπως έχει προαναφερθεί, ήταν σταθερή στα 30 bar. Θεωρείται επιπλέον ότι δεν υπάρχουν περιορισμοί από εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Η παραδοχή αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι τα πειράματα διεξήχθησαν σε υψηλό λόγο ροής αέριας προς υγρής φάσης (>400 NI/I)^[4]. Επιπροσθέτως, για την επεξεργασία των πειράματα, η αντίδραση της υδρογονοαποξυγόνωσης καθορίζεται αποκλειστικά από την κινητική, δηλαδή δεν υπεισέρχονται θερμοδυναμικοί περιορισμοί λόγω χημικής ισορροπίας.

Για την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου θεωρείται ένα ψεύδο-ομογενές μοντέλο διφασικής ροής, όπου δεν λαμβάνονται υπόψη φαινόμενα εξάτμισης υγρού και η αντίδραση διεξάγεται μόνο στην υγρή φάση. Η ροή στις μελετώμενες συνθήκες προσεγγίζεται ικανοποιητικά από την εμβολική ροή^{[3],[4]}. Λαμβάνοντας επιπλέον υπόψη την παράμετρο της δραστικότητας του καταλύτη, λόγω αποδραστικοποίησής του με το χρόνο, τότε με βάση και την ανάλυση που έγινε στην παράγραφο Α.7 στο θεωρητικό μέρος, το ισοζύγιο μάζας της φαινόλης διατυπώνεται με την παρακάτω διαφορική εξίσωση:

$$-\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}m_{\mathrm{cat}}} = \frac{\alpha \cdot (-r_{\mathrm{Aint}})'}{F} = \frac{\alpha \cdot k_{\mathrm{int}}' \cdot C_{\mathrm{A}}^{\mathrm{ord}}}{F} \quad (3)$$

Η διαφορική αυτή εξίσωση επιλύεται με τη μέθοδο Runge-Kutta 4^{ης} τάξης και έτσι προσδιορίζεται η κατανομή της συγκέντρωσης της φαινόλης κατά μήκος του αντιδραστήρα. Επισημαίνεται στο σημείο αυτό ότι η συγκέντρωση της φαινόλης εκφράζεται ως g φαινόλης ανά g τροφοδοσίας, ενώ ο ρυθμός και ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης είναι εκφρασμένοι ανά μονάδα μάζας καταλύτη.

Όσον αφορά στη μελέτη της επίδρασης των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας, τα μεγέθη που προσδιορίστηκαν είναι: ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης της φαινόλης *D*_A, καθώς και ο παράγοντας αποτελεσματικότητας *η* του καταλυτικού σωματιδίου κατά μήκος της κλίνης. Σύμφωνα και με τα όσα έχουν αναφερθεί στην παράγραφο A.3.1.2, το μέτρο *Thiele* υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$M_{\rm T} = L \cdot \sqrt{\frac{(\text{ord} + 1) \cdot \rho_{\text{cat}} \cdot k_{\text{int}}' \cdot C_{\text{As}}^{(\text{ord}-1)}}{2 \cdot \rho \cdot D_{\text{A}}}} \quad (4)$$

Η πυκνότητα της τροφοδοσίας (που θεωρήθηκε ίση με την πυκνότητα του διαλύτη (δωδεκάνιο)) υπεισέρχεται στον παρονομαστή της εξίσωσης (4), προκειμένου να υπάρχει διαστατική συνέπεια στις μονάδες μέτρησης, δεδομένου ότι η συγκέντρωση της φαινόλης μετράται σε $\frac{g_A}{g_{ρευστού}}$, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής. Στην περίπτωση που το καταλυτικό σωματίδιο θεωρηθεί σφαιρικό για λόγους γεωμετρικής απλούστευσης του προβλήματος, τότε το χαρακτηριστικό μήκος L θα ισούται με το ένα τρίτο της ακτίνας του καταλυτικού σωματιδίου, ενώ ο παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι δυνατό να προσδιοριστεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$\eta = \frac{1}{M_{T}} \cdot \left[\frac{1}{\tanh(3 \cdot M_{T})} - \frac{1}{(3 \cdot M_{T})} \right] \quad (5)$$

Για σωματίδια με μεγάλο χαρακτηριστικό μήκος, όπου υπάρχουν περιορισμοί από εσωτερικά φαινόμενα διάχυσης, ο παρατηρούμενος ρυθμός αντίδρασης θα είναι:

$$(-r_{A_{obs}})' = k_{obs}' \cdot C_A^{ord_{obs}} = \eta \cdot (-r_{A_{int}})' (6)$$

Ακολουθεί η παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων που συλλέχθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και τα αποτελέσματα της επεξεργασίας τους για κάθε έναν από τους μελετώμενους καταλύτες.

Γ.2 Εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή

Για τον εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή γίνεται μελέτη της εγγενούς κινητικής, αλλά και των περιορισμών από φαινόμενα διάχυσης στο εσωτερικό των καταλυτικών σωματιδίων με την εμπορική τους διάσταση.

<u>Γ.2.1 Προσδιορισμός εγγενούς κινητικής από δεδομένα σε λειοτριβημένο</u> καταλύτη

Γ.2.1.1 Δεδομένα για τον προσδιορισμό εγγενούς κινητικής

Για τη μελέτη του εγγενούς ρυθμού υδρογονοεπεξεργασίας της φαινόλης σε αναγμένο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ χρησιμοποιήθηκαν προηγούμενης περιόδου πειραματικά δεδομένα, τα οποία προέκυψαν από πειράματα με λειοτριβημένο καταλύτη^[4]. Από το σύνολο των δεδομένων, επιλέχθηκαν τα δεδομένα των πειραμάτων εκείνων, τα οποία έλαβαν χώρα στην ίδια πίεση υδρογόνου με τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής (30 bar), τα οποία παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πειραματικά δεδομένα για τον λειοτριβημένο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃							
σε αναγμένη μορφή							
Α/Α Πειράματος	T (°C)	Γ (°C) $F(\frac{g}{h})$ $C_{A_0}(\frac{g_A}{g_{TPO\Phi}})$					
1	131.0	5.22	0.00998	0.771			
3	131.0	8.08	0.00998	0.566			
6	131.0	5.17	0.00999	0.686			
8	131.0	8.08	0.01025	0.483			
9	146.0	5.18	0.01026	0.950			
10	146.0	8.03	0.01002	0.742			
12	146.0	5.19	0.01030	0.892			
14	146.0	5.19	0.01012	0.860			
15	131.0	5.19	0.01022	0.505			
24	146.0	5.20	0.01005	0.732			
25	156.0	5.20	0.01023	0.937			
27	156.0	8.06	0.01022	0.715			
28	146.0	5.25	0.01070	0.668			
38	146.0	5.22	0.00929	0.579			
41	171.1	8.10	0.00957	0.817			
42	145.6	5.30	0.00958	0.494			
43	131.4	5.21	0.00946	0.252			
44	131.2	8.06	0.00970	0.160			
45	131.2	2.83	0.00961	0.375			
46	146.0	5.21	0.00966	0.426			

Πίνακας 9: Επιλεγμένα πειραματικά δεδομένα από πειράματα με τον λειοτριβημένο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Πριν από το πρώτο πείραμα στους 131°C είχαν διεξαχθεί τρία ακόμη πειράματα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, στα οποία προέκυψε πλήρης μετατροπή και επομένως δεν ελήφθησαν υπόψη κατά την επεξεργασία.

Γ.2.1.2 Αρχική εκτίμηση κινητικών παραμέτρων

Προκειμένου να γίνει εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων πρώτα πρέπει να εκτιμηθεί η καμπύλη αποδραστικοποίησης του καταλύτη με το χρόνο και κατ' επέκταση η δραστικότητα του καταλύτη σε κάθε πείραμα. Για τον προσδιορισμό της αποδραστικοποίησης του καταλύτη θεωρείται αρχικά ότι η δραστικότητα του καταλύτη θεωρείται αρχικά τι η δραστικότητα του καταλύτη ισούται με τη μονάδα. Το πρώτο χρονικά πείραμα που διεξάγεται και δίνει μετατροπή μικρότερη από 90% συσχετίζεται με το πρότυπο πείραμα (standard), το οποίο λαμβάνει χώρα σε ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και ταχύτητας χώρου ανά τακτά διαστήματα για τον προσδιορισμό της αποδραστικοποίησης του καταλύτη. Μεταξύ των πρότυπων πειραμάτων θεωρείται ότι η πτώση της δραστικότητας του καταλύτη είναι γραμμική, συναρτήσει του

αύξοντος αριθμού πειράματος ή του χρόνου λειτουργίας, όταν αυτός δεν είναι ίδιος για κάθε πείραμα. Εάν εφαρμοστεί η σχέση (1) της παραγράφου Α.7 για το πρώτο πείραμα και για ένα πρότυπο πείραμα στις ίδιες συνθήκες και έπειτα οι δύο σχέσεις διαιρεθούν κατά μέλη, τότε θα προκύψει η παρακάτω σχέση υπολογισμού της δραστικότητας του καταλύτη τη χρονική στιγμή που διεξήχθη το πρότυπο πείραμα:

$$\alpha_{\rm STD} = \alpha_1 \cdot \frac{F_{\rm STD}}{F_1} \cdot \frac{1 - (1 - x_{\rm ASTD})^{1 - \rm ord}}{1 - (1 - x_{\rm A_1})^{1 - \rm ord}} = \frac{F_{\rm STD}}{F_1} \cdot \frac{1 - (1 - x_{\rm ASTD})^{1 - \rm ord}}{1 - (1 - x_{\rm A_1})^{1 - \rm ord}}$$
(7)

Η αποδραστικοποίηση του καταλύτη επομένως συνδέεται με την τάξη της αντίδρασης. Πρέπει λοιπόν να γίνει μια αρχική εκτίμηση της τάξης της αντίδρασης. Η εκτίμηση αυτή θα γίνει με βάση την προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα που έχουν προκύψει στην ίδια θερμοκρασία αλλά σε διαφορετικές ταχύτητες χώρου, σύμφωνα με τη σχέση (1) της παραγράφου Α.7, η οποία έχει προκύψει από γραμμικοποίηση του ισοζυγίου μάζας και παρουσιάζεται ξανά παρακάτω:

$$\frac{1 - (1 - x_A)^{1 - \text{ord}}}{(1 - \text{ord}) \cdot \alpha \cdot C_{A_0}^{\text{ord} - 1}} = k'(T) \cdot \frac{m_{\text{cat}}}{F} = k'(T) \cdot \frac{1}{\text{WHSV}} \Leftrightarrow \Upsilon = (\text{KAI}\Sigma\text{H}) \cdot X$$

όπου,

$$\Upsilon = \frac{1 - (1 - x_A)^{1 - \text{ord}}}{(1 - \text{ord}) \cdot \alpha \cdot C_{A_0}^{\text{ord} - 1}}$$
$$X = \frac{1}{\text{WHSV}} = \frac{m_{\text{cat}}}{F}$$

$$K\Lambda I\Sigma H = k'(T)$$

Επομένως, η καμπύλη αποδραστικοποίησης, η αρχική εκτίμηση της τάξης της αντίδρασης, καθώς και ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης στη θερμοκρασία Τ προκύπτουν από τον παρακάτω αλγόριθμο:

- 1. Δίνεται μια αρχική τιμή της τάξης της αντίδρασης.
- Υπολογίζεται από την εξίσωση (7) η αποδραστικοποίηση του καταλύτη στο πρότυπο πείραμα.
- Βάσει της παραδοχής περί γραμμικής πτώσης της δραστικότητας του καταλύτη συναρτήσει του αύξοντος αριθμού πειράματος (ή του χρόνου λειτουργίας), προσδιορίζεται η δραστικότητα και στα υπόλοιπα ενδιάμεσα πειράματα.
- 4. Κατασκευάζεται το διάγραμμα Y=k'·X από τα δεδομένα των πειραμάτων που έχουν διεξαχθεί στην ίδια θερμοκρασία και διαφορετικές ταχύτητες χώρου. Όπως προκύπτει, η καμπύλη πρέπει να είναι γραμμική και να διέρχεται από την αρχή των αξόνων.

- Γίνεται γραμμική παλινδρόμηση στο διάγραμμα του βήματος 4 και ελέγχεται ο συντελεστής συσχέτισης (R²).
- 6. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με δοκιμές στην τάξη της αντίδρασης, έως ότου προκύψει η καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα του διαγράμματος του βήματος 4.

Μετά το τέλος της παραπάνω διαδικασίας είναι γνωστή η δραστικότητα του καταλύτη σε κάθε πείραμα, καθώς και μια πολύ καλή αρχική εκτίμηση της τάξης της αντίδρασης και του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης στη θερμοκρασία που διεξήχθησαν τα πειράματα (με τα οποία κατασκευάστηκε το διάγραμμα του βήματος 4). Επομένως, είναι δυνατό μέσω του ισοζυγίου μάζας, δηλαδή της εξίσωσης (1), να υπολογιστεί ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης και σε άλλες θερμοκρασίες, μέσω των δεδομένων των αντίστοιχων πειραμάτων. Ως εκ τούτου, μέσω του νόμου *Arrhenius* είναι δυνατό να προσδιοριστεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και ο προεκθετικός παράγοντας k₀.

Οι αρχικές εκτιμήσεις των κινητικών παραμέτρων του εγγενούς ρυθμού υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης που προέκυψαν με επεξεργασία των επιλεγμένων δεδομένων παρουσία του αναγμένου λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 10: Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων εγγενούς ρυθμού παρουσία του λειοτριβημένου
εμπορικού καταλύτη ΝiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων				
ord 0.59				
Ea (<u>kJ</u>)	63.34			
$k_0 \left(\frac{g_A^{(1-\text{ord})} \cdot g_{\text{TPO}\Phi.}^{\text{ord}}}{g_{\text{cat}} \cdot h}\right)$	5.60 [.] 10 ⁸			

Η τάξη της αντίδρασης, η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας που προέκυψαν από την διαδικασία που περιγράφηκε, αποτέλεσαν τις αρχικές τιμές με τις οποίες τροφοδοτήθηκε η μέθοδος αριστοποίησης Nelder-Mead Simplex, ώστε να προσδιοριστούν οι τελικές βελτιστοποιημένες τιμές των μεγεθών αυτών, όπως αναλύεται στην αμέσως επόμενη παράγραφο.

Γ.2.1.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων και αποδραστικοποίησης

Ο τελικός προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων (τάξη, ενέργεια ενεργοποίησης, προεκθετικός παράγοντας) της υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης επιτυγχάνεται μέσω μη γραμμικής αριστοποίησης με τη μέθοδο Nelder-Mead Simplex, η οποία έχει ως στόχο της, την ελαχιστοποίηση του σφάλματος (αντικειμενικής συνάρτησης) μεταξύ των μετατροπών που μετρήθηκαν πειραματικά και των αντίστοιχων μετατροπών που υπολογίζονται από την επίλυση της διαφορικής εξίσωσης του ισοζυγίου μάζας με τη μέθοδο Runge-Kutta 4^{ης} τάξης. Συγκεκριμένα, ο αλγόριθμος εύρεσης των κινητικών παραμέτρων έχει ως εξής:

- 1. Δίνονται οι αρχικές τιμές των κινητικών παραμέτρων, οπότε προκύπτει το αρχικό πλέγμα κορυφών (αρχικά διανύσματα) της μεθόδου Nelder-Mead.
- 2. Καλείται η υπορουτίνα που επιλύει το ισοζύγιο μάζας στον αντιδραστήρα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Runge-Kutta 4^{ης} τάξης. Η υπορουτίνα αυτή διαβάζει αρχικά τις συνθήκες κάθε πειράματος και την αντίστοιχη μετατροπή από αρχείο και έπειτα μετά την επίλυση συγκρίνει τη μετατροπή αυτή με τη μετατροπή που υπολογίζει από το ισοζύγιο μάζας για τις ίδιες συνθήκες. Προκύπτει λοιπόν το σφάλμα πρόβλεψης της μετατροπής του πειράματος *i* από την παρακάτω σχέση:

$$\operatorname{error}_{i} = \frac{\left| x_{A_{i}}^{\exp} - x_{A_{i}}^{\operatorname{calc}} \right|}{x_{A_{i}}^{\exp}} \cdot 100\% \quad (8)$$

Ακολούθως, γίνεται άθροιση των επιμέρους σφαλμάτων όλων των πειραμάτων, ώστε να προκύψει το συνολικό σφάλμα του πειραματικού κύκλου, το οποίο και αποτελεί την αντικειμενική συνάρτηση της μεθόδου αριστοποίησης. Με τον τρόπο αυτό, υπολογίζεται η αντικειμενική συνάρτηση για καθένα από τα διανύσματα κινητικών παραμέτρων της μεθόδου Nelder-mead, τα οποία τροφοδοτούν την υπορουτίνα:

Objective function = total error =
$$\sum_{i=1}^{N_exp} error_i$$
 (9)

- Αφού υπολογιστεί το σφάλμα για κάθε διάνυσμα-κορυφή της μεθόδου Nelder-Mead, τα σφάλματα διατάσσονται κατά αύξουσα σειρά και ανακατανέμονται αντιστοίχως τα διανύσματα των κινητικών παραμέτρων.
- 4. Ακολουθείται το λογικό διάγραμμα ροής της μεθόδου Nelder-Mead Simplex, όπως αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 11 της παραγράφου Α.8.4.

Όταν ολοκληρωθεί η παραπάνω διαδικασία, τότε έχουν προσδιοριστεί οι κινητικές παράμετροι που διασφαλίζουν το ελάχιστο σφάλμα, δηλαδή τη βέλτιστη προσαρμογή του μοντέλου (ισοζύγιο μάζας) στο σύνολο των πειραματικών δεδομένων κάθε κύκλου. Η καμπύλη δραστικότητας-χρόνου με τις νέες κινητικές παραμέτρους ενδέχεται να διαφέρει από την αρχική και για το λόγο αυτό επαναπροσδιορίζεται με βάση τις νέες βελτιστοποιημένες κινητικές παραμέτρους και κατόπιν επαναλαμβάνεται η αριστοποίηση με τη νέα καμπύλη δραστικότητας. Η διαδικασία αυτή χρειάζεται να επαναληφθεί δύο ακόμη φορές για τον προσδιορισμό των τελικών κινητικών παραμέτρων και της καμπύλης αποδραστικοποίησης, ώστε η καμπύλη αποδραστικοποίησης να είναι συνεπής με τις βελτιστοποιημένες κινητικές παραμέτρους.

Η αποδραστικοποίηση του εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή συναρτήσει του αύξοντος αριθμού πειράματος παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 17: Αποδραστικοποίηση λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Ως δραστικότητα 1 έχει θεωρηθεί η δραστικότητα του καταλύτη στο πρώτο πείραμα των 131°C που διεξήχθη με μετατροπή 77%, επειδή κατά τα τρία προηγούμενα πειράματα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η αποδραστικοποίηση του καταλύτη δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί, λόγω της πλήρους μετατροπής της φαινόλης.

Οι τελικές βελτιστοποιημένες τιμές των κινητικών παραμέτρων της εγγενούς κινητικής για το λειοτριβημένο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Τελικές τιμές κινητικών παραμέτρων			
ord	0.51		
Ea (<mark>kJ</mark>)	62.74		
$k_0 \; (\frac{g_A^{(1-\text{ord})} \cdot g_{\text{TPO}\Phi}^{\text{ord}}}{g_{\text{cat}} \cdot h})$	3.11 [.] 10 ⁸		

Πίνακας 11: Τελικές βελτιστοποιημένες τιμές κινητικών παραμέτρων παρουσία του λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη ΝiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα για τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 11.



Σχήμα 18: Προσαρμογή μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών φαινόλης για την περίπτωση του λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα είναι πολύ ικανοποιητική. Το σχετικό σφάλμα πρόβλεψης των πειραματικών μετατροπών από το μοντέλο βρίσκεται εντός του εύρους ±3%.

<u>Γ.2.2 Τετράλοβος καταλύτης</u>

Γ.2.2.1 Αποτελέσματα μετατροπής-αποδόσεων

Κατά την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης στον τετράλοβο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή, τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης στις μελετώμενες συνθήκες ήταν κυκλοεξανόλη και κυκλοεξάνιο, ενώ προσδιορίστηκαν ίχνη κυκλοεξενίου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα μέσων μετατροπών της φαινόλης και αποδόσεων σε προϊόντα που προέκυψαν παρουσία του τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή, τα οποία χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία.

Πίνακας 12: Πειραματικά αποτελέσματα για τον τετράλοβο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Πειραματικά αποτελέσματα για τον τετράλοβο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al ₂ O ₃							
	σε αναγμένη μορφή						
A/A		г (^g)	$C \left(\frac{g_A}{g_A} \right)$		V	V	
Πειράματος	T (C)	г (<u>–</u>)	$C_{A_0} \left(\frac{1}{g_{TPO\Phi}} \right)$	x _A	Yc_ane	Yc_ol	
1	131.9	6.650	0.00945	0.431	0.058	0.373	
2	131.5	3.305	0.00979	0.713	0.095	0.618	
3	140.2	6.672	0.00937	0.525	0.092	0.433	
4	150.4	6.681	0.00953	0.629	0.181	0.448	
5	130.3	6.699	0.00944	0.365	0.042	0.323	

Πριν από το πείραμα των 131.9°C με 43.1% μετατροπή φαινόλης, είχαν διεξαχθεί τα ίδια πειράματα σε υψηλότερες θερμοκρασίες που είχαν διεξαχθεί και στην περίπτωση του λειοτριβημένου καταλύτη, και τα οποία δεν ελήφθησαν υπόψη κατά την επεξεργασία λόγω πλήρους μετατροπής. Στόχος, όπως αναλυτικά έχει επεξηγηθεί στο πειραματικό μέρος είναι η αποδραστικοποίηση της κλίνης των τετράλοβων εκβόλων να είναι ίδια με εκείνη του λειοτριβημένου καταλύτη στο αρχικό αυτό διάστημα.

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο (όπως αυτή ορίζεται από το λόγο της απόδοσης του κυκλοεξανίου προς τη μετατροπή της φαινόλης) είναι μικρή στις μελετώμενες συνθήκες και αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Το πειραματικό σφάλμα μετατροπής και αποδόσεων σε κάθε πείραμα για καθένα από τα συστατικά υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$e_i = \frac{t_i \cdot stdev_i}{\overline{x}} \quad (10)$$

όπου οι συντελεστές t_i προσδιορίζονται μέσω της κατανομής student για διάστημα εμπιστοσύνης 95%, ανάλογα με τον αριθμό δειγμάτων που ελήφθησαν υπόψη για τον προσδιορισμό των αντίστοιχων μέσων τιμών. Στην προκειμένη περίπτωση, το σχετικό πειραματικό σφάλμα βρίσκεται εντός του εύρους ± 9% (για διάστημα εμπιστοσύνης 95%). Η πλειοψηφία των σχετικών πειραματικών σφαλμάτων έχουν τιμή μικρότερη από ± 6%.

Γ.2.2.2 Αρχική εκτίμηση κινητικών παραμέτρων παρατηρούμενου ρυθμού

Οι αρχικές εκτιμήσεις των παρατηρούμενων κινητικών παραμέτρων για τον αναγμένο τετράλοβο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃, όπως προέκυψαν από τη γραμμικοποίηση του ισοζυγίου μάζας, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων				
ord _{obs}	0.50			
Ea _{obs} (^{kJ} _{mol})	43.42			
$k_{0_{obs}} \left(\frac{g_A^{(1-ord_{obs})} \cdot g_{TPO\Phi.}^{ord_{obs}}}{g_{cat} \cdot h} \right)$	5.42 [.] 10 ⁵			

Πίνακας 13: Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων παρατηρούμενου ρυθμού παρουσία του τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Γ.2.2.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων παρατηρούμενου ρυθμού και

<u>αποδραστικοποίησης</u>

Η καμπύλη αποδραστικοποίησης του αναγμένου τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃, καθώς και οι τελικές βελτιστοποιημένες τιμές παρατηρούμενων κινητικών παραμέτρων, όπως αυτές προέκυψαν από την βελτιστοποίηση με τη μέθοδο Simplex, παρουσιάζονται κατ' αντιστοιχία στο Σχήμα 19 και τον Πίνακα 14.



Σχήμα 19: Αποδραστικοποίηση τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Ως δραστικότητα 1 για τον καταλύτη έχει υποτεθεί η δραστικότητα του στο πείραμα των 131.9°C, το οποίο είχε διεξαχθεί μετά από μια ακολουθία πειραμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες με πλήρη μετατροπή φαινόλης, όπως ακριβώς έγινε και με τον λειοτριβημένο καταλύτη, ώστε και οι δύο να αναφέρονται στο ίδιο επίπεδο δραστικότητας. Όπως φαίνεται, η δραστικότητα του καταλύτη μειώθηκε κατά 14% κατά τα πέντε τελευταία πειράματα που διεξήχθησαν.

Τελικές τιμές κινητικών παραμέτρων			
ord _{obs}	0.58		
Ea _{obs} (^{kJ} _{mol})	45.32		
$k_{0_{obs}} \left(\frac{g_A^{(1-ord_{obs})} g_{TPO\Phi.}^{ord_{obs}}}{g_{cat} h}\right)$	$1.08 \cdot 10^{6}$		

Πίνακας 14: Τελικές βελτιστοποιημένες τιμές παρατηρούμενων κινητικών παραμέτρων παρουσία του τετράλοβου εμπορικού καταλύτη ΝiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα για τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 14, η οποία είναι πολύ ικανοποιητική με μέγιστο σχετικό σφάλμα πρόβλεψης 2.5%.



Σχήμα 20: Προσαρμογή μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών φαινόλης για την περίπτωση του τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Γ.2.3 Προσδιορισμός επίδρασης εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας

<u>Γ.2.3.1 Υπολογισμός συντελεστή διάχυσης φαινόλης και παράγοντα</u> αποτελεσματικότητας

Έχοντας δεδομένες τις εγγενείς κινητικές παραμέτρους της υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης παρουσία του λειοτριβημένου καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή, όπως αυτές προέκυψαν στην παράγραφο Γ.2.1.3, προσδιορίστηκε ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης της φαινόλης στο εσωτερικό των τετράλοβων καταλυτικών σωματιδίων. Για τον προσδιορισμό αυτό, διεξήχθη μονοπαραμετρική αριστοποίηση ως προς το φαινόμενο συντελεστή διάχυσης της φαινόλης σε κάθε θερμοκρασία, ώστε να διασφαλιστεί η βέλτιστη προσαρμογή του μοντέλου (ισοζυγίου μάζας) με τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν για τον τετράλοβο καταλύτη. Συγκεκριμένα ο αλγόριθμος έχει ως εξής:

- 1. Δίνεται μια αρχική τιμή του φαινόμενου συντελεστή διάχυσης της φαινόλης.
- 2. Διαβάζονται οι συνθήκες κάθε πειράματος και η αντίστοιχη μετατροπή από αρχείο. Μέσω του συντελεστή διάχυσης που έχει δοθεί, υπολογίζεται από την εξίσωση (4) το μέτρο *Thiele*. Έπειτα υπολογίζεται ο παράγοντας αποτελεσματικότητας μέσω της εξίσωσης (5) και αυτός πολλαπλασιάζει τον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης, ώστε να προκύψει ο αντίστοιχος φαινόμενος ρυθμός. Με βάση το φαινόμενο πλέον ρυθμό, επιλύεται για τις συνθήκες κάθε πειράματος το ισοζύγιο μάζας με τη μέθοδο Runge-Kutta 4^{ης} τάξης και έπειτα υπολογίζεται για κάθε πείραμα *i* το

σφάλμα μεταξύ της υπολογισθείσας και της πειραματικώς μετρηθείσας μετατροπής:

$$error_{i} = \frac{\left| x_{A_{i}}^{exp} - x_{A_{i}}^{calc} \right|}{x_{A_{i}}^{exp}} \cdot 100\%$$

Ακολούθως, γίνεται άθροιση των επιμέρους σφαλμάτων όλων των πειραμάτων που λαμβάνονται υπόψη για τη βελτιστοποίηση, ώστε να προκύψει το συνολικό σφάλμα, το οποίο και αποτελεί την αντικειμενική συνάρτηση της μεθόδου αριστοποίησης:

$$\label{eq:objective} \text{Objective function} = \text{total error} = \sum_{i=1}^{N_exp} \text{error}_i$$

3. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με σάρωση ενός εύρους τιμών φαινόμενου συντελεστή διάχυσης φαινόλης, ώστε να προκύψει η τιμή εκείνη που διασφαλίζει το ελάχιστο σφάλμα (αντικειμενική συνάρτηση), δηλαδή την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα του τετράλοβου NiMo/γ-Al₂O₃.

Από τη στιγμή που προσδιορίζεται ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης της φαινόλης για κάθε μελετώμενη θερμοκρασία, μπορεί αντιστοίχως να υπολογιστεί και ο παράγοντας αποτελεσματικότητας κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης μέσω των εξισώσεων (4) και (5). Στους δύο παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που αφορούν στα εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας, όπως ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης και οι παράγοντες αποτελεσματικότητας και την έξοδο της ενεργής καταλυτικής κλίνης.

Αποτελέσματα φαινόμενου συντελεστή διάχυσης και παράγοντα αποτελεσματικότητας						
T (°C)	F (<mark>g</mark>)	$C_{A_0} \left(\frac{g_A}{g_{TPO\Phi}} \right)$	X _A	$D_A(\frac{cm^3}{cm_{cat}\cdot h})$	η_inlet	η_outlet
131.9	6.650	0.00945	0.431	4.9·10 ⁻³	0.471	0.422
131.5	3.305	0.00979	0.713	4.9·10 ⁻³	0.474	0.374
140.2	6.672	0.00937	0.525	5.8·10 ⁻³	0.432	0.374
150.4	6.681	0.00953	0.629	6.4·10 ⁻³	0.378	0.308

Πίνακας 15: Αποτελέσματα φαινόμενου συντελεστή διάχυσης φαινόλης και παράγοντα αποτελεσματικότητας τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Πίνακας 16: Παράμετροι νόμου Arrhenius για το φαινόμενο συντελεστή διάχυσης της φαινόλης.

Παράμετροι νόμου Arrhenius για τον D _A				
Ea (<u>kJ</u>)	20.19			
$D_{A_0} \left(\frac{cm^3}{cm_{cat} \cdot h} \right)$	2.01			

Ο συντελεστής συσχέτισης *R*² του νόμου *Arrhenius* για το φαινόμενο συντελεστή διάχυσης της φαινόλης είναι ίσος με 0.965.

<u>Γ.2.3.2 Επίλυση του ισοζυγίου μάζας στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου</u> με πολυωνυμική προσέγγιση κατανομής συγκέντρωσης φαινόλης

Όσον αφορά την διερεύνηση της επίδρασης των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας, επιχειρήθηκε επιπλέον η επίλυση του ισοζυγίου μάζας κατά μήκος της ακτίνας του καταλυτικού σωματιδίου με πολυωνυμική προσέγγιση της κατανομής συγκέντρωσης της φαινόλης από την επιφάνεια ως το κέντρο του καταλυτικού σωματιδίου. Ακολούθως, έγινε σύγκριση του παράγοντα αποτελεσματικότητας που προκύπτει μέσω αυτής της μεθόδου με τον αντίστοιχο που υπολογίζεται μέσω των εξισώσεων (4) και (5). Όπως αναλύθηκε και στην παράγραφο Α.3.1.2, από το ισοζύγιο μάζας της φαινόλης σε ένα στοιχειώδες κέλυφος του καταλυτικού σωματιδίου (r έως r+Δr) προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$\left[-4\cdot\pi\cdot r^{2}\cdot\rho\cdot D_{A}\cdot\frac{dC_{A}}{dr}\right]_{r+\Delta r} - \left[-4\cdot\pi\cdot r^{2}\cdot\rho\cdot D_{A}\cdot\frac{dC_{A}}{dr}\right]_{r} = k'_{int}\cdot C_{Am}^{ord}\cdot\rho_{cat}\cdot 4\cdot\pi\cdot r^{2}\cdot\Delta r$$
(11)

Θεωρείται ότι η κατανομή της συγκέντρωσης της φαινόλης στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου περιγράφεται από την παρακάτω πολυωνυμική εξίσωση:

$$C_A(r) = a \cdot r^3 + b \cdot r^2 + g$$
 (12)

Για r=0 (επιφάνεια καταλυτικού σωματιδίου), η συγκέντρωση της φαινόλης ισούται με την αντίστοιχη συγκέντρωση στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου, η οποία με τη σειρά της ισούται με τη συγκέντρωση της φαινόλης στην κύρια μάζα του ρευστού, από τη στιγμή που τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας θεωρούνται αμελητέα. Ισχύει δηλαδή η παρακάτω συνοριακή συνθήκη:

$$C_{A}(0) = g = C_{A_{bulk}} (13)$$

θέτοντας:

 $r_1 = r$

 $r_2 = r + \Delta r$

και παραγωγίζοντας αντιστοίχως την εξίσωση (12), η εξίσωση (11) μετά από μία σειρά πράξεων καταλήγει ως εξής:

$$\rho \cdot D_{A} \cdot [3 \cdot a \cdot (r_{2}^{4} - r_{1}^{4}) + 2 \cdot b \cdot (r_{2}^{3} - r_{1}^{3})] - r_{1}^{2} \cdot (r_{2} - r_{1}) \cdot k_{int}' \cdot \rho_{cat} \cdot C_{Am}^{ord} = 0 \ (14)$$

όπου,

$$C_{Am} = \frac{C_A(r_1) + C_A(r_2)}{2} \stackrel{(8)}{\leftrightarrow} C_{Am} = \frac{a \cdot (r_1^3 + r_2^3) + b \cdot (r_1^2 + r_2^2) + 2 \cdot g}{2}$$

Με ακριβώς όμοιο τρόπο εφαρμόζεται η ίδια διαδικασία για το αμέσως επόμενο στοιχειώδες κέλυφος του καταλυτικού σωματιδίου, οπότε προκύπτουν αντιστοίχως τα εξής:

$$\rho \cdot D_{A} \cdot [3 \cdot a \cdot (r_{3}^{4} - r_{2}^{4}) + 2 \cdot b \cdot (r_{3}^{3} - r_{2}^{3})] - r_{3}^{2} \cdot (r_{3} - r_{2}) \cdot k_{int}' \cdot \rho_{cat} \cdot C_{Am}^{ord} = 0$$
(15)

όπου,

$$C_{Am} = \frac{C_A(r_2) + C_A(r_3)}{2} \stackrel{(8)}{\Leftrightarrow} C_{Am} = \frac{a \cdot (r_2^3 + r_3^3) + b \cdot (r_2^2 + r_3^2) + 2 \cdot g}{2}$$

Μέσω λοιπόν των εξισώσεων (12),(14),(15) και της οριακής συνθήκης (13), θα προσδιοριστούν οι συντελεστές a,b,g της εξίσωσης (12) και επομένως η κατανομή της συγκέντρωσης φαινόλης για το συγκεκριμένο τμήμα του καταλυτικού σωματιδίου. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται βήμα-βήμα μέχρι το κέντρο του καταλυτικού σωματιδίου.

Η επίλυση του μη γραμμικού αλγεβρικού συστήματος των εξισώσεων (12),(14),(15) γίνεται με τη μέθοδο Newton, όπως αυτή περιγράφεται στην παράγραφο A.8.3. Εάν συμβολιστούν με f_1, f_2, f_3 οι συναρτήσεις που ορίζονται από τις εξισώσεις (12),(14),(15) αντίστοιχα, τότε τα στοιχεία της ιακωβιανής μήτρας του συστήματος θα έχουν ως εξής:

$$\frac{\partial f_1}{\partial a} = -r_1^3$$
$$\frac{\partial f_1}{\partial b} = -r_1^2$$
$$\frac{\partial f_1}{\partial g} = -1$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial a} = 3 \cdot \rho \cdot D_A \cdot (r_2^4 - r_1^4) - r_1^2 \cdot (r_2 - r_1) \cdot k_{int}' \cdot \rho_{cat} \cdot ord \cdot C_{Am_{r_1,r_2}}^{(ord-1)} \cdot \frac{r_1^3 + r_2^3}{2}$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial b} = 2 \cdot \rho \cdot D_A \cdot (r_2^3 - r_1^3) - r_1^2 \cdot (r_2 - r_1) \cdot k_{int}' \cdot \rho_{cat} \cdot ord \cdot C_{Am_{r_1,r_2}}^{(ord-1)} \cdot \frac{r_1^2 + r_2^2}{2}$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial g} = -r_1^2 \cdot (r_2 - r_1) \cdot k_{int}' \cdot \rho_{cat} \cdot ord \cdot C_{Am_{r_1,r_2}}^{(ord-1)}$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial a} = 3 \cdot \rho \cdot D_A \cdot (r_3^4 - r_2^4) - r_2^2 \cdot (r_3 - r_2) \cdot k_{int}' \cdot \rho_{cat} \cdot ord \cdot C_{Am_{r_2,r_3}}^{(ord-1)} \cdot \frac{r_2^3 + r_3^3}{2}$$
$$\frac{\partial f_3}{\partial b} = 2 \cdot \rho \cdot D_A \cdot (r_3^3 - r_2^3) - r_2^2 \cdot (r_3 - r_2) \cdot k_{int}' \cdot \rho_{cat} \cdot ord \cdot C_{Am_{r_2,r_3}}^{(ord-1)} \cdot \frac{r_2^2 + r_3^2}{2}$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial g} = -r_2^2 \cdot (r_3 - r_2) \cdot k'_{int} \cdot \rho_{cat} \cdot ord \cdot C^{(ord-1)}_{Am_{r_2,r_3}}$$

Επιλύοντας λοιπόν διαδοχικά για κάθε ζεύγος κελύφων το αλγεβρικό σύστημα με τη μέθοδο *Newton*, προκύπτει τελικά η κατανομή συγκέντρωσης της φαινόλης από την επιφάνεια έως το κέντρο του καταλυτικού σωματιδίου και έτσι ο παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι δυνατό να προσδιοριστεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$\eta = \frac{\int_{r=0}^{r=R} [k'_{int} \cdot c(r)^{ord} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2] dr}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot k'_{int} \cdot C^{ord}_{As}} = \frac{3 \cdot \int_{r=0}^{r=R} [c(r)^{ord} \cdot r^2] dr}{R^3 \cdot C^{ord}_{As}} = \frac{3 \cdot I}{R^3 \cdot C^{ord}_{As}}$$
(16)

Όπου η τιμή r=0 αντιστοιχεί στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου, ενώ η τιμή r=R αντιστοιχεί στο κέντρο του καταλυτικού σωματιδίου.

Το ολοκλήρωμα Ι της εξίσωσης (16) υπολογίζεται με μια απλή μέθοδο αριθμητικής ολοκλήρωσης κατά Simson, όπως φαίνεται και στον αντίστοιχο κώδικα του Παραρτήματος XVI. Το αποτέλεσμα της εξίσωσης (16) συγκρίνεται με το αποτέλεσμα που προκύπτει από τον προσδιορισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας μέσω του μέτρου *Thiele* (εξισώσεις (4) και (5)), για διάφορες τιμές του εγγενούς ειδικού ρυθμού της αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την παραπάνω συγκριτική ανάλυση, για συγκέντρωση φαινόλης ίση με αυτή στην είσοδο του αντιδραστήρα και θερμοκρασία ίση με 131.9°C.

Αποτελέσματα σύγκρισης παράγοντα αποτελεσματικότητας					
Εγγενής ειδικός	Παράγοντας	Παράγοντας	Σφάλμα προσδιορισμού		
ρυσμος	αποτελεσματικότητας	αποτελεσματικότητας	παράγοντα		
(h-1)	από εξίσωση (16)	από εξισώσεις (4),(5)	αποτελεσματικότητας		
(11-)			(%)		
<i>k/1.5</i> =1.668	0.607	0.549	10.565		
<i>k/3</i> =0.834	0.727	0.680	6.912		
<i>k/5</i> =0.500	0.811	0.767	5.737		
<i>k/8</i> =0.313	0.872	0.835	4.431		
<i>k/10</i> =0.250	0.895	0.861	3.949		
<i>k/50</i> =0.050	0.977	0.967	1.034		
<i>k/100</i> =0.025	0.988	0.983	0.509		

Πίνακας 17: Σφάλμα πολυωνυμικής προσέγγισης της κατανομής συγκέντρωσης της φαινόλης στον προσδιορισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας.





Σχήμα 21: Απόκλιση της πολυωνυμικής προσέγγισης της κατανομής συγκέντρωσης της φαινόλης κατά τον προσδιορισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας.

Όπως φαίνεται λοιπόν, το σφάλμα στον υπολογισμό του παράγοντα αποτελεσματικότητας μειώνεται όσο μειώνεται και ο εγγενής ειδικός ρυθμός της αντίδρασης, δηλαδή όσο εξασθενεί η επίδραση των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς. Η εξέταση της συμπεριφοράς του σφάλματος για ειδικούς ρυθμούς μεγαλύτερους του k/1.5 ήταν αδύνατη λόγω αποτυχίας σύγκλισης της αριθμητικής μεθόδου Newton στην περιοχή αυτή (για οσοδήποτε μεγάλη διαμέριση της ακτίνας του καταλυτικού σωματιδίου).

<u>Γ.3 Λειοτριβημένος εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή</u>

<u>Γ.3.1 Αποτελέσματα μετατροπής-αποδόσεων</u>

Κατά την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης παρουσία του λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή, τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης στις μελετώμενες συνθήκες ήταν κυκλοεξάνιο και βενζόλιο, ενώ προσδιορίστηκαν και ίχνη κυκλοεξενίου. Οι αναλύσεις στον αέριο χρωματογράφο έδειξαν επίσης δύο προϊόντα σε υψηλούς χρόνους έκλουσης (13.3 και 13.6 min), τα οποία δεν ταυτοποιήθηκαν ποιοτικά. Με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές, ενδέχεται λόγω υψηλών θερμοκρασιών τα προϊόντα αυτά να αποτελούν δικυκλικά προϊόντα με δώδεκα άτομα C₁₂, οξυγονούχα ή μη, τα οποία προϊόντων μεταξύ τους ή με τη φαινόλη. Σε κάθε πείραμα, η απόκλιση του αθροίσματος των

αποδόσεων των γνωστών προϊόντων από τη μετατροπή της φαινόλης ήταν ανάλογη του αθροίσματος των εμβαδών των κορυφών των αγνώστων ενώσεων διαιρεμένων με το εμβαδό του εσωτερικού προτύπου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μέσων μετατροπών σε φαινόλη και κανονικοποιημένων αποδόσεων σε προϊόντα, στις πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν παρουσία του λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή. Επειδή η στήλη που είναι ενσωματωμένη στον αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2010 δεν κάνει διαχωρισμό κυκλοεξανίου και βενζολίου καθότι αυτά εμφανίζονται στον ίδιο χρόνο έκλουσης, και δεδομένου ότι αυτά τα δύο συστατικά εμφάνιζαν την ίδια κλίση στην καμπύλη βαθμονόμησης, το βενζόλιο και το κυκλοεξάνιο παρουσιάζονται στον πίνακα ως άθροισμα.

Πειραματικά αποτελέσματα για τον λειοτριβημένο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε						
] ειωμένη μορφή			
Α/Α Πειράματος	Т (°С)	$F(\frac{g}{h})$	$C_{A_0} \left(\frac{g_A}{g_{TPO\Phi}}\right)$	x _A	$Y_{c_ane+benzene}$	Υ _{διμερισμένα/} αλκυλιωμένα
1	231.3	5.238	0.00999	0.366	0.291	0.075
2	251.2	5.272	0.00982	0.500	0.425	0.075
3	271.4	5.242	0.00989	0.627	0.530	0.097
4	292.2	5.249	0.00983	0.725	0.635	0.090
5	231.4	5.250	0.00973	0.163	0.124	0.040
6	271.9	7.157	0.00970	0.320	0.270	0.050
7	271.3	8.897	0.00993	0.253	0.199	0.054
8	251.1	5.253	0.00980	0.231	0.189	0.042

Πίνακας 18: Πειραματικά αποτελέσματα για τον λειοτριβημένο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή.

Όπως φαίνεται από τα πρότυπα πειράματα αναφοράς, η δραστικότητα του καταλύτη μειώνεται με το χρόνο. Στο τέλος των πειραμάτων με αυτή την καταλυτική κλίνη, η εφαρμογή του τελευταίου οκταώρου της διαδικασίας θείωσης του καταλύτη (που είχε εφαρμοστεί και στην αρχή πριν την έναρξη των πειραμάτων) και η επανάληψη αμέσως μετά πρότυπου πειράματος, έδειξαν ενεργοποίηση με ανάκτηση της δραστικότητας του καταλύτη.

Στην περίπτωση που συνυπάρχουν στα προϊόντα βενζόλιο και κυκλοεξάνιο, όπως στην προκειμένη περίπτωση, ο ποσοτικός προσδιορισμός τους γινόταν σε άλλον χρωματογράφο DANI GC-1000 με ενσωματωμένη στήλη J%W/DB-640. Επειδή αυτός εμφάνισε κάποιο τεχνικό πρόβλημα, υπάρχουν διαθέσιμα αποτελέσματα προσδιορισμού βενζολίου και κυκλοεξανίου ξεχωριστά μόνο για το τελευταίο δείγμα των πρώτων τεσσάρων πειραμάτων (Παράρτημα XIV). Με βάση τις αναλύσεις στα εν λόγω δείγματα: στους 230°C η απόδοση προς βενζόλιο ήταν ίση με 1.9%, στους 250°C ίση με 4.0%, στους 270°C ίση με 7.7% και τέλος στους 290°C ίση με 11.5%. Η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο είναι μεγάλη στις μελετώμενες συνθήκες, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της εκλεκτικότητας προς βενζόλιο.

Σε αυτή τη μελέτη το σχετικό πειραματικό σφάλμα κυμαίνεται για όλα τα συστατικά εντός του εύρους ±9% (για διάστημα εμπιστοσύνης 95%).

Γ.3.2 Αρχική εκτίμηση κινητικών παραμέτρων

Οι αρχικές εκτιμήσεις των κινητικών παραμέτρων για τον λειοτριβημένο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 19: Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων παρουσία του λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή.

Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων			
ord	1.00		
Ea (<u>kJ</u>)	63.80		
$k_0 \left(\frac{g_A^{(1-\text{ord})} \cdot g_{\text{TPO}\Phi.}^{\text{ord}}}{g_{\text{cat}} \cdot h}\right)$	3.83 [.] 10 ⁷		

Γ.3.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων και αποδραστικοποίησης

Η καμπύλη αποδραστικοποίησης του θειωμένου λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃, καθώς και οι τελικές βελτιστοποιημένες τιμές κινητικών παραμέτρων, όπως αυτές προέκυψαν από τη βελτιστοποίηση με τη μέθοδο Simplex, παρουσιάζονται κατ' αντιστοιχία στο Σχήμα 22 και τον Πίνακα 20.



Σχήμα 22: Αποδραστικοποίηση λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή.

Όπως φαίνεται από την καμπύλη αποδραστικοποίησης, η δραστικότητα του θειωμένου καταλύτη στην αρχή εμφανίζει αρκετά μεγάλη πτώση, η οποία στη συνέχεια καθίσταται λιγότερο έντονη. Το γεγονός της επαναφοράς της δραστικότητας του καταλύτη με την εφαρμογή του τελευταίου οκταώρου της διαδικασίας θείωσης-ενεργοποίησής του, συνηγορεί στο συμπέρασμα ότι η αποδραστικοποίησή του οφείλεται στην αποθείωση των ενεργών φάσεων που δρουν ως ενεργά καταλυτικά κέντρα στους θειωμένους καταλύτες.

Πίνακας 20: : Τελικές βελτιστοποιημένες τιμές κινητικών παραμέτρων παρουσία του λειοτριβημένου

Τελικές τιμές κινητικών παραμέτρων		
ord	1.00	
Ea (<u>kJ</u>)	64.59	
$k_0 \left(\frac{g_A^{(1-\text{ord})} g_{\text{TPO}\Phi}^{\text{ord}}}{g_{\text{cat}} h}\right)$	4.72·10 ⁷	

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα για τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 20.



Σχήμα 23: Προσαρμογή μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών φαινόλης για την περίπτωση του λειοτριβημένου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή.

Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση μία πολύ ικανοποιητική προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

Γ.4 Λειοτριβημένος εργαστηριακός καταλύτης Ru/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή

Γ.4.1 Αποτελέσματα μετατροπής-αποδόσεων

Κατά την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης παρουσία του εργαστηριακά παρασκευασμένου καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή, στις μελετώμενες συνθήκες τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης ήταν κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη, ενώ προσδιορίστηκαν και ίχνη κυκλοεξανίου σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσίασε έντονη αποδραστικοποίηση με το χρόνο λειτουργίας, με αποτέλεσμα σε κάθε πείραμα να μην είναι δυνατή η επίτευξη μόνιμων συνθηκών. Ακόμη και ύστερα από σχετικά μεγάλο χρόνο λειτουργίας σε κάθε πείραμα, η μετατροπή της φαινόλης και οι αποδόσεις των προϊόντων μειώνονταν με το χρόνο. Για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων σε κάθε πείραμα, θεωρήθηκε ο μέσος όρος μετατροπής και αποδόσεων από τα τέσσερα τελευταία ωριαία δείγματα από έξι-επτά που λαμβάνονταν συνολικά, με έναρξη λήψης δειγμάτων τεσσερισήμισι ώρες μετά από την έναρξη ρύθμισης όλων των παραμέτρων λειτουργίας του πειράματος. Αναλυτικά, οι μετατροπές και οι αποδόσεις για όλα τα ληφθέντα δείγματα κάθε πειραματικής ημέρας παρουσιάζονται στο Παράρτημα XIV.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μέσων μετατροπών φαινόλης και κανονικοποιημένων αποδόσεων στα προϊόντα, στις πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν παρουσία του εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή. Οι ώρες λειτουργίας αναφέρονται ως προς το πρώτο πείραμα των 50°C, πριν το οποίο ο καταλύτης είχε λειτουργήσει ήδη δεκαοχτώ ώρες με πειράματα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (150°C, 100°C), όπου η μετατροπή φαινόλης ήταν πλήρης προς κυκλοεξανόλη.

Πειραματικά αποτελέσματα για τον λειοτριβημένο εργαστηριακό καταλύτη Βυ/ν-ΑΙ-Ο- σε αναγμένη μορφή						
Ώρες λειτουργίας	T (°C)	$F\left(\frac{g}{h}\right)$	$C_{A_0} \left(\frac{g_A}{g_{TPO\Phi}}\right)$	x _A	Y _{c_ol}	Yc_one
0.0	50.4	5.236	0.00955	0.485	0.278	0.207
8.5	40.4	5.222	0.00966	0.312	0.163	0.149
20.0	71.3	5.221	0.00967	0.708	0.457	0.252
30.5	50.6	7.147	0.00980	0.187	0.092	0.094
42.0	49.9	8.943	0.00983	0.084	0.039	0.045
53.5	49.7	5.244	0.00991	0.071	0.032	0.037

Πίνακας 21: Πειραματικά αποτελέσματα για τον λειοτριβημένο εργαστηριακό καταλύτη Ru/γ -Al ₂ O ₃ σε
αναγμένη μορφή.

Σημειώνεται ότι στα δύο τελευταία πειράματα, λόγω μικρών μετατροπών φαινόλης και υψηλού σχετικού σφάλματος στον προσδιορισμό της καθότι αυτή προκύπτει από τη διαφορά δύο μεγάλων αριθμών, σαν μετατροπή φαινόλης θεωρήθηκε το αντίστοιχο άθροισμα των αποδόσεων των προϊόντων.

Όπως παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα, οι εκλεκτικότητες σε κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη είναι σχετικά κοντινές σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η εκλεκτικότητα προς κυκλοεξανόλη ευνοείται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Στη μελέτη αυτή, το σχετικό πειραματικό σφάλμα βρίσκεται εντός του εύρους ± 13% (για διάστημα εμπιστοσύνης 95%) για περιπτώσεις υψηλών μετατροπών και αποδόσεων, ενώ αντίστοιχα στις χαμηλές αγγίζει το 27%.

Γ.4.2 Αρχική εκτίμηση κινητικών παραμέτρων

Οι αρχικές εκτιμήσεις των κινητικών παραμέτρων για τον εργαστηριακό καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή, όπως αυτές προέκυψαν από το γραμμικοποιημένο ισοζύγιο μάζας, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων			
ord	0.20		
Ea (<u>kJ</u>)	33.32		
$k_0 \left(\frac{g_A^{(1-\text{ord})} \cdot g_{\text{TPO}\Phi.}^{\text{ord}}}{g_{\text{cat}} \cdot h}\right)$	6.62 [.] 10 ⁴		

Πίνακας 22: Αρχικές εκτιμήσεις κινητικών παραμέτρων παρουσία του λειοτριβημένου εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

<u>Γ.4.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων και αποδραστικοποίησης</u>

Η καμπύλη αποδραστικοποίησης του αναγμένου εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃, καθώς και οι τελικές βελτιστοποιημένες τιμές των κινητικών παραμέτρων, όπως αυτές προέκυψαν από τη βελτιστοποίηση με τη μέθοδο Simplex, παρουσιάζονται κατ' αντιστοιχία στο Σχήμα 24 και τον Πίνακα 23.



Σχήμα 24: Αποδραστικοποίηση λειοτριβημένου εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Εν προκειμένω, λόγω της ταχείας αποδραστικοποίησης, επιλέχθηκε η καμπύλη δραστικότητας να σχεδιαστεί με βάση το χρόνο λειτουργίας και όχι τον α/α πειράματος. Ως δραστικότητα 1 θεωρήθηκε η δραστικότητα του καταλύτη στο πρώτο πείραμα των 50°C, όπου η μετατροπή της φαινόλης δεν ήταν πλήρης. Σε αυτή τη δραστικότητα αναφέρονται και οι κινητικές παράμετροι που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Τελικές τιμές κινητικών παραμέτρων	
ord	0.173
Ea (<u>kJ</u>)	35.60
$k_0 \left(\frac{g_A^{(1-\text{ord})} \cdot g_{\text{TPO}\Phi.}^{\text{ord}}}{g_{\text{cat}} \cdot h}\right)$	1.27 [.] 10 ⁵

Πίνακας 23: Τελικές βελτιστοποιημένες τιμές κινητικών παραμέτρων παρουσία του λειοτριβημένου εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα για τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 23.



Σχήμα 25: Προσαρμογή μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μετατροπών φαινόλης για την περίπτωση του λειοτριβημένου εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή.

Το σχετικό σφάλμα πρόβλεψης του μοντέλου βρίσκεται εντός του εύρους ±12%, και είναι μικρότερο από το σχετικό πειραματικό σφάλμα.

Δ. Συμπεράσματα

Τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης σε μίνι-κλίμακας σπειροειδή αντιδραστήρα με εργαστηριακά παρασκευασμένο καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ μικρών κόκκων στην αναγμένη μορφή του και με εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή στην εμπορική του διάσταση, αλλά και στη θειωμένη λειοτριβημένη μορφή του, έδειξαν ότι για τη μετατροπή της φαινόλης απαιτείται διαφορετικό θερμοκρασιακό εύρος.

Μεγαλύτερη αρχική δραστικότητα στη μετατροπή της φαινόλης έδειξε ο εργαστηριακά παρασκευασμένος καταλύτης Ru/γ-Al₂O₃, ωστόσο αυτή περιορίζεται στην παραγωγή μόνο οξυγονούχων προϊόντων κυκλοεξανόλης και κυκλοεξανόνης. Οι εκλεκτικότητες σε κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη είναι σχετικά ίδιες σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η εκλεκτικότητα προς κυκλοεξανόλη ευνοείται με αύξηση της θερμοκρασίας. Παρατηρήθηκε έντονη αποδραστικότητάς του μετά από χρόνο λειτουργίας 54 ωρών.

Ο λειοτριβημένος εμπορικός καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃ στη θειωμένη του μορφή έδειξε μικρότερη δραστικότητα από την αναγμένη μορφή του, καθώς απαιτήθηκαν υψηλότερες θερμοκρασίες για τη μετατροπή της φαινόλης. Στις μελετώμενες συνθήκες τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύθηκαν ήταν κυκλοεξάνιο και βενζόλιο, με μεγαλύτερη την εκλεκτικότητα προς κυκλοεξάνιο. Κάποιες άγνωστες μη ταυτοποιημένες ενώσεις με μικρές αποδόσεις που ανιχνεύτηκαν παρουσία αυτού του καταλύτη, αποδίδονται σε προϊόντα διμερισμού ή αλκυλίωσης οξυγονούχων ή/και μη οξυγονούχων προϊόντων μεταξύ τους ή με τη φαινόλη. Ο καταλύτης έδειξε να αποδραστικοποείται με το χρόνο απουσία κάποιου θειωτικού μέσου στην τροφοδοσία. Η ανάκτηση της δραστικότητας του καταλύτη με εφαρμογή μέρους της αρχικής διαδικασίας θείωσης-ενεργοποίησής του, συνηγορεί υπέρ του συμπεράσματος ότι η αποδραστικοποίησή του οφείλεται στην αποθείωση των ενεργών του φάσεων.

Κατά τα πειράματα με τον τετράλοβο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή, ως κύρια προϊόντα ανιχνεύθηκαν κυκλοεξάνιο και κυκλοεξανόλη. Η εκλεκτικότητα προς κυκλοεξάνιο είναι μικρή στις μελετώμενες συνθήκες και αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Ο καταλύτης αυτός έδειξε μικρότερη αποδραστικοποίηση με το χρόνο σε σχέση με τους άλλους δύο.

Για την κινητική μοντελοποίηση της υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης σε κάθε έναν από τους μελετώμενους καταλύτες θεωρήθηκε κινητικό πρότυπο ν-στής τάξης ως προς τη συγκέντρωση της φαινόλης. Οι κινητικές παράμετροι προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο μη γραμμικής πολυπαραμετρικής βελτιστοποίησης Nelder-Mead Simplex, με βέλτιστη προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν.

Η εγγενής κινητική για τον λειοτριβημένο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή έδειξε ότι η τάξη του ρυθμού ως προς τη φαινόλη είναι 0.51 και η ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 62.7 kJ/mol. Η μελέτη του παρατηρούμενου ρυθμού για τον τετράλοβο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αναγμένη μορφή έδειξε αντίστοιχα μεγαλύτερη τάξη ίση με 0.58 και μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 45.3 kJ/mol. Με τον λειοτριβημένο εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή, η τάξη της αντίδρασης προσδιορίστηκε ίση με 1.0 και η ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 64.6 kJ/mol. Η κινητική μελέτη με τον εργαστηριακά παρασκευασμένο καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ έδωσε τάξη αντίδρασης ίση με 0.17 και ενέργεια ενεργοποίσης ίση με 35.6 kJ/mol, το οποίο υποδηλώνει έντονη ρόφηση της φαινόλης στα ενεργά κέντρα.

Η μελέτη των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας έδειξε ότι υπάρχουν περιορισμοί από τη διάχυση της φαινόλης στο εσωτερικό του τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃. Στις μελετώμενες συνθήκες, ο παράγοντας αποτελεσματικότητας προσδιορίστηκε εντός του εύρους 0.47-0.31. Ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης της φαινόλης προσδιορίστηκε εντός του εύρους 4.910⁻³- $6.410^{-3} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}_{\text{cm}} \cdot \text{h}}\right)$ με ενέργεια ενεργοποίησης 20.2 kJ/mol.

Η προσαρμογή των μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα για κάθε μελετώμενο καταλύτη ήταν πολύ ικανοποιητική.

Ε. Προτάσεις

- Κινητική μελέτη υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης παρουσία τετράλοβου εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε θειωμένη μορφή. Προσδιορισμός επίδρασης εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας για τη θειωμένη μορφή του καταλύτη, με χρήση των δεδομένων εγγενούς κινητικής που προέκυψαν από τον λειοτριβημένο θειωμένο καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής. Σύγκριση επίδρασης περιορισμών από εσωτερικά φαινόμενα στην αναγμένη και τη θειωμένη μορφή του εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃.
- Μελέτη αντοχής θειωμένου εμπορικού (λειοτριβημένου ή τετράλοβου) καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε αποδραστικοποίηση, με παρουσία κάποιας θειούχας ένωσης στην τροφοδοσία.
- Μελέτη κινητικών μοντέλων Langmuir-Hinshelwood για την υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης, τα οποία θα λαμβάνουν υπόψη την προσρόφηση της φαινόλης στα ενεργά των καταλυτών.
- Μελέτη επίδρασης της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε φαινόλη στην κινητική υδρογονοαποξυγόνωσής της, την ισχύ των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας, καθώς και στα φαινόμενα προσρόφησής της στα ενεργά κέντρα του καταλύτη.
- Μελέτη και άλλων δύσκολα αποξυγονούμενων ενώσεων μοντέλων του βιοελαίου, όπως κρεζόλες, γουαιακόλες, κατεχόλες, φουράνια, βενζοφουράνια.
- Μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας μιγμάτων ενώσεων μοντέλων του βιοελαίου.
- Μελέτη υδρογονοεπεξεργασίας πραγματικής τροφοδοσίας βιοελαίου.
- Μελέτη και άλλων εργαστηριακά παρασκευασμένων καταλυτών ως προς τη δραστικότητά τους στην αποξυγόνωση της φαινόλης, καθώς και την αντοχή τους σε αποδραστικοποίηση.
- Προσομοίωση λειτουργίας βιομηχανικού αντιδραστήρα καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας, με δεδομένες της κινητικές παραμέτρους υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης, όπως αυτές προέκυψαν από την εργαστηριακή μελέτη της αντίδρασης.

Ονοματολογία

α [—]: δραστικότητα καταλύτη

- $C_{A}\left[\frac{g_{A}}{g_{\rho \epsilon \upsilon \sigma \tau o \dot{\upsilon}}}\right]$: συγκέντρωση φαινόλης
- $C_{A_0}\left[\frac{g_A}{g_{TPO\Phi}}
 ight]$: συγκέντρωση φαινόλης στην είσοδο του αντιδραστήρα

 $C_{A_s}\left[rac{g_A}{g_{\rho \epsilon \upsilon \sigma \tau o \dot{\upsilon}}}
ight]$: συγκέντρωση φαινόλης στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου

 $C_{A_m}\left[\frac{g_A}{g_{\rho \epsilon \upsilon \sigma \tau o \dot{\upsilon}}}
ight]$: μέση συγκέντρωση φαινόλης σε ένα στοιχειώδες κέλυφος του καταλυτικού σωματιδίου

 $C_{A_{bulk}}\left[\frac{g_A}{g_{\rho \epsilon \upsilon \sigma \tau o \dot{\upsilon}}}
ight]$: συγκέντρωση φαινόλης στην κύρια μάζα του ρευστού

 $D_{A}\left[\frac{cm^{3}}{cm_{cat}\cdot h}
ight]$: φαινόμενος συντελεστής διάχυσης φαινόλης στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου

 $D_{A_0}\left[rac{cm^3}{cm_{cat}\cdot h}
ight]$: προεκεθετικός παράγοντας νόμου Arrhenius για το φαινόμενο συντελεστή διάχυσης της φαινόλης στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου

 $E_A\left[\frac{kJ}{mol}\right]$: εγγενής ενέργεια ενεργοποίησης

 $E_{A_{obs}}\left[rac{kJ}{mol}
ight]$: φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης

 $e_i[-]$: σχετικό πειραματικό σφάλμα

error_i[-]: σφάλμα μεταξύ πειραματικής και υπολογιζόμενης μετατροπής για το πείραμα i

 $F\left[rac{g}{h}
ight]$: μαζική ροή υγρής τροφοδοσίας αντιδραστήρα

 F_{STD} $\left[\frac{g}{h}\right]$: μαζική ροή υγρής τροφοδοσίας αντιδραστήρα σε πρότυπο πείραμα

 $F_{A}\left[rac{g_{A}}{h}
ight]$: μαζική ροή φαινόλης

 $F_{A_0}\left[rac{g_A}{h}
ight]$: μαζική ροή φαινόλης στην είσοδο του αντιδραστήρα

 $k'_{int}\left[\frac{g_A^{(1-ord)} \cdot g_{TPO\Phi}^{ord}}{g_{cat} \cdot h}\right]$: εγγενής ειδικός ρυθμός υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης εκφρασμένος ανά μονάδα μάζας καταλύτη
$k_{int}^{\prime\prime\prime} \left[\frac{g_A^{(1-ord)} \cdot g_{TPO\Phi}^{ord}}{cm_{cat}^3 \cdot h} \right]$: εγγενής ειδικός ρυθμός υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης εκφρασμένος ανά μονάδα όγκου καταλύτη

 $k'_{obs} \left[\frac{g_A^{(1-ord_{obs})} \cdot g_{TPO\Phi}^{ord_{obs}}}{g_{cat} \cdot h} \right]$: φαινόμενος ειδικός ρυθμός υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης εκφραμένος ανά μονάδα μάζας καταλύτη

 $k_0 \left[\frac{g_A^{(1-\text{ord})} \cdot g_{TPO\Phi}^{ord}}{g_{cat} \cdot h} \right]$: προεκθετικός παράγοντας νόμου Arrhenius για τον εγγενή ειδικό ρυθμό υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης

 $k_{0_{obs}}\left[\frac{g_A^{(1-ord_{obs})} \cdot g_{TPO\Phi}^{ord_{obs}}}{g_{cat} \cdot h}\right]$: προεκθετικός παράγοντας νόμου Arrhenius για τον φαινόμενο ειδικό ρυθμό υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης

 $L\left[cm_{cat}
ight]$: χαρακτηριστικό μήκος καταλυτικού σωματιδίου

 M_T [-]: μέτρο Thiele

 $m_{cat} [g_{cat}]$: μάζα καταλύτη

ord [-]: εγγενής τάξη αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης

 $ord_{obs}[-]$: φαινόμενη τάξη αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης

 $(-r_{A_{int}})'\left[\frac{g_{A}}{g_{cat}\cdot h}\right]$: εγγενής ρυθμός υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης εκφρασμένος ανά μονάδα μάζας καταλυτικού σωματιδίου

 $(-r_{A_{obs}})'\left[\frac{g_{A}}{g_{cat}\cdot h}\right]$: φαινόμενος ρυθμός υδρογονοαποξυγόνωσης φαινόλης εκφρασμένος ανά μονάδα μάζας καταλυτικού σωματιδίου

R [cm_{cat}]: ακτίνα καταλυτικού σωματιδίου

stdev_i [—]: τυπική απόκλιση

Τ [°C]: θερμοκρασία αντιδραστήρα

total_error [—]: συνολικό σφάλμα μεταξύ πειραματικής και υπολογιζόμενης μετατροπής για ολόκληρο τον πειραματικό κύκλο/αντικειμενική συνάρτηση

t_i[-]: συντελεστής κατανομής student για διάστημα εμπιστοσύνης 95%

WHSV $\left[\frac{g}{g_{cat}\cdot h}\right]$: ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (weight hourly space velocity)

 x_A [-]: μετατροπή φαινόλης

 $\mathbf{x}_{A_i}^{exp}$ [-]: πειραματικώς μετρηθείσα μετατροπή φαινόλης για το πείραμα i

 $x_{A_i}^{calc}$ [-]: υπολογιζόμενη μετατροπή φαινόλης για το πείραμα i, όπως αυτή προκύπτει από επίλυση του ισοζυγίου μάζας στον αντιδραστήρα

 $x_{A_{STD}}$ [-]: μετατροπή φαινόλης σε πρότυπο πείραμα

 \bar{x} [-]: μέση τιμή πειραματικών μετρήσεων (μετατροπών ή αποδόσεων)

 $Y_{c_{ane}}$ [-]: απόδοση αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης προς κυκλοεξάνιο

 Y_{c_ol} [-]: απόδοση αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης προς κυκλοεξανόλη

 $Y_{c_ane+benzene}$ [—]: αθροιστική απόδοση αντίδρασης υδρογονο
αποξυγόνωσης προς κυκλοεξάνιο και βενζόλιο

 $Y_{\delta\iota\mu\epsilon\rho\iota\sigma\mu\epsilon\nu\alpha/\alpha\lambda\kappa\upsilon\lambda\iota\omega\mu\epsilon\nu\alpha}$ [-]: απόδοση αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης προς αλκυλιωμένα ή διμερισμένα προϊόντα

 Y_{c_one} [-]: απόδοση αντίδρασης υδρογονοαποξυγόνωσης προς κυκλοεξανόνη

Ελληνικά σύμβολα

 $\Delta r \left[cm_{cat}
ight]$: ακτίνα στοιχειώδους κελύφους καταλυτικού σωματιδίου

η [-]: παράγοντας αποτελεσματικότητας καταλυτικού σωματιδίου

η_{inlet} [—]: παράγοντας αποτελεσματικότητας καταλυτικού σωματιδίου στην είσοδο του αντιδραστήρα

η_{outlet} [—]: παράγοντας αποτελεσματικότητας καταλυτικού σωματιδίου στην έξοδο του αντιδραστήρα

 $\rho\left[\frac{g}{cm^3}\right]$: πυκνότητα υγρής τροφοδοσίας

 $\rho_{cat} \; \left[\frac{g_{cat}}{cm_{cat}^3} \right]$: πυκνότητα καταλύτη

Βιβλιογραφία

[1] Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, «Τεχνολογία πετρελαίου και φυσικού αερίου», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2015, σελ. 197-200.

[2] Κ. Πανόπουλος, «Καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων Heavy Coker Gasoil – Vacuum Gasoil – Unconverted Oil», Διπλωματική Εργασία, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2015, σελ. 15-17.

[3] Λ. Καλλίνικος, «Κλιμάκωση μεγέθους αντιδραστήρων υδρογονοεπεξεργασίας καυσίμων», Διδακτορική Διατριβή, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2010, σελ. 15-19, 65-67.

[4] Χ. Τεμπλής, «Καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία σε τριφασικούς αντιδραστήρες για παραγωγή βιοκαυσίμων», Διδακτορική Διατριβή, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2016, σελ. 1-6, 39, 51-57.

[5] Γ. Μπέλλος, «Προσομοίωση λειτουργίας αντιδραστήρων υδρογονοεπεξεργασίας πετρελαϊκών κλασμάτων», Διδακτορική Διατριβή, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2009, σελ. 26-27.

[6] Η. Scott Fogler, «Μηχανική χημικών αντιδράσεων και σχεδιασμός αντιδραστήρων», Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, Αθήνα, 2009, σελ. 846-853.

[7] Ο. Levenspiel, «Μηχανική χημικών διεργασιών», Εκδόσεις ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ, Αθήνα, 2011, σελ. 436-447, 544-547.

[8] J. Augustinova, «Upgrading of bio-oil from fast pyrolysis», 46th International Conference on Petroleum Processing, Bratislava, 2013.

[9] J. McMurry, «Οργανική Χημεία», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2012, σελ. 1204-1220.

[10] N. Arun et al., «Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: strategies for catalyst design and development», Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 48, 240-255.

[11] P. Grange et al., «Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: reactivity of the various categories of oxygenated compounds and preliminary technoeconomical study», Catalysis Today, 1996, 29, 297-301.

[12] S. Boullosa-Eiras et al., «Catalytic hydrodeoxygenation of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts», Catalysis Today, 2014, 223, 44-53.

[13] Y. Yang et al., «Hydrodeoxygenation of phenolic model compounds over MoS₂ catalysts with different structures», Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16, 733-739.

[14] E. Shin and M. Keane, «Catalytic hydrogen treatment of aromatic alcohols», Journal of Catalysis, 1998, 173, 450-459.

[15] T. Viljasa and A. Krause, «Hydrogenolysis reactions in a batch reactor-Effect of b balance inaccuracies on the kinetic parameters», Applied Catalysis General, 1996, 135, 317-328.

[16] G. Yao et al., «Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds over bifunctional Ru/H-Beta under mild conditions», Fuel, 2015, 150, 175-183.

[17] Q. Bu et al., «A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis», Bioresource Technology, 2012, 124, 470-477.

[18] C. Zhao et al., «Aqueous phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes», Journal of Catalysis, 2011, 280, 8-16.

[19] J. Horacek et al., «Zeolite-Beta supported platinum catalysts for hydrogenation/hydrodeoxygenation of pyrolysis oil model compounds», Catalysis Today, 2013, 204, 38-45.

[20] A. Barrios et al., «Hydrodeoxygenation of phenol over niobia supported Pd catalyst», Catalysis Today, Available online April 2017.

[21] P. Mortensen et al., «Influence of nickel particle size on the hydrodeoxygenation of phenol over Ni/SiO₂», Catalysis Today, 2016, 259, 227-284.

[22] B. Yoosuk et al., «Unsupported MoS₂ and CoMoS₂ catalysts for hydrodeoxygenation of phenol», Chemical Engineering Science, 2012, 79, 1-7.

[23] S. Echeandia et al., «Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al₂O₃», Fuel, 2014, 117, 1061-1073.

[24] H. Weigold, «Behaviour of Co-Mo- Al_2O_3 catalysts in the hydrodeoxygenation of phenols», Fuel, 1982, 61, 1021-1026.

[25] S. Echeandia et al., «Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on activated carbon: Effect of tungsten precursors», Applied Catalysis B, 2010, 101, 1-12.

[26] Α. Παππά, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2004, σελ. 1-9, 22-40, 85-89.

[27] Π. Νταουτίδης, Σ. Μαστρογεωργόπουλος, Ε. Σιδηροπούλου, «Αριθμητικές μέθοδοι για προβλήματα μηχανικής», Εκδόσεις ΑΝΙΚΟΥΛΑ, Αθήνα, 2010, σελ. 169-175, 243-245.

[28]Γ. Σοφιανός, Ε. Τυχόπουλος, «Αριθμητική Ανάλυση», Εκδόσεις ΑΘ. ΣΤΑΜΟΥΛΗΣ, Αθήνα, 2005, σελ. 31-38.

[29] J. Nelder and R. Mead, «A Simplex method for function minimization», The Computer Journal, 1965, 7, 308-3013.

[30] Q. Yuan et al, Journal of The American Chemical Society, 2008, 130, 3465-3472.

Παράρτημα

Ι. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας

Έναρξη παροχής υδρογόνου

- Ενεργοποίηση των δύο τροφοδοτικών καρτών (και οργάνων) και του υπολογιστή.
- 2. Άνοιγμα βάνας BV-3.
- 3. Άνοιγμα του Adam View Builder, File, Window.
- Ορισμός ροής αερίου (συνήθως μηδέν) και πίεσης (μικρότερης ή ίσης της τρέχουσας τιμής (PI)).
- 5. Άνοιγμα του Adam View Runtime.
- 6. RUN+ορισμός ροής εξόδου του αερίου (3-6 NI/h).

Ενεργοποίηση φούρνου

- 7. Άνοιγμα φούρνου (κύριος διακόπτης, διακόπτης αντίστασης, φυσητήρας).
- 8. Προετοιμασία προγράμματος φούρνου (8 κύκλοι SET+επανέλεγχος).
- 9. Αναμονή για σταθεροποίηση ροής υδρογόνου στην έισοδο και την έξοδο.
- 10. Ενεργοποίηση φούρνου (^).
- 11. Αναμονή για επίτευξη της SET θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα.

Έναρξη παροχής υγρής τροφοδοσίας

- Έλεγχος ότι οι βάννες BV-5 και TWV-1 είναι ρυθμισμένες, ώστε να οδηγούν το υγρό στην ατμόσφαιρα.
- Αντλία→PRIME μέχρι απομάκρυνσης φυσαλλίδων από σωληνάκι και έπειτα STOP.
- Ρύθμιση βαννών BV-5 και TWV-1, ώστε πλέον η υγρή τροφοδοσία να οδηγείται στον αντιδραστήρα (Αφού σβήσει το πράσινο λαμπάκι της αντλίας!).
- 15. Αντλία→RUN.
- 16. Κάλυμμα υγρής τροφοδοσίας.
- 17. Αναμονή για επίτευξη SET στάθμης στο flash (βλ. νούμερο 9 της παραγράφου «Επιπρόσθετες λεπτομέρειες σχετικές με τη λειτουργία της μονάδας»).
- 18. Βάνα ΒV-11 σε ανοιχτή θέση.

II. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας μίνικλίμακας

- 1. Απενεργοποίηση αντλίας με το RUN/STOP.
- Ρύθμιση των βανών BV-5 και TWV-1, ώστε να οδηγούν το υγρό στην ατμόσφαιρα.
- 3. Απενεργοποίηση φούρνου (SET+^v,ταυτόχρονα).
- Αναμονή πτώσης θερμοκρασίας του φούρνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (βοηθά μία μικρή αύξηση της ροής του υδρογόνου).
- Ξέπλυμα της αντλίας με τον εκάστοτε χρησιμοποιούμενο διαλύτη (PRIME προς ατμόσφαιρα).
- Προσεκτική μείωση της στάθμης του flash (βλ. νούμερο 9 της παραγράφου «Επιπρόσθετες λεπτομέρειες σχετικές με τη λειτουργία της μονάδας).
- 7. Κλείσιμο της BV-11 και ορισμός υψηλής στάθμης στο διαχωριστή.
- 8. Μόλις T<30°C, διακοπή της παροχής υδρογόνου.
- 9. STOP στο πρόγραμμα και κλείσιμο.
- 10. Απενεργοποίηση των καρτών.
- 11. Απενεργοποίηση των τροφοδοτικών.
- 12. Απενεργοποίηση του ηλεκτρονικού υπολογιστή.
- 13. Κλείσιμο μετά από λίγη ώρα και του φυσητήρα.
- 14. Τελικός έλεγχος στις βάννες χειροκίνητης επέμβασης:
 - TWV-1: προς ατμόσφαιρα
 - BV-3: κλειστή θέση
 - BV-5: κλειστή θέση
 - BV-11: κλειστή θέση

III. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας μίνικλίμακας σε περίπτωση συμβάντος-διαρροής

- Adam View Runtime → p-valve off (απενεργοποίηση ηλεκτροβάνας παροχής υδρογόνου).
- 2. BV-3 σε κλειστή θέση και κλείσιμο μπουκάλας H2.
- 3. Απενεργοποίηση φούρνου (ΟΧΙ φυσητήρα!).
- 4. Απενεργοποίηση αντλίας.

ΙΥ. Διαδικασία συμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας

- Πρώτα λαμβάνει χώρα το τεστ του φούρνου. Ενεργοποιείται ο φυσητήρας προκειμένου να ελεγχθεί εάν έχουν τοποθετηθεί και στερεωθεί καλά τα θερμοστοιχεία στον αντιδραστήρα.
- 2. Άνοιγμα της βάνας BV-3.
- 3. Για τη ρύθμιση του ρυθμού συμπίεσης, αφού πρώτα ελεγχθεί ότι η φιάλη H₂ είναι ανοιχτή, ορίζεται αρχικά ο χρόνος έναρξης της συμπίεσης (+60 s από την αναμενόμενη), στη συνέχεια η αρχική πίεση (μικρότερη ή ίση από την τρέχουσα), έπειτα ο τελικός χρόνος και τέλος η επιθυμητή πίεση (ορίζεται το «Π» του ρυθμού συμπίεσης στο Adam View Runtime). Για να καταχωρηθούν οι επιλεγόμενες τιμές πρέπει υποχρεωτικά να πατηθεί το «enter».
- 4. Ορίζεται μια μικρή ροή Η₂ στην έξοδο.
- Στο τέλος, ορίζεται στον builder πίεση 30 bar (ή οποιαδήποτε επιθυμητή τελική πίεση στην οποία έγινε η συμπίεση), μετά το πέρας της συμπίεσης στην επιθυμητή πίεση.

<u>V. Διαδικασία αποσυμπίεσης μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας μίνι-κλίμακας</u>

- 1. AdamViewRuntime, RUN, ορίζεται μια ροή H_2 περίπου 6NL/h.
- 2. Αναμονή σταθεροποίησης της ροής H_2 στην επιθυμητή τιμή.
- 3. Μετά την σταθεροποίηση του H₂, γίνεται προσεκτική μείωση της στάθμης του διαχωριστή (βλ. νούμερο 9 της παραγράφου «Επιπρόσθετες λεπτομέρειες σχετικές με τη λειτουργία της μονάδας). Μια καλή τιμή της στάθμης είναι περίπου στο 7, προκειμένου να ξεκινήσει η αποσυμπίεση.
- Όταν η στάθμη του flash σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή τιμή, ορίζεται το SP της SV-2=350 και κλείνει η BV-11.
- 5. Μηδενίζουμε τη ροή του H_2 (για να υπάρχει αργότερα συνέπεια με τον builder), STOP, κλείσιμο του Adam View Runtime.
- Adam View Builder, ορίζεται πίεση 1 bar, SAVE (όταν ενεργοποιηθεί το Runtime, το SP της πίεσης θα είναι αυτόματα 1 bar).
- 7. Adam View Runtime, RUN, ορίζεται ροή $H_2 \pi \epsilon \rho$ ίπου 7NL/h.

- 8. Όταν η πίεση μειωθεί πλέον στα 5 bar και ακουστεί ο χαρακτηριστικός ήχος του FIC, που δείχνει ότι αυτό δυσκολεύεται να ρυθμίσει στην επιλεγόμενη τιμή ροής, πρέπει να γίνει ελάττωση της ροής H₂ στην έξοδο στα 3-4 NL/h.
- Αναμένεται να σταθεροποιηθεί η πίεση του συστήματος στα 2-2.5 bar, διακοπή της ροή H₂ στην έξοδο, STOP, και τέλος κλείσιμο για λόγους ασφαλείας την BV-3.

<u>VI. Διαδικασία έναρξης λειτουργίας χρωματογραφικού συστήματος GC-2010</u>

- 1. Άνοιγμα των φιαλών υδρογόνου, ηλίου και αέρα.
- 2. Ενεργοποίηση του ηλεκτρονικού υπολογιστή.
- 3. Άνοιγμα του προγράμματος «GC Solution».
- 4. Κλείσιμο των όποιων παραθύρων εμφανίζονται και «ΟΚ» στα μηνύματα.
- 5. «System On» και «OK» (φόρτωση των αποθηκευμένων παραμέτρων του συστήματος).
- Όταν η θερμοκρασία του ανιχνευτή (FID) ξεπεράσει τους 200°C, μπορεί να ενεργοποιηθεί η φλόγα:

Detector→On

Flame→On

7. Αναμονή μέχρι να εμφανιστεί η ένδειξη «Ready».

<u>VII. Διαδικασία τερματισμού λειτουργίας χρωματογραφικού συστήματος GC-2010</u>

- 1. Μείωση θερμοκρασίας στήλης: Column \rightarrow T=25°C + Download.
- 2. Μείωση θερμοκρασίας ανιχνευτή: FID \rightarrow T=25°C + Download.
- Αναμονή μέχρι η θερμοκρασία του ανιχνευτή να είναι μικρότερη από 100°C και έπειτα:

Flame→Off

Detector→Off

- 4. «System off» και κλείσιμο προγράμματος (ΧΩΡΙΣ αποθήκευση των νέων παραμέτρων της στήλης και του ανιχνευτή).
- 5. Απενεργοποίηση χρωματογράφου και ηλεκτρονικού υπολογιστή.
- 6. Κλείσιμο των φιαλών υδρογόνου, ηλίου και αέρα.



VIII.Ενδεικτικά χρωματογραφήματα

Σχήμα 26: Χρωματογράφημα τροφοδοσίας.



Σχήμα 27: Χρωματογράφημα προϊόντος πρώτου πειραματικού κύκλου.



Σχήμα 28: Χρωματογράφημα προϊόντος δεύτερου πειραματικού κύκλου.



Σχήμα 29: Χρωματογράφημα προϊόντος τρίτου πειραματικού κύκλου.

ΙΧ. Συστάσεις προτύπων

Πρότυπα φαινόλης						
Πρότυπο φαινόλης (αντιστοιχεί σε			Πρότυπο φαινόλ	ης (αντιστοιχεί σε		
περιεκτικότητα τροφοδοσίας)			μετατροπή 73%)			
	Επιθυμητή	Τελική	Επιθυμρτό τιμό	Τολικό τιμό		
	τιμή	τιμή	επισυμητη τιμη	τελική τιμή		
Φαινόλη (g)	0.500	0.507	0.135	0.136		
Δωδεκάνιο (g)	49.500	49.502	49.865	49.867		
Φαινόλη (%κ.β.)	1.000	1.000	0.270	0.272		

Πίνακας 24: Πρότυπα για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης της φαινόλης.

Πίνακας 25: Πρότυπα για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης της κυκλοεξανόλης.

Πρότυπα κυκλοεξανόλης					
Πρότυπο κυκλοεξανόλ	λης (αντιστοι <u>χ</u>	Πρότυπο κυκλοι	εξανόλης (αντιστοιχεί		
απόδοση	23%)		σε από	όδοση 100%)	
	Επιθυμητή	Τελική	Επιθυμητή	Τολικό τιμό	
	τιμή	τιμή	τιμή	τελική τιμή	
Κυκλοεξανόλη (g)	0.123	0.123	0.533	0.529	
Δωδεκάνιο (g)	49.877	49.876	49.467	49.443	
Κυκλοεξανόλη (%κ.β.)	0.245	0.246	1.066	1.059	

Πίνακας 26: Πρότυπα για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης κυκλοεξανίου.

Πρότυπα κυκλοεξανίου					
Πρότυπο κυκλοεξαι	νίου (αντιστοι	χεί σε	Πρότυπο κυκλοεξα	ανίου (αντιστοιχεί σε	
απόδος	ση 10%)	απόδα	οση 50%)		
	Επιθυμητή	Τελική	Επιθυμοτό τιμό	Τελικό τιμό	
	τιμή	τιμή		τελική τιμή	
Κυκλοεξάνιο (g)	0.045	0.048	0.224	0.224	
Δωδεκάνιο (g)	49.955	49.950	49.777	49.774	
Κυκλοεξάνιο (%κ.β.)	0.089	0.089	0.447	0.447	

Πίνακας 27: Πρότυπο για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης κυκλοεξανόνης.

Πρότυπο κυκλοεξανόνης					
Πρότυπο κυκλοεξανόνης (αντιστοιχεί σε απόδοση 30%)					
Επιθυμητή τιμή Τελική τιμή					
Κυκλοεξανόνη (g)	0.156	0.158			
Δωδεκάνιο (g)	49.844	49.849			
Κυκλοεξανόνη (%κ.β.)	0.312	0.316			

Πίνακας 28: Σύσταση εσωτερικού προτύπου επτανίου.

Εσωτερικό πρότυπο επτανίου					
Επιθυμητή τιμή Τελική τιμή					
Επτάνιο (g)	20.000	20.002			
Δωδεκάνιο (g)	0.334	0.335			
Επτάνιο (%κ.β.)	1.643	1.647			



Σχήμα 30: Καμπύλη βαθμονόμησης φαινόλης.



Σχήμα 31: Καμπύλη βαθμονόμησης κυκλοεξανόλης.



Σχήμα 32: Καμπύλη βαθμονόμησης κυκλοεξανίου.



Σχήμα 33: Καμπύλη βαθμονόμησης κυκλοεξανόνης.

Χ. Διαδικασία φόρτωσης καταλυτικής κλίνης στον σπειροειδή αντιδραστήρα

- 1. Τοποθέτηση σύρματος πάκτωσης: 30-35 cm.
- 2. Καμπύλωση του αντιδραστήρα: 20 cm ευθεία 22.5 cm (15+18.5) καμπύλωση.
- 3. Τοποθέτηση κεραμικών σωματιδίων διαμέτρου 1.4 mm.
- 4. Τοποθέτηση κεραμικών σωματιδίων διαμέτρου 0.8 mm.
- 5. Τοποθέτηση κεραμικών σωματιδίων διαμέτρου 0.5 mm.
- 6. Μέτρηση και σημείωση μήκους.
- 7. Τοποθέτηση υαλοβάμβακα.
- 8. Μέτρηση μήκους.
- 9. Φόρτωση αραιωμένης καταλυτικής σκόνης σε τέσσερις παρτίδες.
- 10. Τοποθέτηση υαλοβάμβακα.
- 11. Μέτρηση και σημείωση μήκους.
- 12. Καμπύλωση του αντιδραστήρα.
- 13. Τοποθέτηση κεραμικών σωματιδίων διαμέτρου 0.5 mm.
- 14. Τοποθέτηση κεραμικών σωματιδίων διαμέτρου 0.8 mm.
- 15. Τοποθέτηση κεραμικών σωματιδίων διαμέτρου 1.4 mm.
- 16. Τοποθέτηση υαλοβάμβακα.
- 17. Τοποθέτηση σύρματος πάκτωσης.

Σημειώνεται ότι η φόρτωση της καταλυτικής σκόνης ρουθηνίου έγινε με την ίδια ακριβώς διαδικασία, μόνο που δεν έγινε αραίωση της κλίνης.

Όσον αφορά στην περίπτωση των τετράλοβων καταλυτικών σωματιδίων, έγινε εναλλάξ φόρτωση ενός καταλυτικού και ενός αραιωτικού σωματιδίου, ενώ εκατέρωθεν της κλίνης τοποθετήθηκαν μόνο σύρματα πάκτωσης.

Σε κάθε περίπτωση, η εισαγωγή των σωματιδίων στο εσωτερικό του σύρματος/αντιδραστήρα έλαβε χώρα με τη βοήθεια αντλίας κενού, η οποία ήταν προσαρμοσμένη στο άλλο άκρο του σύρματος.

<u>ΧΙ. Διαδικασία θείωσης καταλυτικής κλίνης</u>

	t (h)	т (°С)	$Q_{H_2}(\frac{NL}{h})$	$\dot{M}_{Liquid}(\frac{g}{h})$
	0.01	20	1	-
1 ⁿ แล้วส	0.07	100	1	-
1'' μερα	2.00	100	1	4
	10.00	300	1	(όταν T>100°C)
	$Q_{H_2} = 0$	$0, \dot{M}_{Liquid} = 0, T$	$\rightarrow 25^{\circ}C$	
	0.01	20	1	4
2 ^η μέρα	0.25	300	1	(όταν T>100°C)
	4.00	340	1	4
	4.00	340	1	4

Θερμοπρόγραμμα

Σημειώνεται ότι η υγρή τροφοδοσία της θείωσης είναι διάλυμα κανονικού δωδεκανίου ονομαστικής περιεκτικότητας 1.5% κατά βάρος σε θείο. Η αέρια παροχή είναι καθαρό υδρογόνο.

Πρωτογενής σύσταση υγρής τροφοδοσίας θείωσης: 4.55g sulfrazol σε 159.48g n-C₁₂.

Σύσταση sulfrazol: 54% w/w S σε n-C₁₂.

Διάλυμα NaOH

Προκειμένου να διασφαλιστεί η δέσμευση του υδροθείου που παράχθηκε κατά την διάρκεια της θείωσης του καταλύτη, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ονομαστικής συγκέντρωσης 5M, το οποίο εν συνεχεία τοποθετήθηκε στο εσωτερικό της πλυντρίδας SC-1.

Πρωτογενής σύσταση διαλύματος: 24.608 g NaOH σε 123.122 ml H₂O.

<u>ΧΙΙ. Διαδικασία αναγωγής καταλυτικής κλίνης</u>

1.Η πίεση του αντιδραστήρα τίθεται ίση με 10 bar.

- 2. Τίθεται παροχή υδρογόνου ίση με 6 NL/h.
- 3. Θερμοπρόγραμμα:
 - 25°C→352°Cσε 7.45h
 - παραμονή σε θερμοκρασία 352°C για 4h.
 - ψύξη του αντιδραστήρα (στους 25°C)

XIII. Πρωτογενείς μετρήσεις

Πρωτογενείς μετρήσεις πρώτου πειραματικού κύκλου						
Ημ/νία	Παροχή υγρού (g/h)	Παροχή υδρογόνου στην είσοδο (NI/h)	Παροχή υδρογόνου στην έξοδο (NI/h)	Πίεση υδρογόνου στην είσοδο (bar)	Πίεση υδρογόνου στην έξοδο (bar)	Θερμοκρασία (°C)
10/10/2016	6.687	3.935	3.903	30.19	30.57	131.2
11/10/2016	6.844	4.057	3.997	30.19	30.59	231.3
12/10/2016	6.745	4.055	3.997	30.19	30.60	180.7
14/10/2016	6.650	3.955	3.900	30.20	30.58	131.9
17/10/2016	3.305	2.118	2.110	30.20	30.58	131.5
18/10/2016	6.672	3.983	3.899	30.20	30.56	140.2
19/10/2016	6.681	3.979	3.901	30.20	30.56	150.4
20/10/2016	6.699	3.964	3.900	30.20	30.57	130.3

Πίνακας 29: Πρωτογενείς μετρήσεις πρώτου πειραματικού κύκλου (τετράλοβα αναγμένα σωματίδια εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃)

Πίνακας 30: Πρωτογενείς μετρήσεις δεύτερου πειραματικού κύκλου (λειοτριβημένα θειωμένα σωματίδια εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃)

Πρωτογενείς μετρήσεις δεύτερου πειραματικού κύκλου						
Ημ/νία	Παροχή υγρού (g/h)	Παροχή υδρογόνου στην είσοδο (NI/h)	Παροχή υδρογόνου στην έξοδο (NI/h)	Πίεση υδρογόνου στην είσοδο (bar)	Πίεση υδρογόνου στην έξοδο (bar)	Θερμοκρασία (°C)
06/04/2017	5.260	3.029	2.996	30.20	30.45	131.2
07/04/2017	5.238	3.026	2.997	30.20	30.50	231.3
10/04/2017	5.252	3.056	2.997	30.20	30.49	251.2
11/04/2017	5.242	3.046	2.997	30.20	30.52	271.4
12/04/2017	5.249	3.040	2.998	30.20	30.58	292.2
19/04/2017	5.250	3.002	2.997	30.20	30.51	231.4
20/04/2017	7.157	4.127	4.094	30.20	30.52	271.9
21/04/2017	8.897	5.372	5.296	30.21	30.47	271.3
24/04/2017	5.253	3.039	2.997	30.20	30.49	251.1
26/04/2017	5.259	3.039	2.997	30.20	30.51	251.5

Πρωτογενείς μετρήσεις τρίτου πειραματικού κύκλου						
Ημ/νία	Παροχή υγρού (g/h)	Παροχή υδρογόνου στην είσοδο (NI/h)	Παροχή υδρογόνου στην έξοδο (NI/h)	Πίεση υδρογόνου στην είσοδο (bar)	Πίεση υδρογόνου στην έξοδο (bar)	Θερμοκρασία (°C)
31/05/2017	5.235	3.120	3.091	30.20	30.38	151.0
01/06/2017	5.229	3.101	3.100	30.20	30.33	100.6
02/06/2017	5.236	3.075	3.102	30.20	30.13	50.4
06/06/2017	5.222	3.092	3.099	30.19	29.86	40.4
07/06/2017	5.221	3.074	3.099	30.19	30.00	71.3
08/06/2017	7.147	4.101	4.095	30.19	29.58	50.6
09/06/2017	8.943	5.250	5.293	30.20	28.96	49.9
12/06/2017	5.244	3.106	3.100	30.20	29.40	49.7

Πίνακας 31: Πρωτογενείς μετρήσεις τρίτου πειραματικού κύκλου (λειοτριβημένα αναγμένα σωματίδια εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃)

ΧΙΥ. Μετατροπές και αποδόσεις

Πίνακας 32: Μετατροπές και αποδόσεις πρώτου πειραματικού κύκλου (τετράλοβα αναγμένα σωματίδια εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃)

Μετατροπές και αποδόσεις πρώτου πειραματικού κύκλου							
Αριθμός δείγματος	Μετατροπή	Απόδοση προς	Απόδοση προς				
	φαινόλης	κυκλοεξάνιο	κυκλοεξανόλη				
10/10/2016							
1	0.828	0.086	0.877				
2	0.825	0.078	0.841				
3	0.814	0.072	0.841				
4	0.812	0.072	0.857				
	11/10	/2016					
1	1.000	1.000	0.000				
	12/10	/2016					
1	0.979	0.809	0.017				
2	0.981	0.794	0.017				
3	0.982	0.806	0.017				
	14/10	/2016					
1	0.428	0.058	0.373				
2	0.446	0.056	0.368				
3	0.420	0.061	0.376				
17/10/2016							
1	0.715	0.091	0.589				
2	0.714	0.092	0.599				
3	0.714	0.090	0.593				
4	0.710	0.093	0.603				

18/10/2016					
1	0.527	0.093	0.437		
2	0.527	0.093	0.436		
3	0.521	0.093	0.442		
4	0.524	0.092	0.430		
	19/10	/2016			
1	0.639	0.174	0.438		
2	0.623	0.181	0.445		
3	0.629	0.177	0.433		
4	0.626	0.175	0.428		
20/10/2016					
1	0.361	0.039	0.301		
2	0.374	0.038	0.298		
3	0.361	0.039	0.303		

Πίνακας 33: Μετατροπές και αποδόσεις δεύτερου πειραματικού κύκλου (λειοτριβημένα θειωμένα σωματίδια εμπορικού καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃)

Μετατροπές και αποδόσεις δεύτερου πειραματικού κύκλου					
Αριθμός δείγματος	Μετατροπή φαινόλης	Απόδοση προς κυκλοεξάνιο και βενζόλιο	Απόδοση προς αλκυλιωμένα ή διμερισμένα προϊόντα		
	06/04	/2017			
1	0.000	0.000	0.000		
2	0.000	0.000	0.000		
3	0.000	0.000	0.000		
	07/04	/2017			
1	0.349	0.275	0.073		
2	0.362	0.291	0.071		
3	0.369	0.291**	0.078		
**Απόδα	οση προς βενζόλιο 0.0	19 και προς κυκλοεξάν	ло 0.272		
	10/04	/2017			
1	0.507	0.436	0.071		
2	0.503	0.432	0.071		
3	0.503	0.426	0.076		
4	0.495	0.416**	0.079		
**Απόδα	οση προς βενζόλιο 0.0	40 και προς κυκλοεξάν	าเอ 0.376		
	11/04	/2017			
1	0.631	0.551	0.080		
2	0.634	0.537	0.098		
3	0.629	0.520	0.109		
4	0.614	0.514**	0.100		
**Απόδοση προς βενζόλιο 0.077 και προς κυκλοεξάνιο 0.437					
	12/04	/2017			
1	0.756	0.662	0.094		

2	0.749	0.644 0.105		
3	0.731	0.663	0.068	
4	0.719	0.607**	0.112	
**Απόδα	οση προς βενζόλιο 0.1	15 και προς κυκλοεξάν	ло 0.492	
	19/04	/2017		
1	0.211	0.119	0.092	
2	0.167	0.124	0.043	
3	0.164	0.123	0.041	
4	0.159	0.124	0.035	
	20/04	/2017		
1	0.310	0.273	0.037	
2	0.326	0.270	0.056	
3	0.316	0.269	0.047	
4	0.326	0.268	0.059	
21/04/2017				
1	0.263	0.196	0.066	
2	0.252	0.200	0.051	
3	0.257	0.198	0.059	
4	0.250	0.199	0.051	
24/04/2017				
1	0.256	0.184	0.072	
2	0.248	0.186	0.062	
3	0.231	0.189	0.042	
4	0.230	0.189	0.042	
25/04/2017: Επανάληψη 2 ^{ης} ημέρας θείωσης-ενεργοποίησης καταλύτη				
26/04/2017				
1	0.421	0.255	0.166	
2	0.415	0.315	0.100	
3	0.442	0.359 0.083		
4	0.470	0.399	0.070	

Πίνακας 34: Μετατροπές και αποδόσεις τρίτου πειραματικού κύκλου (λειοτριβημένα αναγμένα σωματίδια εργαστηριακού καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃)

Μετατροπές και αποδόσεις τρίτου πειραματικού κύκλου			
Αριθμός δείγματος	Μετατροπή	Απόδοση προς	Απόδοση προς
	φαινόλης	κυκλοεξανόλη	κυκλοεξανόνη
31/05/2017			
1	1.000	1.000	0.000
2	1.000	1.000	0.000
3	1.000	1.000	0.000
01/06/2017			
1	1.000	1.000	0.000
2	1.000	1.000	0.000
02/06/2017			
1	0.486	0.265	0.195

2	0.484	0.260	0.194	
	06/0	06/2017		
1	0.342	0.160	0.141	
2	0.325	0.159	0.142	
3	0.323	0.146	0.139	
4	0.300	0.156	0.140	
5	0.300	0.152	0.137	
	07/0	06/2017		
1	0.789	0.501	0.240	
2	0.774	0.483	0.240	
3	0.757	0.466	0.241	
4	0.729	0.465	0.246	
5	0.721	0.445	0.243	
6	0.697	0.442	0.246	
7	0.687	0.428	0.246	
	08/0	06/2017		
1	0.245	0.115	0.114	
2	0.249	0.108	0.108	
3	0.201	0.115	0.115	
4	0.201	0.103	0.105	
5	0.183	0.098	0.101	
6	0.162	0.096	0.100	
	09/0	06/2017	1	
1	0.123	0.053	0.060	
2	0.094	0.050	0.057	
3	0.095	0.046	0.053	
4	0.069	0.043	0.050	
5	0.046	0.041	0.047	
6	0.060	0.037	0.043	
7	0.045	0.034	0.040	
12/06/2017				
1	0.106	0.041	0.045	
2	0.095	0.039	0.043	
3	0.117	0.036	0.040	
4	0.054	0.035	0.040	
5	0.042	0.034	0.039	
6	0.050	0.031	0.036	
7	0.046	0.030	0.034	

ΧV. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών



Σχήμα 34: Κατανομή πόρων για τον εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃.



Σχήμα 35: Ισόθερμη ρόφησης και εκρόφησης για τον εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃.



Σχήμα 36: Περίθλαση ακτίνων-Χ για τον εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al_O3 για μικρές γωνίες.



Σχήμα 37: Περίθλαση ακτίνων-Χ για τον εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ για μεγάλες γωνίες.



Σχήμα 38: Περίθλαση ακτίνων-Χ για τον εργαστηριακά παρασκευασμένο καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ για μικρές γωνίες.



Σχήμα 39: Περίθλαση ακτίνων-Χ για τον εργαστηριακά παρασκευασμένο καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ για μεγάλες γωνίες.



Σχήμα 40: Ανάλυση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για τον εμπορικό καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃.



Σχήμα 41: Ανάλυση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για τον εργαστηριακά παρασκευαμένο καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃.

XVI. Κώδικες Επεξεργασίας Αποτελεσμάτων

1) Κώδικας προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων.

program simplex

implicit none

!*****************************variable declaration******************************* integer k,N,N_exp,i,j,m,q,rep,counter real(8) m_cat real(8) error,error_check,error_l,error_h,error_r,error_e,error_c real(8) alpha, beta, gama real(8) k0,Ea,ord real(8) a,b,c real(8) temp_1,temp_2,suma real(8),allocatable,dimension(:) :: z,error_vector,x0,xr,xe,xc real(8), allocatable,dimension(:,:) :: x,y Inumber of minimization parameters and catalyst mass k=3 m_cat=0.252 allocate(x(k+1,k),y(k,k),z(k),error_vector(k+1),x0(k),xr(k),xe(k),xc(k)) **!simplex parameters** alpha=1. beta=0.5 gama=2.0

!number of experiments and runge_kutta discretization

N_exp=6

N=500

linitial values of minimization parameters

!k0=1.65e+05

!Ea=34427.

!ord=0.3

k0=143799.57084041368

Ea=35654.409551549383

ord=0.18498650372385617

!simplex number of repetitions rep=5 q=0 counter=0

!boot of grid production

x(1,1)=k0 ; x(1,2)=Ea ; x(1,3)=ord

a=0.01

b=(a/k*sqrt(2.))*(sqrt(float(k+1))-1) c=(a/k*sqrt(2.))*(sqrt(float(k+1))+(k-1))

do i=1,k

do j=1,k

if (i==j) then

y(i,j)=b

else

y(i,j)=c

endif

enddo

enddo

!production of a matrix of k+1 vectors (each of them includes k parameters)

do i=1,k

do j=1,k

```
x(i+1,j)=x(1,j)+y(i,j)*x(1,j)
```

enddo

enddo

!error calculation for each of the k+1 vectors

do i=1,k+1

do j=1,k

z(j)=x(i,j)

enddo

call error_function(N,N_exp,k,m_cat,z,error)

error_vector(i)=error

enddo

!at this point the simplex flow diagram starts (loop 1)
do while (q<=rep)</pre>

counter=counter+1

print *, counter,error_h

!error bubble-sort algorithm do i=1,k

do j=i+1, k+1

if(error_vector(j)<error_vector(i))then

temp_1=error_vector(j)

error_vector(j)=error_vector(i)

error_vector(i)=temp_1

do m=1,3

temp_2=x(j,m)

x(j,m)=x(i,m)

x(i,m)=temp_2

enddo

endif enddo

enddo

error_l=error_vector(1) !minimum error error_h=error_vector(4) !maximum error

!centroid vector calculation do j=1,k

suma=0.

```
do i=1,k
suma=suma+x(i,j)
enddo
x0(j)=suma/k
enddo
```

!reflection vector and corresponding error calculation

do i=1,k xr(i)=(1+alpha)*x0(i)-alpha*x(4,i)

enddo

do i=1,k

z(i)=xr(i)

enddo

call error_function(N,N_exp,k,m_cat,z,error)

error_r=error

lexpansion vector and corresponding error calculation

do i=1,k

xe(i)=gama*xr(i)+(1-gama)*x0(i)

enddo

do i=1,k

z(i)=xe(i)

enddo

call error_function(N,N_exp,k,m_cat,z,error)

error_e=error

	!!!	\\			
do i=1,k	!!!	\\			
x(4,i)=xe(i)	!!!	١١			
enddo	!!!	\\			
	!!!	١١			
else	!!!	\\			
	!!!	١١			
do i=1,k	!!!	\\			
x(4,i)=xr(i)	!!!	\\			
enddo	!!!	\\			
	!!!	١١			
endif	!!!	\\			
		١١			
		!\\\			
else !					\\
		!\\\			
if(error_r>error_vector(3))then !\\					
		!\\\			
if(error_r	r<=error_h)then		!//		
		!\\\			
do i=1,k		!\\\			
x(4,i)=xr(i)	!\\\			
z(i)=x(4,i))	!\\			
enddo		!\\\			
		!\\\			
call error	_function(N,N_exp,k,n	n_cat,z,error)		!\\\	
		!\\\			
error_h=	error	!\\			
		!\\\			
endif		!\\\			
		!\\\			
!contractio	n vector and correspor	nding error ca	lculation	!\\\	
		!\\\			
do i=1,k		!\\\			
xc(i)=beta*	x(4,i)+(1-beta)*x0(i)		!\\\		
z(i)=xc(i)		!\\			
enddo		!\\			

	!\\\	
call error_function(N,N_exp,k,n	n_cat,z,error) !\\	
	!\\	
error_c=error	!\\	
	!\\	
if(error_c>error_h)then	!\\	
	!//	
do i=1,k+1	!\\\	
do j=1,k	!\\	
x(i,j)=(x(i,j)+x(1,j))/2.	!\\	
enddo	!\\	
enddo	!\\\	
	!//	
else	!\\\	
	!\\\	
do i=1,k	!\\	
x(4,i)=xc(i)	!\\\	
enddo	!\\\	
	!\\\	
endif	!\\	
	!//	
else	!\\\	
	!\\\	
do i=1,k	!\\	
x(4,i)=xr(i)	!\\	
enddo	!\\\	
	!\\	
endif	!\\	
	!\\	
endif !		!\\\

lend of conditions check

!error calculation for each of the k+1 vectors

do i=1,k+1

do j=1,k

z(j)=x(i,j)

enddo

call error_function(N,N_exp,k,m_cat,z,error)

error_vector(i)=error

enddo

!error bubble-sort algorithm do i=1,k do j=i+1, k+1 if(error_vector(j)<error_vector(i))then temp_1=error_vector(j) error_vector(j)=error_vector(i) error_vector(i)=temp_1

do m=1,3

temp_2=x(j,m)

x(j,m)=x(i,m)

x(i,m)=temp_2

enddo

endif

enddo

enddo

!simplex termination criterion

error_h=error_vector(4)

if(error_check==error_h)then

q=q+1

else

q=0

error_check=error_h

endif

enddo

!at this point the simplex flow diagram ends (loop 1)

print *, '------'

print *, (x(4,i), i=1,k)

end program

subroutine error_function(N,N_exp,k,m_cat,z,error)

implicit none

integer N,N_exp,k

real(8) m_cat,error

real(8),dimension(k) :: z

local variables

integer p,f

real(8) h,Cb,k1,k2,k3,k4,g1

real(8) act,T_celcius,T,feed,C_in,conv_exp,conv_calc,conv_error

real(8),allocatable,dimension(:) :: C_ph

h=m_cat/N

allocate(C_ph(N+1))

error=0. !start of experimental data scanning (loop 1) open (UNIT=1,file='ruthenium_data.txt')

do p=1, N_exp
read(1,*) act,T_celcius,feed,C_in,conv_exp

!temperature unit transformation T=T_celcius+273. linitial concentration value/reactor entrance C_ph(1)=C_in !at this point the runge_kutta method starts (loop 2) do f=2,N+1 !-----Cb=C_ph(f-1) call balance(k,Cb,act,T,feed,z,g1) k1=h*g1 !-----Cb=C_ph(f-1)+k1/2. call balance(k,Cb,act,T,feed,z,g1) k2=h*g1 !-----Cb=C_ph(f-1)+k2/2. call balance(k,Cb,act,T,feed,z,g1) k3=h*g1 !-----Cb=C_ph(f-1)+k3/2. call balance(k,Cb,act,T,feed,z,g1) k4=h*g1 !----- $C_ph(f)=C_ph(f-1)+(k1+2*k2+2*k3+k4)/6.$ enddo !at this point the runge-kutta method ends (loop 2) !phenol conversion calculation

conv_calc=((C_ph(1)-C_ph(N))/C_ph(1))*100. conv_exp=conv_exp*100. conv_error=((abs(conv_exp-conv_calc))/conv_exp)*100

```
!penalty set
!if (p==1)
! conv_error=3*conv_error
!endif
```

error=error+conv_error

enddo

close(1)

lend of experimental data scanning (loop 1)

end subroutine error_function

subroutine balance(k,Cb,act,T,feed,z,g1)

implicit none

integer k

real(8) Cb,act,T,feed,g1
real(8), dimension(k) :: z

local variables

real(8) R,r_int

R=8.314 !intrinsic rate of phenol consumption r_int=z(1)*exp(-abs(z(2))/(R*T))*(Cb**z(3))

!phenol mass balance
g1=(-r_int)*act/feed

end subroutine balance

2) Κώδικας προσδιορισμού φαινόμενου συντελεστή διάχυσης φαινόλης.

program hdo_diffusion_scan implicit none

integer N,i,N_exp,j
real m_cat,feed,C_in,h,T,T_celcius,act,ord,Ea,k0,R,r_cat,D_eff,f,MT
real Ab,k1A,k2A,k3A,k4A,g1
real conv_exp,conv_calc,conv_error,total_error
real,allocatable,dimension(:) :: A

open (UNIT=1,file='hdo_diffusion_scan_results.txt')

!A: phenol concentration (g_A/g %)

!B: hexane concentration (g_B/g %)

!C: cyclohexane concentration (g_C/g %)

!D: cyclohexanol concentration (g_D/g %)

!m_cat: catalyst mass (g_cat)

!feed: pump feed (g/h)

!T: reactor temperature (K)

!C_in: reactor inlet concentration of phenol (g/g)

lact: catalyst activity

!D: phenol diffusion coefficient (cm3/(cm*h))

!r_cat: radius of the catalytic particle (cm)

!d_cat: density of the catalytic particle (g/cm3)

!d_feed: density of the feed (g/cm3)

IMT: thiele modulus

!f: catalyst efficiency factor

!x: total phenol conversion

N_exp=5 !number of experiments N=1000 !runge-kutta iterations/discretization allocate(A(N)) m_cat=0.313 !feed=5.21 !C_in=0.00946 r_cat=0.055 D_eff=0. !diffusion coefficient initialization h=m_cat/N !differential catalyst mass/runge kutta step !P_H2=30. !H2 partial pressure (bar) !act=0.2804 R=8.314

!kinetic parameters
ord=0.512969572737574
Ea=62738.0938021585
k0=(33964219.70746)*94.11**(1-ord) !unit transformation

!start of diffusion coefficient scan (loop 1)

do while(D_eff<0.1) total_error=0. !total error initialization D_eff=D_eff+1/10000.

!experimental data scanning (loop 2)
open (UNIT=2,file='hdo_diffusion_scan_data.txt')
do j=1, N_exp
read(2,*) act,T_celcius,feed,C_in,conv_exp

! if (j==4) then

!temperature unit transformation T=T_celcius+273. !initial concentration value/reactor entrance A(1)=C_in !B(1)= !C(1)= !D(1)=
!print *, A(1)

!write(1,*) A(1)

·

!at this point the runge-kutta method starts (loop 3)

do i=2,N

!-----

Ab=A(i-1)

!Bb=B(i-1)

!Cb=C(i-1)

!Db=D(i-1)

call balance(Ab,T,feed,act,ord,Ea,k0,R,D_eff,r_cat,g1,MT,f)

k1A=h*g1

!k1B=h*g2

!k1C=h*g3

!k1D=h*g4

!-----

Ab=A(i-1)+k1A/2.

!Bb=B(i-1)+k1B/2.

!Cb=C(i-1)+k1C/2.

!Db=D(i-1)+k1D/2.

call balance(Ab,T,feed,act,ord,Ea,k0,R,D_eff,r_cat,g1,MT,f)

k2A=h*g1

!k2B=h*g2

!k2C=h*g3

!k2D=h*g4

!-----

Ab=A(i-1)+k2A/2.

!Bb=B(i-1)+k2B/2.

!Cb=C(i-1)+k2C/2.

!Db=D(i-1)+k2D/2.

call balance(Ab,T,feed,act,ord,Ea,k0,R,D_eff,r_cat,g1,MT,f)

k3A=h*g1

!k3B=h*g2

!k3C=h*g3

!k3D=h*g4

!-----

Ab=A(i-1)+k3A/2. !Bb=B(i-1)+k3B/2. !Cb=C(i-1)+k3C/2. !Db=D(i-1)+k3D/2.

call balance(Ab,T,feed,act,ord,Ea,k0,R,D_eff,r_cat,g1,MT,f)

k4A=h*g1

!k4B=h*g2

!k4C=h*g3

!k4D=h*g4

A(i)=A(i-1)+(k1A+2*k2A+2*k3A+k4A)/6. !B(i)=B(i-1)+(k1B+2*k2B+2*k3B+k4B)/6. !C(i)=C(i-1)+(k1C+2*k2C+2*k3C+k4C)/6. !D(i)=D(i-1)+(k1D+2*k2D+2*k3D+k4D)/6.

!print *, A(i), f, MT !write(1,*) A(i), f, MT

enddo

!at this point the runge-kutta method ends (loop 3)

!*************************************
!********************************CONVERSION************************************
conv_calc=((A(1)-A(N))/A(1))*100.
conv_exp=conv_exp*100.
conv_error=((abs(conv_exp-conv_calc))/conv_exp)*100
!if (j==1)
! conv_error=3*conv_error
lendif
!print *, ''
!print *, 'efficiency factor=',f,',','thiele modulus=',MT
!print *, ''
!print *, 'conv_calc=',conv_calc,'%',',','conv_exp=',conv_exp,'%',',','conv_error=',conv_error,'%'
!print *, ''
!write(1,*) ''
!write(1,*) 'efficiency factor=',f,',','thiele modulus=',MT
!write(1,*) ''
!write(1,*) 'conv_calc=',conv_calc,'%',',','conv_exp=',conv_exp,'%',',','conv_error=',conv_error,'%'
!write(1,*) ''

!total conversion-error calculation

total_error=total_error+conv_error

!endif

!print *, '	'
!print *, '	'
!print *,	'END OF EXPERIMENT'
!print *, '	'
!print *, '	'
!print *, '	'

!write(1,*) '------'

!write(1,*) '	
!write(1,*)	'END OF EXPERIMENT'
!write(1,*) '	
!write(1,*) '	
!write(1,*) '	

enddo

close(2)

lexperimental data scanning termination (loop 2)

print *, 'D_eff=',D_eff,',','total_error=',total_error,'%'
write(1,*) D_eff,total_error,conv_calc

enddo

!diffusion coefficient scanning termination (loop 1)

close(1)

close(2)

end program

d_cat=1.761

d_feed=0.750

 f=(1./MT)*(1./tanh(3.*MT)-1./(3.*MT))

r_nat=k0*exp(-Ea/(R*T))*(Ab**ord) !native rate of phenol consumption

r_app=f*r_nat !apparent rate of phenol consumption

!g1=(-r_nat)*act/feed !dC_phenol/dmk

g1=(-r_app)*act/feed

end subroutine

Κώδικας επίλυσης ισοζυγίου μάζας κατά μήκος της ακτίνας του καταλυτικού σωματιδίου

program hdo apparent pol final implicit none integer i, I, m, p, N, N_max, kappa real(8), allocatable, dimension (:) :: c,z,dx,f,s real(8), allocatable, dimension (:,:) :: J,Jb real(8) T,R,c_bulk,D,d_cat,d_feed,k0,k,ord,Ea,R_gas real(8) a,b,g,f1,f2,f3,tol,zb1,zb2,zb3,cb,factor !R: radius of the catalytic particle (cm) !z: radius element (cm) !c: concentration into the catalytic particle (g/g) $!c_bulk:$ concentration at the surface of the catalytic particle (g/g)!a,b,g: constant parameters !d_cat: density of the catalytic particle (g/cm3) !d feed: density of the feed (g/cm3) !D: phenol diffusion coefficient (cm3/(cm*h)) !k0: arrhenius law parameter for phenol hdo !k: kinetic constant with respect to the mass of the catalyst (h-1) lord: intrinsic reaction order with respect to phenol !Ea: intrinsic activation energy of phenol hdo !f1,f2,f3: functions of the newton method !N max: maximum number of iterations for the Newton method IN: particle discretization clusters !tol: error tolerance for the Newton method !kappa: iteration indicator !dx=(da,db,dg) !f=(f1,f2,f3) !J: jacobian matrix ls: simson matrix !factor: catalyst efficiency factor open (UNIT=1,file ='hdo_apparent_pol_final_results_2.txt')

N_max=100

tol=1e-3

d_cat=1.761

d_feed=0.750

T=131.9+273.

R_gas=8.314

linternal mass transport phenomena variables

D=4.9/1000 !diffusion coefficient estimation R=0.11/2.

!reaction intrinsic kinetic parameters

ord=0.512969572737574

Ea=62738.0938021585

k0=(33964219.70746)*94.11**(1-ord) !unit transformation

k=k0*exp(-Ea/(R_gas*T))

k=k/50.

N=1299999

```
allocate(c(N),z(N),dx(3),f(3),J(3,3),Jb(3,3),s(3))
```

z(1)=R	Isurface of the catalytic particle
z(N)=0.	!center of the catalytic particle

do i=2,N-1 z(i)=z(i-1)-R/N

enddo

c_bulk=0.01 c(1)=c_bulk !first boundary condition cb=c(1)

do p=1,N-2,2

zb1=z(p)

zb2=z(p+1)

zb3=z(p+2)

kappa=0

!initial values for a,b,g

a=1.

b=1.

g=1.

do

kappa=kappa+1

if (kappa>N_max) then

print *, '-----'
print *, 'METHOD DID NOT CONVERGE'
print *, '------'
write (1,*) '------'
write (1,*) 'METHOD DID NOT CONVERGE'
write (1,*) '------'
stop

endif

 $call \ particle_balance(D,a,b,g,cb,zb1,zb2,zb3,f1,f2,f3,d_feed,k,d_cat,ord)$

!write(1,*) f1,f2,f3

f(1)=-f1

f(2)=-f2

f(3)=-f3

call jacobian(D,a,b,g,zb1,zb2,zb3,Jb,d_feed,k,d_cat,ord)

do l=1,3 do m=1,3 J(l,m)=Jb(l,m) enddo enddo

!write(1,*) J(3,1),J(3,2),J(3,3)

call gelim(J,dx,f)
!write(1,*) dx(1),dx(2),dx(3)

!termination criteria

if(sqrt(dx(1)**2+dx(2)**2+dx(3)**2)<tol) exit

!write(1,*) sqrt(dx(1)**2+dx(2)**2+dx(3)**2)

a=a+dx(1)

b=b+dx(2)

g=g+dx(3)

enddo

c(p+1)=a*zb2**3+b*zb2**2+g c(p+2)=a*zb3**3+b*zb3**2+g cb=c(p+2)

enddo

do p=1,N write(1,*) z(p), c(p) print *, z(p), c(p) enddo

print *, '	'
print *, '	'
write (1,*) '	'
write (1,*) '	'

call simson(ord,R,c_bulk,N,c,z,factor)

print *, 'catalyst efficiency factor=',factor
write(1,*) 'catalyst efficiency factor=', factor

print *, '	.'
print *, '	.'
write (1,*) '	'
write (1,*) '	'

end program

!	

subroutine particle_balance(D,a,b,g,cb,zb1,zb2,zb3,f1,f2,f3,d_feed,k,d_cat,ord)

implicit none

real(8) D,a,b,g,cb,zb1,zb2,zb3,f1,f2,f3

real(8) d_feed,k,d_cat,ord

f1=cb-a*zb1**3-b*zb1**2-g

 $\begin{array}{l} f2=d_feed^*D^*(3^*a^*(zb2^{**}4-zb1^{**}4)+2^*b^*(zb2^{**}3-zb1^{**}3))-(zb2-zb1)^*zb1^{**}2^*k^*d_cat^*((a^*(zb1^{**}3+zb2^{**}3)+b^*(zb1^{**}2+zb2^{**}2)+2^*g)/2)^{**} ord \end{array}$

 $\begin{array}{l} f3=d_feed^*D^*(3^*a^*(zb3^{**}4-zb2^{**}4)+2^*b^*(zb3^{**}3-zb2^{**}3))-(zb3-zb2)^*zb2^{**}2^*k^*d_cat^*((a^*(zb2^{**}3+zb3^{**}3)+b^*(zb2^{**}2+zb3^{**}2)+2^*g)/2)^{**}ord \end{array}$

end subroutine

!	 	

!-----

subroutine jacobian(D,a,b,g,zb1,zb2,zb3,Jb,d_feed,k,d_cat,ord)
implicit none

real(8) D,a,b,g,zb1,zb2,zb3

real(8) d_feed,k,d_cat,ord

real(8), dimension(3,3) :: Jb

lassembly of the Jacobian matrix

Jb(1,1)=-zb1**3

Jb(1,2)=-zb1**2

Jb(1,3)=-1

Jb(2,1)=3*d_feed*D*(zb2**4-zb1**4)

 $\label{eq:lb2} Jb(2,1)=Jb(2,1)-(zb2-zb1)*zb1**2*k*d_cat*ord*((a*(zb1**3+zb2**3)+b*(zb1**2+zb2**2)+2*g)/2)**(ord-1)*(zb1**3+zb2**3)/2.$

Jb(2,2)=2*d_feed*D*(zb2**3-zb1**3)

Jb(2,2)=Jb(2,2)-(zb2-zb1)*zb1**2*k*d_cat*ord*((a*(zb1**3+zb2**3)+b*(zb1**2+zb2**2)+2*g)/2)**(ord-1)*(zb1**2+zb2**2)/2.

Jb(2,3)=-(zb2-zb1)*zb1**2*k*d_cat*ord*((a*(zb1**3+zb2**3)+b*(zb1**2+zb2**2)+2*g)/2)**(ord-1)

Jb(3,1)=3*d_feed*D*(zb3**4-zb2**4)

Jb(3,1)=Jb(3,1)-(zb3-zb2)*zb2**2*k*d_cat*ord*((a*(zb2**3+zb3**3)+b*(zb2**2+zb3**2)+2*g)/2)**(ord-1)*(zb2**3+zb3**3)/2.

Jb(3,2)=2*d_feed*D*(zb3**3-zb2**3)

Jb(3,2)=Jb(3,2)-(zb3-zb2)*zb2**2*k*d_cat*ord*((a*(zb2**3+zb3**3)+b*(zb2**2+zb3**2)+2*g)/2)**(ord-1)*(zb2**2+zb3**2)/2.

Jb(3,3)=-(zb3-zb2)*zb2**2*k*d_cat*ord*((a*(zb2**3+zb3**3)+b*(zb2**2+zb3**2)+2*g)/2)**(ord-1)

end subroutine

<u>|</u>-----

subroutine gelim(J,dx,f)

implicit none

integer i,l,m

real(8) h,sum

real(8), dimension(3,3) :: J

real(8), dimension(3) :: dx,f

!elimination do i=1, 3 do l=i+1, 3 h=J(l,i)/J(i,i) do m=i, 3 J(l,m)=J(l,m)-h*J(i,m) enddo f(l)=f(l)-h*f(i) enddo

enddo

!back substitution

dx(3)=f(3)/J(3,3)

do I=3-1,1,-1

sum=0.

do m=l+1, 3

sum=sum+J(I,m)*dx(m)

enddo

dx(I)=(f(I)-sum)/J(I,I)

enddo

end subroutine

I------

subroutine simson(ord,R,c_bulk,N,c,z,factor)
implicit none

integer N,q,even real(8) ord,R,c_bulk,integral,factor

real(8), dimension(N):: z,c

real(8), dimension(3):: s

!integral calculation

s(1)=(z(N)**2*c(N)**ord)+(z(1)**2*c(1)**ord) !f(a)+f(b) s(2)=0. s(3)=0.do q=2,N even=q/2!if q is an uneven number if(2*even==q) then s(2)=s(2)+z(q)**2*c(q)**ord!if q is an even number else s(3)=s(3)+z(q)**2*c(q)**ord endifenddo

integral=(((z(1)-z(N))/N)/3.)*(s(1)+2*s(3)+4*s(2))

!efficiency factor calculation
factor=(3.*integral)/(R**3*c_bulk**ord)

end subroutine