

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ:ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

# Προσομοίωση μονάδας παραγωγής ΜΤΒΕ διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΑΝΑΗ ΒΑΡΝΑΒΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΒΟΥΤΣΑΣ ΕΠΑΜΕΙΝΩΝΔΑΣ Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

> ΑΘΗΝΑ ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

# Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία, εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016-2017.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω προς τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Βουτσά Επαμεινώνδα για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, για τη διαρκή καθοδήγησή του καθώς και για την αφιέρωση πολύτιμου χρόνου καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ τον κ. Ν. Παπαγιαννάκο, Καθηγητή της σχολής, για την προθυμία και βοήθεια σε όσα θέματα αφορούσαν το αντικείμενό του.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω την κ. Γεωργία Παππά και την κ. Ειρήνη Πετροπούλου για την διαρκή παρουσία τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους σε κάθε στάδιο της παρούσας εργασίας. Επιπλέον, ευχαριστώ όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την υποστήριξή τους και για το φιλικό κλίμα που δημιούργησαν στο εργαστήριο.

Ευχαριστώ οφείλω επίσης στους κ. Πλέλλη-Τσαλτάκη Κωνσταντίνο και Δαμιανού Χαρίτο, χημικούς μηχανικούς των Ελληνικών Πετρελαίων Ασπροπύργου για την προθυμία τους, την εποικοδομητική συνεργασία και τις πολύτιμες γνώσεις τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που στέκεται πάντα δίπλα μου, στηρίζει κάθε μου επιλογή και συμβάλλει καθοριστικά στην επίτευξη κάθε στόχου μου.

# Περιεχόμενα

Пρ	Πρόλογος		
Пε	Περίληψη7		
Ab	stract.		9
Εu	ρετήρι	ο Πινάκων	10
Ευ	ρετήρι	ο Διαγραμμάτων	13
Ευ	ρετήρι	ο Σχημάτων	16
Ευ	ρετήρι	ο Συμβόλων	17
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ			19
	1.1	Εισαγωγικά περί του Μεθυλο-Τριτοταγή-Βουτυλαιθέρα (MTBE)	19
	1.2	Χημική Αντίδραση παραγωγής ΜΤΒΕ	21
	1.2.	1 Περιγραφή αντίδρασης	21
	1.2.2	2 Χρησιμοποιούμενος καταλύτης	22
	1.2.3	3 Παράπλευρες αντιδράσεις	22
	1.3	Περιγραφή Διεργασίας	24
	1.4	Εναλλακτικές διεργασίες	27
	1.4.3	1 Απόσταξη με παράλληλη αντίδραση (Reactive Distillation)	27
	1.4.2	2 Huls Process και απόσταξη με παράλληλη εξάτμιση μέσω μεμβρανών	
	(Per	vaporation/distillation process)	28
	1.5	Βιβλιογραφία	30
2	ME/	ΝΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΕΚΦΡΑΣΕΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΤΒΕ	31
	2.1	Κινητική Hoffman et al.[2]	33
	2.2	Κινητική Parra et al.[3]	34
	2.3	Κινητική Caetano et al.[4]	35
	2.4	Βιβλιογραφία	37
3	ANA	ΔΠΤΥΞΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΟ ASPEN PLUS V8.8	38
	3.1	Περιγραφή προσομοιωτή Aspen Plus V8.8	38
	3.2	Θερμοδυναμική μοντελοποίηση	40
	3.2.	1 Καταστατική εξίσωση Soave Redlich-Kwong (SRK) [4]	40
	3.2.2	2 Μοντέλο συντελεστή ενεργότητας (UNIQUAC) [4]	41
	3.3	Εισαγωγή κινητικών εκφράσεων στο περιβάλλον Aspen	43
	3.3.	1 Κινητική Hoffmann et al.[5]	43
	3.3.2	2 Κινητική Parra et al.[6]	44
	3.3.	3 Κινητική Caetano et al.[7]	45
	3.4	Προσομοίωση διεργασίας	46

	3.4.	Ι.1 Τμήμα Αντίδρασης	46
	3.4.	l.2 Τμήμα Διαχωρισμού	48
	3.5	Βιβλιογραφία	55
4	ПРС	ΟΣΑΡΜΟΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΤΜΗΜΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	56
	4.1	Συλλογή πειραματικών δεδομένων	56
	4.2	Υπολογισμός Μετατροπής Αδιαβατικού Αντιδραστήρα Κ4402	59
	4.3	Προσαρμογή κινητικών δεδομένων	63
	4.3.	3.1 Αποτελέσματα προσομοίωσης τμήματος αντίδρασης	63
	4.3.	3.2 Προσαρμογή παραμέτρων κινητικής Parra et al.[6]	64
	4.3.	3.3 Προσαρμογή παραμέτρων κινητικής Hoffmann et al.[5]	65
	4.3.	3.4 Προσαρμογή παραμέτρων κινητικής Caetano et al.[7]	67
	4.4	Σύνοψη Αποτελεσμάτων	69
	4.5	Βιβλιογραφία	70
5	EΦA	ΑΡΜΟΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΣΤΗ ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ	71
	5.1	Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης	71
	5.2	Τροποποίηση συνολικής προσομοίωσης	73
	5.3	Τελικά Αποτελέσματα - Συνολική Προσομοίωση	77
	5.4	Βιβλιογραφία	82
6	ΠAF	ΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	83
	6.1	Λόγος Μεθανόλης/ισοβουτυλενίου τροφοδοσίας (R)	83
	6.2	Αύξηση ποσοτήτων μεθανόλης-ισοβουτυλενίου τροφοδοσίας	87
	6.3	Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης Ν4401	92
	6.4	Θέση εισόδου τροφοδοσίας στην στήλη Ν4401	94
	6.5	Πίεση λειτουργίας στήλης εκχύλισης	97
	6.6	Αριθμός θεωρητικών βαθμίδων αποστακτικής στήλης Ν4401	98
	6.7	Βιβλιογραφία	
7	ΣΥΙν	ΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
8	8 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ		
П	αραρτή	ήματα	
	ΠΑΡΑΓ	ΔΡΤΗΜΑ Ι Παράμετροι θερμοδυναμικού μοντέλου	
	ΠΑΡΑΓ	NPTHMA II Πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από το διυλιστήριο	
	ΠΑΡΑΙ τροφο	\PTHMA III Υπολογισμός μέσων θερμοχωρητικοτήτων ( <i>Cp</i> ) του ρεύματος εισα οδοσίας του αντιδραστήρα K4402	όδου της 112
	ΠΑΡΑΓ	νΡΤΗΜΑ ΙV Προσαρμογή σταθερών κινητικής Parra et al. [1] στο τμήμα αντίδρα	<b>χ</b> σης114
	ΠΑΡΑΓ	PTHMA V Προσαρμογή σταθερών κινητικής Hoffmann et al. [2] στο τμήμα αν	τίδρασης118

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI	Προσαρμογή σταθερών κινητικής Caetano et al.[3] στο τμήμα αντίδρασης	119
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VII	Νέα προσαρμογή παραμέτρων της κινητικής Parra et al.[1] χωρίς την κεφαλ	١ή
του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα122		
Βιβλιογραφία124		

# Περίληψη

Ο μέθυλο-τριτοταγής-βουτυλ-αιθέρας (MTBE), αποτελεί το συχνότερα χρησιμοποιούμενο πρόσθετο της βενζίνης για την αύξηση του αριθμού οκτανίου. Αν και η μονάδα παραγωγής MTBE αποτελεί μέρος πολλών εγκαταστάσεων διυλιστηρίων, εξαιτίας της πολικότητας και της φύσης των συστατικών που αλληλεπιδρούν, η μοντελοποίησή της αποτελεί εκτενές αντικείμενο μελέτης με σκοπό την ομαλή λειτουργία καθώς επίσης και τον έλεγχο των λειτουργικών παραμέτρων της ώστε να επιτευχθεί αύξηση της παραγωγικότητας ή και της καθαρότητας του παραγόμενου προϊόντος, ανάλογα με τις απαιτήσεις της αγοράς. Αυτή η απαίτηση γίνεται ακόμη εντονότερη εξαιτίας της περιορισμένης πρώτης ύλης που είναι διαθέσιμη προς παραγωγή, δηλαδή του ρεύματος βουτενίων που προέρχονται από τη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC).

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η προσομοίωση της λειτουργίας της μονάδας παραγωγής MTBE των διυλιστηρίων των Ελληνικών Πετρελαίων (ΕΛ.ΠΕ.) στον Ασπρόπυργο και η ανάλυση της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων με στόχο την αύξηση της παραγωγικότητας και καθαρότητας σε MTBE καθώς και της μείωσης των ενεργειακών απαιτήσεων της μονάδας. Η προσομοίωση της διεργασίας έγινε στο υπολογιστικό περιβάλλον του προγράμματος Aspen Plus V8.8 της Aspen Tech, με τη χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου UNIQUAC-RK.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε μελέτη των κινητικών που εκφράζουν το ρυθμό της αντίδρασης. Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές κινητικές εκφράσεις, Parra et al., Caetano et al. και Hoffman et al., που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία και πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των παραμέτρων τους ώστε να επιτευχθούν οι μετατροπές που επιτυγχάνονται στο διυλιστήριο. Η συνολική μετατροπή ως προς ισοβουτυλένιο που επιτυγχάνεται στο διυλιστήριο, υπολογίστηκε με βάση τα βιομηχανικά δεδομένα ίση με 92%, από την οποία το 87% επιτυγχάνεται σε ένα πρώτο στάδιο σε έναν ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα και το υπόλοιπο 5% σε αδιαβατικό αντιδραστήρα σε σειρά με τον πρώτο. Η κινητική που οδήγησε στα βέλτιστα αποτελέσματα είναι η κινητική Parra et al., μέσω της οποίας προέκυψε συνολική μετατροπή ίση με 91.99%, με 86.86% στον ισοθερμοκρασιακό και 5.13% στον αδιαβατικό, με χρήση διαφορετικών σταθερών για κάθε αντιδραστήρα και είναι αυτή που χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την περαιτέρω μελέτη της διεργασίας. Επιπλέον, το συνολικό μοντέλο κατάφερε να προσομοιάσει με ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα της μονάδας και επομένως κρίθηκε αξιόπιστο.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση των λειτουργικών παραμέτρων της μονάδας με σκοπό την αύξηση της παραγωγικότητας και της καθαρότητας του παραγόμενου MTBE, με όσο το δυνατόν χαμηλότερο ενεργειακό κόστος. Οι μεταβλητές που εξετάστηκαν ως προς την αύξηση της παραγωγικότητας είναι η επίδραση του λόγου μεθανόλης/ ισοβουτένιο και η αύξηση του ρυθμού ροής της τροφοδοσίας χωρίς τη μεταβολή, όμως, του παραπάνω λόγου. Ως προς την αύξηση της καθαρότητας σε MTBE, εξετάστηκε πάλι η επίδραση του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλενίου στην τροφοδοσία καθώς και η βαθμίδα εισόδου της τροφοδοσίας και ο λόγος αναρροής στη στήλη κλασμάτωσης του MTBE. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση της πίεσης λειτουργίας της στήλης εκχύλισης, με στόχο τη μείωση του λειτουργικού κόστους με την υφιστάμενη παραγωγικότητα και καθαρότητα προϊόντος.

Από την παραπάνω μελέτη, προέκυψε ότι η αύξηση της καθαρότητας του παραγόμενου MTBE στο 99%, μέσω αύξησης του λόγου αναρροής στη στήλη, απαιτεί 25% αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων του αναβραστήρα της στήλης κλασμάτωσης MTBE. Αντιθέτως, για την επίτευξη ίδιας καθαροτητας (99%), διατηρώντας σταθερό το λόγο αναρροής και αυξάνοντας το λόγο μεθανόλης/ισοβουτυλενίου, απαιτείται 80% και 100% αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα της στήλης για μεταβλητή και σταθερή παραγωγικότητα αντίστοιχα. Επιπλέον, η μεταβολή της θέσης εισόδου της τροφοδοσίας στη στήλη κλασμάτωσης MTBE δεν επιφέρει ουσιαστική μεταβολή στην καθαρότητα του προϊόντος. Όσον αφορά στην αύξηση της παραγωγικότητας, η μεταβολή του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο οδηγεί σε ελάχιστη αύξησή της ενώ η αύξηση της τροφοδοσίας των αντιδρώντων, διατηρώντας σταθερό το λόγο μεθανόλης/ ισοβουτυλένιο, οδηγεί σε ανάλογη αύξηση της παραγωγικότητας, με ταυτόχρονη, όμως, αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων στον αναβραστήρα της στήλης κλασμάτωσης MTBE. Επιπρόσθετα, η μείωση της πίεσης λειτουργίας της στήλης εκχύλισης, στην ελάχιστα απαιτούμενη ώστε τα ρεύματα να βρίσκονται στην υγρή φάση, οδηγεί σε 61% μείωση των συνολικών απαιτήσεων της μονάδας σε ηλεκτρική ενέργεια. Τέλος, από τη μελέτη της θερμοκρασιακής κατανομής στη στήλη κλασμάτωσης MTBE και την κατανομή των συγκεντρώσεων των συστατικών καθ' ύψος της προκύπτει ότι, σε θεωρητικό τουλάχιστον επίπεδο, η στήλη θα μπορούσε να λειτουργήσει αποτελεσματικά και με λιγότερες βαθμίδες.

Συμπερασματικά, το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC-RK σε συνδυασμό με την κινητική Parra et al., με προσαρμοσμένες παραμέτρους για την έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης δύναται να προσομοιώσει μία μονάδα παραγωγής MTBE, καταλήγοντας σε αποτελέσματα κοντινά με αυτά που παρατηρούνται κατά τη λειτουργία της. Κατά συνέπεια, μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ικανοποιητική ακρίβεια για την περαιτέρω μελέτη της διεργασίας ανάλογα με τον εκάστοτε επιθυμητό στόχο.

# Abstract

Methyl-tert-butyl-ether (MTBE) is one of the most used additives to gasoline and its production is typical in the majority of the refineries. Although, the process is widely used, its modelling is quite challenging due to the associating nature of the components involved, such as methanol and water. Additionally, in certain proportions, azeotrope between MTBE and methanol, as well as butenes and methanol may form, causing abnormal operation conditions of the process. For that reason, having a thermodynamic model able to accurately describe the process ensures the efficient and smooth operation of the unit, while it gives the possibility of further optimization of the operational conditions.

In this work, the Hellenic Petroleum (HELPE) MTBE production unit located at Aspropyrgos plant has been simulated in the Aspen Plus V8.8 environment, with the use of the UNIQUAC-RK thermodynamic model. The aim of this work is two-fold; to obtain an accurate simulation with results similar to the operational ones and to study the effect of several operational parameters targeting to increased MTBE purity and production or reduction of the operational cost.

In the first part of this work, the kinetics of the reaction have been studied following the works by Parra et al., Hoffman et al. and Caetano et al. and it is concluded that the Parra et al. expression is better suited to describe the rate of the reaction. Based on experimental data, a total conversion of isobutylene of 92% was calculated; the 87% is achieved in an isothermal reactor and approximately an additional 5% conversion is obtained in an adiabatic reactor. The rate parameters have been fitted for each expression to the calculated conversions and it is concluded that Parra expression, using different parameter for each reactor yields the most accurate results (86.86% in the isothermal reactor and 5.13% in the adiabatic reactor) and thus will be used for the further study of the process. Additionally, the total simulation results were verified by the experimental data, so the model was considered as trustworthy.

In the second part, a sensitivity analysis of the operational parameters intending to the increase of production or MTBE purity occurred. The examined parameters as to the production increase are the methanol to isobutene ratio and the increase of the feed rate, while keeping constant the methanol to isobutene ratio. Furthermore, the effect of methanol to isobutylene ratio, the feed stage and reflux ratio in the MTBE distillation column have been studied, targeting to increase the purity of MTBE. Finally, the optimum operating pressure of extraction tower has been investigated in order to lower the operational cost.

From the abovementioned analysis it is concluded that to obtain a 99% purity of MTBE requires 25% increase in the reboiler duty of the MTBE distillation column. Meanwhile, to obtain the same purity (99%) by keeping constant reflux ratio, but increasing the methanol to isobutylene ratio, requires 80% increase in the reboiler duty. It is also concluded that the feed stage does not significantly affect the product purity. The increase of the feed rate of isobutene and methanol, while keeping constant the methanol to isobutene ratio, results in increased MTBE productivity, but also increased reboiler duty in the MTBE distillation column. The decrease of the operating pressure of the extraction column to the lowest possible in which the associated streams remain in liquid phase, yields 37% energy saving. Finally, by studying the temperature and composition distribution with the height of the MTBE distillation column, it is shown, that at least theoretically, the desirable purity can be achieved with less equilibrium stages.

Conclusively, the UNIQUAC-RK model combined with the Parra rate expression with fitted parameters, is a robust and accurate model to simulate the MTBE production unit yielding results close to the operational ones in terms of conversions, product purity and energy requirements. Consequently, it can be further used for the further study of the process based on the parameters of interest.

# Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1.1. Φυσικά χαρακτηριστικά MTBE.[1]19
Πίνακας 1.2. Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενων καταλυτών.[13,14]
Πίνακας 2.1. Παραμέτροι κινητικής έκφρασης Hoffman et al. [2]
Πίνακας 2.2. Παράμετροι της κινητικής Parra et al. [3]
Πίνακας 2.3. Παράμετροι κινητικής Caetano et al. που αναφέρονται στην δημοσίευση [4]
Πίνακας 3.1. Σταθερές κινητικής Hoffmann et al.[5] όπως εισήχθησαν στο Aspen με τιμές που λήφθηκαν από την αντίστοιχη δημοσίευση43
Πίνακας 3.2. Σταθερές κινητικής Parra et al.[6] όπως εισήχθησαν στο Aspen με τιμές που λήφθηκαν από την αντίστοιχη δημοσίευση
Πίνακας 3.3. Σταθερές κινητικής Caetano et al.[7] όπως εισήχθησαν στο Aspen με τιμές που λήφθηκαν από την αντίστοιχη δημοσίευση [7]
Πίνακας 3.4. Κατασκευαστικά δεδομένα αντιδραστήρων Κ4401 και Κ4402
Πίνακας 3.5. Λειτουργικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση του τμήματος αντίδρασης όπως προέκυψαν από τα λειτουργικά δεδομένα της μονάδας
Πίνακας 3.6. Κατασκευαστικά δεδομένα εισόδου για το τμήμα διαχωρισμού όπως εισάγονται στο περιβάλλον του Aspen plus
Πίνακας 3.7. Λειτουργικά δεδομένα εισόδου του τμήματος διαχωρισμού όπως εισάγονται στο περιβάλλον του Aspen plus
Πίνακας 4.1. ΔΗ f ο συστατικών αντίδρασης που λήφθηκαν από τον DIPPR [4]59
Πίνακας 4.2. Δεδομένα και αποτελέσματα ισοζυγίου ενέργειας για κάθε σετ πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από το διυλιστήριο
Πίνακας 4.3. Μαζικές ροές ισοβουτυλενίου στην είσοδο του αντιδραστήρα Κ4401  και στην έξοδο της στήλης κλασμάτωσης MTBE (N4401)60
Πίνακας 4.4. Μετατροπές που προέκυψαν από την επίλυση του ισοζυγίου ενέργειας60
Πίνακας 4.5. Μετατροπές που προέκυψαν στους αντιδραστήρες με βάση τις παραμέτρους των κινητικών των αντίστοιχων δημοσιεύσεων [5,6,7] και σύγκρισή τους με τα λειτουργικά δεδομένα. 62
Πίνακας 4.6. Μετατροπές ισοβουτυλενίου στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα K4401 με μεταβολή της σταθεράς Α1 της κινητικής Parra et al.[6] μόνο σε αυτόν με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [6]

Πίνακας 4.7. Μετατροπές ισοβουτυλενίου στην κεφαλή του αντιδραστήρα Κ4401 με μεταβολή της σταθεράς Α1 της κινητικής Parra et al.[6] σε αυτή με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [6]64
Πίνακας 4.8. Μετατροπή ισοβουτυλενίου στον αντιδραστήρα Κ4402 με μεταβολή της σταθεράς Α <sub>1</sub> της κινητικής Parra et al.[6] μόνο σε αυτόν με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [6]64
Πίνακας 4.9. Μετατροπές που προέκυψαν με αλλαγή της  προεκθετικής σταθεράς k(T <sub>o</sub> )  της κινητικής Hoffmann et al.[5] μόνο στον  αντιδραστήρα K4401 με την ενέργεια ενεργοποίησης να έχει την αρχική της τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [5]
Πίνακας 4.10. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με αλλαγή της  προεκθετικής σταθεράς k(T <sub>o</sub> )  της κινητικής Hoffmann et al.[5] μόνο στην κεφαλή του πρώτου αντιδραστήρα K4401 με την ενέργεια ενεργοποίησης να έχει την αρχική της τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [5]
Πίνακας 4.11. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με αλλαγή της ενέργειας ενεργοποίησης (Ε) της κινητικής Hoffmann et al.[5] στο δεύτερο αντιδραστήρα Κ4402 με την προεκθετική σταθερά k(T₀)  να έχει την αρχική της τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [5]65
Πίνακας 4.12. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με αλλαγή της προεκθετικής σταθεράς (k(T₀)) της κινητικής Caetano et al.[7] στον αντιδραστήρα K4401, με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [7]
Πίνακας 4.13. Μετατροπή ισοβουτυλενίου  με αλλαγή της προεκθετικής σταθεράς (k(T₀))  της κινητικής Caetano et al.[7] στην  κεφαλή του αντιδραστήρα K4401, με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή
Πίνακας 4.14. Μετατροπές που προέκυψαν με αλλαγή της ενέργειας ενεργοποίησης (Ε) της κινητικής Caetano μόνο στον δεύτερο αντιδραστήρα, με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή
Πίνακας 4.15. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με διαφορετικές και ομοιόμορφες προσαρμογές των σταθερών για τις κινητικές Parra et al.[6], Caetano et al.[7] και Hoffmann et al.[5] στο τμήμα αντίδρασης
Πίνακας 5.1. Μετατροπή ισοβουτυλενίου στην συνολική προσομοίωση με τις κινητικές Parra et al.[1] και Caetano et al.[2] με ομοιόμορφη και διαφορετική προσαρμογή παραμέτρων στους αντιδραστήρες αντίστοιχα
Πίνακας 5.2. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με κινητικές Parra et al.[1] και Caetano et al.[2]  με ομοιόμορφες (OM) και διαφορετικές (ΔΙΑ) προσαρμογές σε κάθε αντιδραστήρα και σύγκριση με πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από το διυλιστήριο
Πίνακας 5.3. Νέα δεδομένα του αντιδραστήρα Κ4401 όπως εισάγονται στη συνολική προσομοίωση χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η κεφαλή του αντιδραστήρα
Πίνακας 5.4. Μετατροπή ισοβουτυλενίου στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra et al.[1] με ομοιόμορφη και διαφορετική προσαρμογή σταθερών σε κάθε αντιδραστήρα χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η κεφαλή του αντιδραστήρα K4401

Πίνακας 5.5. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με προσαρμογή των σταθερών Β <sub>1</sub> και Α <sub>2</sub> στον αντιδραστήρα Κ4401 στο τμήμα αντίδρασης χωρίς κεφαλή με τις άλλες σταθερές να έχουν τις αρχικές τους τιμές
Πίνακας 5.6. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με προσαρμογή των σταθερών $B_1$ και $A_2$ στον αντιδραστήρα K4401 με εφαρμογή στη συνολική προσομοίωση χωρίς την κεφαλή με τις άλλες σταθερές να έχουν τις αρχικές τους τιμές
Πίνακας 5.7. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με προσαρμογή της σταθεράς Α₁ στον αντιδραστήρα Κ4402 στο τμήμα αντίδρασης χωρίς κεφαλή με τις άλλες σταθερές να έχουν τις αρχικές τους τιμές. 73
Πίνακας 5.8. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με προσαρμογή της σταθεράς Α₁ στον αντιδραστήρα Κ4402 στην συνολική προσομοίωση χωρίς κεφαλή με τις άλλες σταθερές να έχουν τις αρχικές τους τιμές
Πίνακας 5.9. Τελικές προσαρμογές της κινητικής Parra et al.[1] σε κάθε αντιδραστήρα και οι μετατροπές που επιτυγχάνονται
Πίνακας 5.10. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή. 76
Πίνακας 5.11. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή ως προς τις ενεργειακές απαιτήσεις εναλλακτών
Πίνακας 5.12. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή ως προς τις ενεργειακές απαιτήσεις των αναβραστήρων των στηλών Ν4401, Ν4403 και του συμπυκνωτήρα της στήλης Ν4401
Πίνακας 5.13. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με την κινητική Parra(ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή ως προς τις απαιτήσεις των αντλιών σε ηλεκτρική ενέργεια
Πίνακας 5.14. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με την κινητική Parra(ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή ως προς τις συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις
Πίνακας 6.1. Ενεργειακές απαιτήσεις αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα της στήλης N4401 για παραγωγή MTBE καθαρότητας 0.9 με αύξηση της τροφοδοσίας σε μεθανόλη και ισοβουτυλένιο και σταθερή ροή ρεύματος κορυφής της στήλης
Πίνακας 6.2. Νέες ενεργειακές απαιτήσεις αντλιών και ενεργειακό όφελος λόγω νέας πίεσης λειτουργίας της στήλης εκχύλισης

# Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1. Σταθερά ισορροπίας (Κ <sub>eq</sub> ) και ρυθμός αντίδρασης παραγωγής MTBE (RR) συναρτήσει της θερμοκρασίας.[9]
Διάγραμμα 3.1. Σύγκριση θερμοκρασιακής εξάρτησης σταθεράς ισορροπίας (Keq) από τους Hoffmann et al.[5], με τη μετασχηματισμένη στη μορφή που δέχεται η ενσωματωμένη κινητική του Aspen (calculated)
Διάγραμμα 4.1. Ημερήσιες ογκομετρικές ροές τροφοδοσίας βουτενίων (BUTENES)55
Διάγραμμα 4.2. Ημερήσιες ογκομετρικές ροές τροφοδοσίας μεθανόλης (MeOH)56
Διάγραμμα 4.3. Ημερήσιες ογκομετρικές ροές ρεύματος ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων (C4Raff)
Διάγραμμα 4.4. Ημερήσιες ογκομετρικές ροές ρεύματος παραγόμενου MTBE
Διάγραμμα 5.1. Μεταβολή θερμοκρασιακών εξαρτήσεων των σταθερών ρόφησης Κ1 , K2 με βάση τις νέες προσαρμοσμένες παραμέτρους στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα K4401
Διάγραμμα 5.2. Μεταβολή θερμοκρασιακής εξάρτησης της σταθεράς ρόφησης Κ1 με βάση την νέα προσαρμοσμένη παράμετρο στον αδιαβατικό αντιδραστήρα Κ4402
Διάγραμμα 5.3. Θερμοκρασιακό προφίλ αποστακτικής στήλης Ν4401 στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή77
Διάγραμμα 5.4. Προφίλ συστάσεων ΜΤΒΕ και μεθανόλης στην αποστακτική στήλη Ν4401 στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή
Διάγραμμα 5.5. Θερμοκρασιακό προφίλ αποστακτικής στήλης Ν4403 στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή
Διάγραμμα 5.6. Προφίλ συστάσεων νερού και μεθανόλης στην αποστακτική στήλη Ν4403 στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή
Διάγραμμα 6.1. Μετατροπή του ισοβουτυλενίου συναρτήσει του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλενίου (R) στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra(ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή
Διάγραμμα 6.3. Προφίλ συστάσεων μεθανόλης στην στήλη κλασμάτωσης MTBE, N4401, για διαφορετικούς λόγους μεθανόλης/ισοβουτυλενίου (R) με σταθερή παραγωγικότητα και σταθερό λόγο αναρροής
Διάγραμμα 6.4. Προφίλ συστάσεων ΜΤΒΕ στην στήλη κλασμάτωσης ΜΤΒΕ, Ν4401, για διαφορετικούς λόγους μεθανόλης/ισοβουτυλενίου (R) με σταθερή παραγωγικότητα και σταθερό λόγο αναρροής

Διάγραμμα 6.5. Καθαρότητα και παραγωγικότητα του παραγόμενου MTBE για διαφορετικούς λόγους μεθανόλης/ισοβουτυλενίου (R) με σταθερή ροή ρεύματος κορυφής και λόγο αναρροής της στήλης N4401
Διάγραμμα 6.6. % Αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα της στήλης κλασμάτωσης MTBE, N4401 με μεταβολή του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R) στην τροφοδοσία για σταθερή και μεταβλητή παραγωγικότητα MTBE προϊόντος
Διάγραμμα 6.7. Καθαρότητα και παραγωγικότητα σε ΜΤΒΕ συναρτήσει της αύξησης της τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένια και μεθανόλη με σταθερό λόγο αναρροής και ροής ρεύματος κορυφής της στήλης N4401
Διάγραμμα 6.8. Προφίλ συγκεντρώσεων ΜΤΒΕ στις βαθμίδες 20-25 της στήλης Ν4401 για διαφορετικές αυξήσεις τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένιο και μεθανόλη αντίστοιχα, με σταθερή ροή ρεύματος κορυφής και λόγου αναρροής στήλης Ν4401
Διάγραμμα 6.9. Προφίλ συγκεντρώσεων μεθανόλης στη στήλη Ν4401 για διαφορετικές αυξήσεις της τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένιο και μεθανόλη, αντίστοιχα, με σταθερή ροή ρεύματος κορυφής και λόγου αναρροής της στήλης Ν4401
Διάγραμμα 6.10. Προφίλ συγκεντρώσεων cis-βουτένιο-2 στην στήλη Ν4401 για 0 και 50% αύξηση τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένιο και μεθανόλη, με σταθερό λόγο αναρροής και ροής ρεύματος κορυφής
Διάγραμμα 6.11. Προφίλ συγκεντρώσεων trans-βουτένιο-2 στην στήλη Ν4401 για 0 και 50% αύξηση τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένιο και μεθανόλη , με σταθερό λόγο αναρροής και ροής ρεύματος κορυφής
Διάγραμμα 6.12. Καθαρότητα και παραγωγικότητα σε MTBE συναρτήσει του λόγου μεθανόλης/ ισοβουτυλενίου (R) με σταθερό λόγο αναρροής και σταθερή ροή ρεύματος κορυφής της στήλης N4401
Διάγραμμα 6.13. Καθαρότητα σε MTBE του ρεύματος πυθμένα της στήλης N4401 και ποσοστιαία μεταβολή του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα της στήλης N4401 συναρτήσει του λόγου αναρροής της στήλης N4401, για σταθερή ροή προϊόντος πυθμένα
Διάγραμμα 6.14. Καθαρότητα σε μεθανόλη του ρεύματος κορυφής και πυθμένα της στήλης Ν4401 από τον λόγο αναρροής για σταθερή ροή ρεύματος πυθμένα91
Διάγραμμα 6.15. Καθαρότητα MTBE και ενεργειακό φορτίο αναβραστήρα της στήλης N4401 συναρτήσει της βαθμίδας εισόδου της τροφοδοσίας με σταθερό λόγο αναρροής και ροή ρεύματος κορυφής
Διάγραμμα 6.16. Καθαρότητα μεθανόλης σε κορυφή και πυθμένα της στήλης N4401 για διαφορετικές θέσεις τροφοδοσίας με σταθερό λόγο αναρροής και ροή ρεύματος πυθμένα93
Διάγραμμα 6.17. Σύσταση ισοβουτανίου και 1-βουτενίου στο ρεύμα πυθμένα της στήλης Ν4401 για διαφορετικές θέσεις εισόδου τροφοδοσία94
Διάγραμμα 6.18. Σύσταση κ.β. ισοβουτενίου στο ρεύμα πυθμένα της στήλης Ν4401 για διαφορετικές θέσεις εισόδου της τροφοδοσίας94

Διάγραμμα 6.19. Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης N4401 για διαφορετικό αριθμό θεωρητικών βαθμίδων για σταθερό λόγο αναρροής και σταθερή ροή ρεύματος πυθμένα	97
Διάγραμμα 6.20. Προφίλ συγκεντρώσεων ΜΤΒΕ στην στήλη Ν4401 για διαφορετικό αριθμό θεωρητικών βαθμίδων και σταθερό λόγο αναρροής και ροή ρεύματος πυθμένα	98
Διάγραμμα 6.21. Μεταβολή ενεργειακών φορτίων αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα στήλης N4401 συναρτήσει του αριθμού των θεωρητικών βαθμίδων για σταθερό λόγο αναρροής και σταθερή ροή ρεύματος πυθμένα.	! 98

# Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 1.1. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας παραγωγής ΜΤΒΕ
Σχήμα 1.2. Στήλη απόσταξης με παράλληλη χημική αντίδραση.[21]
Σχήμα 1.3. Διεργασία παραγωγής MTBE στην οποία μια αποστακτική στήλη με παράλληλη χημική αντίδραση ακολουθεί τον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα
Σχήμα 1.4. Εναλλακτικές διατάξεις εξάτμισης στην είσοδο (α) και παράλληλα στο τμήμα εμπλουτισμού της στήλης κλασμάτωσης ΜΤΒΕ (β) για μείωση της ποσότητας της μεθανόλης.[22] . 29
Σχήμα 3.1. Διάγραμμα ροής του τμήματος αντίδρασης όπως προσομοιώϑηκε στο περιβάλλον του Aspen Plus
Σχήμα 3.2. Διάγραμμα ροής στήλης κλασμάτωσης MTBE (N4401) όπως προσομοιώθηκε στο περιβάλλον του Aspen Plus
Σχήμα 3.3. Διάγραμμα ροής στήλης εκχύλισης (Ν4402) όπως προσομοιώθηκε στο περιβάλλον του Aspen Plus
Σχήμα 3.4. Διάγραμμα ροής δοχείου εκτόνωσης (flash) όπως προσομοιώθηκε στο πρόγραμμα Aspen Plus50
Σχήμα 3.5. Διάγραμμα ροής στήλης διαχωρισμού μεθανόλης/νερού (N4403) όπως προσομοιώθηκε στο πρόγραμμα Aspen Plus
Σχήμα 3.6.  Διάγραμμα ροής συνολικής προσομοίωσης όπως προσομοιώθηκε στο περιβάλλον του Aspen Plus
Σχήμα 5.1. Νέο διάγραμμα ροής τμήματος αντίδρασης χωρίς την κεφαλή του αντιδραστήρα

# Ευρετήριο Συμβόλων

K <sub>eq</sub>	Σταθερά ισορροπίας αντίδρασης
$K_{eq}(T_o)$	Σταθερά ισορροπίας αντίδρασης σε θερμοκρασία αναφοράς $T_o$
$\alpha_i$	Ενεργότητα συστατικού i
r	Ρυθμός αντίδρασης
<i>C</i> <sub>1-6</sub>	Παράμετροι θερμοκρασιακής έκφρασης σταθεράς ισορροπίας.
k	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης
k(T₀)	Προεκθετική σταθερά ρυθμού σε θερμοκρασία αναφοράς ${m T}_o$
Т	Θερμοκρασία
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων (8.314*10 <sup>-3</sup> ( <u>kJ</u> ))
E	Ενέργεια ενεργοποίησης
$K_1, K_2$	Σταθερές ισορροπίας ρόφησης της κινητικής Parra et al.
$A_1, A_2$	Φαινόμενοι παράγοντες συχνότητας της κινητικής Parra et al.
$\boldsymbol{B_{1,}}\boldsymbol{B_{2}}$	Φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης της κινητικής Parra et al.
<i>Ci</i>	Συγκέντρωση συστατικού i
D	Λόγος μεταξύ σταθερών ισορροπίας ρόφησης/εκρόφησης του ΜΤΒΕ και μεθανόλης
D <sub>o</sub>	Προεκθετική παράμετρος σταθεράς ισορροπίας D
E <sub>A</sub>	Ενέργεια ενεργοποίησης σταθεράς D
α	Θετική σταθερά ελκτικού όρου καταστατικής εξίσωσης SRK
b	Θετική σταθερά απωστικού όρου καταστατικής εξίσωσης SRK
V <sub>m</sub>	Γραμμομοριακός όγκος
Р	Πίεση
k <sub>ij</sub>	Συντελεστές αλληλεπίδρασης
T <sub>ci</sub>	Κρίσιμη θερμοκρασία συστατικού i
P <sub>ci</sub>	Κρίσιμη πίεση συστατικού i
Tr	Ανηγμένη θερμοκρασία
ω	Ακεντρικός παράγοντας
$\theta_i$	Κλάσμα επιφανείας
$\boldsymbol{\varPhi}_i$	Κλάσμα όγκου
Z	Αριθμός σύνταξης
Q	Παράμετρος επιφάνειας
R	Παράμετρος μεγέθους
R <sub>k</sub>	Παράμετρος όγκου ομάδας k
$Q_k$	Παράμετρος επιφανείας ομάδας k
$v_k^i$	Αριθμός των ομάδων τύπου k στο μόριο i
Q	Θερμότητα που δέχεται το σύστημα από το περιβάλλον
ΔΗ	Μεταβολή ενθαλπίας

$H^{\pi ho}$ , $H^{lpha  u  au}$	Ενθαλπία προϊόντων, αντιδρώντων
$\Delta H_r$	Ενθαλπία αντίδρασης
$m_{\pi ho}$ , $m_{lpha  u  au}$	Ροές προϊόντων, αντιδρώντων στον αντιδραστήρα Κ4402
$\overline{\mathit{C}p^{\pi ho}}$ , $\overline{\mathit{C}p^{lpha  u  au}}$	Μέση θερμοχωρητικότητα ρεύματος προϊόντων, αντιδρώντων
$T^{\pi ho}$ , $T^{lpha  u  au}$	Θερμοκρασίες προϊόντων, αντιδρώντων
n <sub>IB</sub>	Moles ισοβουτυλενίου που αντέδρασαν στον αδιαβατικό αντιδραστήρα K4402
$\Delta H_r^0$	Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης (1 atm, 298.15 K)
$\Delta T_{K4402}$	Θερμοκρασιακή διαφορά στον Κ4402
m <sub>IB</sub>	Μάζα ισοβουτυλενίου που αντέδρασε στον αδιαβατικό αντιδραστήρα Κ4402
т	Μαζική ροή εισόδου Κ4402
Mr <sub>IB</sub>	Μοριακή μάζα ισοβουτυλενίου
$v_i$	Στοιχειομετρικός συντελεστής συστατικών αντίδρασης
$\Delta H_f^o$	Ενθαλπία σχηματισμού στην πρότυπη κατάσταση (1 atm, 298.15 K)
Cp	Μέση θερμοχωρητικότητα
C p <sub>i</sub>	Θερμοχωρητικότητα καθαρού συστατικού i
<i>xi</i>	Σύσταση συστατικού i
$x_{\sigma \upsilon \nu o \lambda}$	Συνολική μετατροπή
<i>x</i> <sub>k4402</sub>	Μετατροπή στον αδιαβατικό αντιδραστήρα Κ4402
<i>x</i> <sub>k4401</sub>	Μετατροπή στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα Κ4401
R	Λόγος μεθανόλης/ισοβουτυλενίου στη τροφοδοσία

# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

# 1.1 Εισαγωγικά περί του Μεθυλο-Τριτοταγή-Βουτυλαιθέρα (ΜΤΒΕ)

Η βενζίνη, έπειτα από την αναμόρφωση της νάφθας δεν έχει επαρκή αντικροτική συμπεριφορά και κατά συνέπεια απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία για την αύξηση του αριθμού οκτανίου της. Ιστορικά, αυτό χρονολογείται από την περίοδο του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, οπότε άρχισαν προσπάθειες για παραγωγή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου, κυρίως για την κάλυψη των αναγκών των αεροσκαφών. Αυτό επιτεύχθηκε τελικά με την ανάπτυξη των διεργασιών καταλυτικής πυρόλυσης, αναμόρφωσης, καταλυτικής αποθείωσης, αλλά και με την αυξημένη χρήση μολύβδου ως αντικροτικό πρόσθετο, μέθοδος, η οποία αποτελούσε τον οικονομικότερο τρόπο επίτευξης του επιθυμητού αριθμού οκτανίου.

Η έντονη ατμοσφαιρική ρύπανση όμως, οδήγησε στην επιβολή ορίων εκπομπών από τους κινητήρες. Η πρώτη προσπάθεια, για έλεγχο και περιορισμό των εκπομπών από τους κινητήρες έγινε στην California το 1964 και από τότε τα όρια των εκπομπών εισήχθησαν στις περισσότερες χώρες του κόσμου. Η ανάγκη ελέγχου, λοιπόν, των εκπομπών καυσαερίων, οδήγησε στην εισαγωγή καταλυτικών μετατροπέων στα βενζινοκίνητα οχήματα. Έτσι, επιτεύχθηκε μεν μείωση των εκπομπών αλλά απαιτήθηκε η απομάκρυνση των πρόσθετων ενώσεων με βάση τον μόλυβδο κυρίως λόγω της τοξικότητάς τους, αλλά και για το γεγονός ότι οι τελευταίες δρουν ως δηλητήριο για τους χρησιμοποιούμενους καταλύτες.[1]

Επομένως, προκειμένου να επιτευχθεί ο απαραίτητος αριθμός οκτανίου, οι ενώσεις του μολύβδου αντικαταστάθηκαν από οξυγονούχα πρόσθετα (αλκοόλες, αιθέρες) τα οποία αποδείχθηκαν αρκετά αποτελεσματικά και χρησιμοποιούνται πλέον σε ευρεία κλίμακα. Τα οξυγονούχα συστατικά αυτά, πρέπει να έχουν σημείο ζέσης κατώτερο από την προδιαγραφή του τελικού σημείου ζέσης των βενζινών και οι αιθέρες συγκεκριμένα πρέπει να έχουν πάνω από πέντε άτομα άνθρακα στο μόριό τους.[2]

Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται συνήθως για αυτό τον σκοπό είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) καθώς και μίγματά τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται, είναι ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE), ο τριτοταγήςαμυλο-μεθυλαιθέρας (TAME), ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) και μίγματά τους.

Η επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε οξυγονούχα συστατικά, κυμαίνεται περίπου στο 3% για την μεθανόλη, έως και 15% κυρίως για τους αιθέρες. Ο λόγος που υπάρχουν αυτά τα όρια, είναι γιατί μεγαλύτερες ποσότητες οξυγονούχων στην βενζίνη θα είχαν ως αποτέλεσμα την μείωση της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου, λόγω της παρουσίας του οξυγόνου, καθώς και ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις με τα υλικά του συστήματος τροφοδοσίας του.[1]

Από όλα όμως τα οξυγονούχα πρόσθετα, η πετρελαϊκή βιομηχανία, δείχνει περισσότερο ενδιαφέρον στους αιθέρες έναντι των αλκοολών. Παραδοσιακά, το MTBE αποτελεί τον συχνότερα χρησιμοποιούμενο αιθέρα για αυτό τον σκοπό για αρκετούς λόγους. Αρχικά, οι αλκοόλες, και ειδικότερα η μεθανόλη, σχηματίζει αζεότροπο με τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες της βενζίνης, και ειδικότερα με το βουτάνιο, οπότε αυξάνει πολύ την τάση ατμών του μίγματος. Επομένως, το βουτάνιο ενώ παρουσιάζει πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ανάμειξης σε αυτή την περίπτωση. Η χρήση του MTBE αντίθετα, μειώνει την τάση ατμών της βενζίνης, επομένως επιτρέπει την χρήση αυξημένης ποσότητας βουτανίου. [1]

Επιπλέον, όσον αφορά στην συμπεριφορά των κινητήρων, δοκιμές οδήγησης σε πραγματικές συνθήκες έδειξαν ότι η χρήση του ΜΤΒΕ δίνει πολύ καλά αποτελέσματα τόσο σε ήπιες όσο και σε έντονες συνθήκες, σε αντίθεση με τις αλκοόλες που οδηγούν στην εμφάνιση προβλημάτων σε υψηλές στροφές κινητήρα. Ακόμα, η προσθήκη ΜΤΒΕ οδηγεί σε σημαντική μείωση των εκπομπών μονοξειδίου, διοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου καθώς και υδρογονανθράκων.

Εκτός από την ιδιότητά του ως αντικροτικό στα καύσιμα, το MTBE χρησιμοποιείται επίσης ως οργανικός διαλύτης στην πετρελαϊκή βιομηχανία, καθώς κρίνεται ασφαλέστερος από τους υπόλοιπους αιθέρες, διότι εμφανίζει μικρότερη τάση για παραγωγή εκρηκτικών οργανικών υπεροξειδίων. Τέλος, το MTBE δεν σχηματίζει αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες και η παραγωγή του είναι πιο οικονομική σε σχέση με τα υπόλοιπα.[2,3] Στον Πίνακα 1.1, παρουσιάζονται τα φυσικά χαρακτηριστικά του MTBE.

Μοριακός τύπος	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O
Εμπορική ονομασία	MTBE
Ονομασία IUPAC	2-μεθοξυ-2-μεθυλοπροπάνιο
Φυσική κατάσταση	Υγρό
Χρώμα	Άχρωμο
Οσμή	Χαρακτηριστική
Σημείο Βρασμού	55.2 °C
Πυκνότητα	0.747 g/cm <sup>3</sup>
Τάση ατμών (kPa)	55.2
Αριθμός οκτανίου ανάμειξης (RON)	115-123
Θερμογόνος Δύναμη (kJ/kg)	35122

#### Πίνακας 1.1. Φυσικά χαρακτηριστικά MTBE.[1]

Αξίζει να αναφερθεί όμως, ότι παρά τις ελκυστικές αντικροτικές ιδιότητές του, το MTBE παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα. Αρχικά, ως ένα ιδιαίτερα λεπτόρρευστο υγρό, διαρρέει από τις δεξαμενές, δεν διασπάται εύκολα και ρυπαίνει τον υδροφόρο ορίζοντα, προσδίδοντας δυσάρεστη γεύση και οσμή στο πόσιμο νερό.[4,5] Επιπλέον, η πρώτη ύλη παρασκευής του, το ισοβουτυλένιο, είναι περιορισμένη στην πετρελαϊκή βιομηχανία, εφόσον παράγεται από διεργασίες πυρόλυσης και πιο συγκεκριμένα καταλυτικής πυρόλυσης. Προκειμένου η ποσότητα ισοβουτυλενίου να καλύψει τις αυξανόμενες ανάγκες της πετρελαϊκής βιομηχανίας, μεγάλο ενδιαφέρον, παρουσιάζει η παραγωγή ισοβουτυλενίου από την αφυδάτωση του ισοβουτανίου. Παρόλα αυτά, τέτοιου είδους εγκαταστάσεις έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα ακριβές στην εγκατάσταση και λειτουργία τους. Για αυτό τον λόγο, κύριος στόχος της βιομηχανίας είναι η αύξηση της παραγωγικότητας χρησιμοποιώντας τις ήδη υπάρχουσες πρώτες ύλες. [6]

Πέραν του MTBE, αξίζει να αναφερθεί ότι ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η δυνατότητα παραγωγής αιθυλο-τριτοταγή-βουτυλαιθέρα (ETBE). Η τάση στροφής προς το ETBE, οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι για την παρασκευή του, απαιτείται ως πρώτη ύλη η αιθανόλη, η οποία μπορεί να προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Επιπλέον, οι πολύ καλές ιδιότητες του ως αντικροτικό και το γεγονός ότι η χρήση του δεν παρουσιάζει οποιοδήποτε προβλήματα στους κινητήρες, το κάνει ένα πολύ ελκυστικό εναλλακτικό οξυγονούχο πρόσθετο, η χρήση του οποίου είναι ολοένα και αυξανόμενη τα τελευταία χρόνια.[1]

## 1.2 Χημική Αντίδραση παραγωγής MTBE

#### 1.2.1 Περιγραφή αντίδρασης

Η σύνθεση του MTBE, γίνεται μέσω της αμφίδρομης αντίδρασης (1.1), μεταξύ μεθανόλης και ισοβουτυλενίου, η οποία διεξάγεται στην υγρή φάση με στοιχειομετρική περίσσεια μεθανόλης.[1]

#### $CH_3OH + (CH_3)_2C = CH_2 \leftrightarrow (CH_3)_3COCH_3$ (1.1)

Το ισοβουτυλένιο, εισέρχεται στην μονάδα ως ένα μίγμα βουτενίων που προέρχεται από μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC).[7] Η αντίδραση είναι ιδιαίτερα επιλεκτική καθώς από το μίγμα βουτενίων η μεθανόλη αντιδρά μόνο με το ισοβουτυλένιο, εφόσον λόγω στοιχειομετρικών παρεμποδίσεων τα υπόλοιπα βουτένια δεν αντιδρούν. Επομένως, απο την μονάδα, μπορεί να προκύψει ένα ρεύμα βουτενίων (raffinate) απαλλαγμένο από ισοβουτυλένιο, απο το οποίο μπορεί να διαχωριστεί τελικά το βουτένιο-1. Το βουτένιο-1, απαιτείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή πολυαιθυλενίου και δεδομένου ότι έχει παρόμοια σχετική πτητικότητα με το ισοβουτυλένιο ο διαχωρισμός τους με απόσταξη από το αρχικό ρεύμα είναι αδύνατος.[8]

Η αντίδραση (1.1) είναι εξώθερμη, ( $\Delta H_{r,298} = -37.7 \ kJ/mol$ ), επομένως ευνοείται από την μείωση της θερμοκρασίας, οπότε αυξάνεται η σταθερά ισορροπίας ( $K_{eq}$ ) και κατά συνέπεια και η μετατροπή της αντίδρασης. Η μείωση της θερμοκρασίας όμως, προκαλεί μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Επομένως, ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα σύνθεσης του MTBE και η θερμοκρασία λειτουργίας του έχει επιλεχθεί με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε να επιτυγχάνεται μέγιστη μετατροπή χωρίς ο ρυθμός της αντίδρασης να είναι πολύ αργός. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, για να επιτευχθεί η μέγιστη μετατροπή χρησιμοποιείται μια συστοιχία δύο αντιδραστήρων σε σειρά, όπου ο πρώτος αντιδραστήρας λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά και ο δεύτερος αδιαβατικά. Στο Διάγραμμα 1.1, παρουσιάζεται η μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης καθώς και του ρυθμού συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 1.1. Σταθερά ισορροπίας (Κ<sub>eq</sub>) και ρυθμός αντίδρασης παραγωγής MTBE (RR) συναρτήσει της θερμοκρασίας.[9]

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 1.1, ικανοποιητική τιμή της σταθεράς ισορροπίας καθώς και του ρυθμού της αντίδρασης επιτυγχάνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η αντίδραση λοιπόν, διεξάγεται σε ήπιες συνθήκες δηλαδή 40°–60°C και εύρος πιέσεων από 7-20 atm. Οι πιέσεις είναι τέτοιες, ούτως ώστε να εξασφαλίζεται ότι τα αντιδρώντα βρίσκονται στην υγρή φάση.

### 1.2.2 Χρησιμοποιούμενος καταλύτης

Η αντίδραση παραγωγής MTBE, καταλύεται από συνθετικές ρητίνες ιονεναλλακτικού τύπου που έχουν ισχυρά όξινη φύση. Σχετικές έρευνες έχουν αποδείξει ότι διαφορετικά ήδη όξινων ρητινών δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφορές στην διεξαγωγή της αντίδρασης.[10]

Στο διυλιστήριο χρησιμοποιούνται οι καταλύτες Amberlyst 35 και Purolite CT 275. Οι δύο καταλύτες αποτελούν συνθετικές ρητίνες με σουλφωνικές ομάδες προσδεδεμένες σε πλέγμα πολυστυρενίου. Πριν την χρήση του Amberlyst 35, στο διυλιστήριο υπήρχε ο καταλύτης Amberlyst 15, επίσης ένα συμπολυμερές στυρενίου με σουλφωνικές ομάδες.[11] Ο Amberlyst 35 όμως, παρουσιάζει μεγαλύτερο αριθμό σουλφωνικών ομάδων σε σχέση με τον Amberlyst 15 (5.2 αντί 4.8 meq H<sup>+</sup>/g) άρα και μεγαλύτερη δραστικότητα.[12] Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των δύο χρησιμοποιούμενων καταλυτών.

Είδη καταλυτών	Amberlyst 35	Purolite CT 275
Συγκέντρωση ενεργών κέντρων (meq H⁺/g)	5.2	5.2
Ειδική επιφάνεια (m²/g)	50	20 - 40
Μέγεθος σωματιδίων (μm)	700 – 950	425 - 1200
Πυκνότητα (g/L)	800	750 - 790
Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	150	130

Πίνακας 1.2. Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενων καταλυτών.[13,14]

Η δραστικότητα του καταλύτη μειώνεται σημαντικά όταν έρχεται σε επαφή με ελαφρώς βασικά στοιχεία όπως αμίδια, νιτρίλια, κατιόντα καθώς και άλατα τα οποία όταν έρθουν σε επαφή με τον καταλύτη, απορροφούνται σε αυτόν, υδρολύονται, αυξάνουν τη βασικότητά του και τελικά τον απενεργοποιούν.[12] Σε τέτοια περίπτωση, ο καταλύτης πρέπει να αντικατασταθεί.[7] Συνίσταται όμως η λειτουργία σε θερμοκρασίες μικρότερες από 120°C ούτως ώστε να αποφευχθεί τυχόν θερμική απενεργοποίηση του καταλύτη.[15]

Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι η ρητίνη σε ξηρή κατάσταση, έχει την τάση να διογκωθεί παρουσία πολικών διαλυτών όπως είναι το νερό και η μεθανόλη και για αυτό τον λόγο εισέρχεται μέσα στους αντιδραστήρες ήδη διογκωμένη με περιεκτικότητα σε νερό περίπου 50%. Οι δύο καταλύτες είναι στερεοί, επομένως δεν απαιτείται διαχωρισμός τους μετά το πέρας της αντίδρασης.[7]

Στην βιβλιογραφία [12], ως καταλύτες για την αντίδραση σύνθεσης του MTBE αναφέρονται και οι ζεόλιθοι (ZSM5 και ZSM11), οι οποίοι συγκρίθηκαν με τον Amberlyst 15 και παρουσίασαν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα, μικρότερη ευαισθησία στην μεταβολή του λόγου μεθανόλης/ ισοβουτυλενίου στην τροφοδοσία και μεγαλύτερη παραγωγικότητα. Όμως, επιβεβαίωση των παραπάνω παρατηρήσεων με εφαρμογή σε πραγματική μονάδα διυλιστηρίων δεν έχει αναφερθεί μέχρι στιγμής στην βιβλιογραφία.

## 1.2.3 Παράπλευρες αντιδράσεις

Εκτός από την κύρια αντίδραση παραγωγής MTBE, στον αντιδραστήρα λαμβάνουν χώρα οι πιο κάτω παράπλευρες αντιδράσεις.[16,17]

(1) Πολυμερισμός του ισοβουτυλενίου, από τον οποίο προκύπτει το διισοβουτυλένιο (DIB)

$$2CH_{3}C(CH_{3})=CH_{2}--->CH_{2}=C(CH_{3})CH_{2}C(CH_{3})_{2}CH_{3}$$
(1.2)

Συνήθως η αντίδραση αυτή διεξάγεται όταν το ισοβουτυλένιο βρίσκεται σε περίσσεια σε σχέση με την μεθανόλη. Αν και το διισοβουτυλένιο οδηγεί επίσης στην αύξηση του αριθμού οκτανίου [18], οπότε δεν δημιουργεί πρόβλημα στην ποιότητα του τελικού προϊόντος, είναι ανεπιθύμητο καθώς προκαλεί απενεργοποίηση του καταλύτη γιατί γεμίζει τους πόρους και εμποδίζει τα αντιδρώντα να φθάσουν στα ενεργά κέντρα. Ως εκ τούτου, γίνεται προσπάθεια ώστε να εμποδίζεται η παραπάνω αντίδραση, με έλεγχο του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλενίου, ο οποίος λειτουργεί ως περιοριστικός παράγοντας της αντίδρασης.

(2) Αντίδραση ισοβουτυλενίου με νερό, από την οποία προκύπτει τριτοταγής-βουτυλική-αλκοόλη (TBA)

$$CH_{3}C(CH_{3})=CH_{2}+H_{2}O--->CH_{3}C(CH_{3})_{2}OH$$
(1.3)

Η αντίδραση αυτή, μπορεί να αγνοηθεί λόγω του ότι υπάρχει ελάχιστη ποσότητα νερού στα αντιδρώντα, επομένως το ΤΒΑ βρίσκεται σε συγκεντρώσεις της τάξης του 0.5-1% στο τελικό προϊόν.

(3) Αφυδάτωση μεθανόλης, από την οποία προκύπτει διμεθυλαιθέρας (DME)

$$2CH_3OH_{---}>CH_3OCH_3+H_2O$$
 (1.4)

Η αντίδραση αυτή, δεν μπορεί να αποφευχθεί. Παρόλα αυτά, σύμφωνα με την σχετική βιβλιογραφία [12,18], η επιλογή κατάλληλου καταλύτη και συνθηκών (δηλαδή ήπιες θερμοκρασίες και μικρός χρόνος παραμονής), ο σχηματισμός τόσο του DME όσο και του DIB βρίσκονται μακριά από την ισορροπία οπότε και αποτελούν μόνο μερικές εκατοντάδες έως μερικές χιλιάδες ppm στα προϊόντα της αντίδρασης.

#### (4) Σύνθεση δευτεροταγούς-βουτυλ-μεθυλ-αιθέρα, (SBME)

Όταν στην τροφοδοσία το βουταδιένο βρίσκεται σε υψηλά ποσοστά, μπορεί να αντιδράσει με την μεθανόλη και να σχηματίσει βουτενυλαιθέρες όπως το 3-μεθοξυβουτενιο-1 και 1-μεθοξυβουτένιο-2. Η ποσότητα όμως αυτή, επίσης μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα δεδομένου ότι είναι μικρότερη από 100 ppm στις θερμοκρασίες διεξαγωγής της αντίδρασης. [12]

Τα παραπροϊόντα αυτά λοιπόν, μπορούν να προκύψουν όταν οι θερμοκρασίες είναι υψηλές και ο λόγος μεθανόλη/ισοβουτυλένιο αποκλίνει πολύ από τον στοιχειομετρικό, κάτι που δεν συμβαίνει στην παρούσα μονάδα.[3] Επομένως, στη συγκεκριμένη μελέτη, θεωρήθηκε ότι οι συνθήκες είναι τέτοιες ώστε οι παράπλευρες αντιδράσεις να θεωρηθούν αμελητέες χωρίς ιδιαίτερο σφάλμα.

# 1.3 Περιγραφή Διεργασίας

Η μονάδα παραγωγής MTBE του Διυλιστηρίου Ασπροπύργου των Ελληνικών Πετρελαίων, αποτελείται ουσιαστικά από δύο τμήματα, το τμήμα αντίδρασης και το τμήμα διαχωρισμού. Το τμήμα αντίδρασης, αποτελείται από δύο αντιδραστήρες εμβολικής ροής στους οποίους διεξάγεται η αντίδραση παραγωγής MTBE που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο 1.2.1, η οποία συνοδεύεται από τις παράπλευρες αντιδράσεις και τον καταλύτη που περιγράφηκαν στα υποκεφάλαια 1.2.3 και 1.2.2 αντίστοιχα.

Στο τμήμα διαχωρισμού, το οποίο αποτελείται από δύο αποστακτικές στήλες και μια στήλη εκχύλισης, λαμβάνονται ως τελικά προϊόντα το MTBE και ένα ρεύμα ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων. Πέραν από τα τελικά προϊόντα, από το τμήμα διαχωρισμού προκύπτει επίσης ένα ρεύμα μεθανόλης και ένα ρεύμα νερού τα οποία ανακυκλώνονται ως τροφοδοσία στα κατάλληλα τμήματα της μονάδας. Το απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας, παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1.

Πιο κάτω, περιγράφεται συνοπτικά η επεξεργασία των αντιδρώντων, (η οποία δεν μοντελοποιείται στην παρούσα εργασία) καθώς και το τμήμα αντίδρασης και διαχωρισμού της μονάδας.



Σχήμα 1.1. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας παραγωγής ΜΤΒΕ.

#### Επεξεργασία αντιδρώντων

Η μεθανόλη, πριν την είσοδό της στην μονάδα υφίσταται επεξεργασία για απομάκρυνση τυχόν ποσοτήτων αμμωνίας (NH<sub>3</sub>), διαλυμένου χλωριούχου νατρίου (NaCl) ή οξυγόνου που περιέχονται σε αυτή και πιθανόν να απενεργοποιήσουν τον καταλύτη. Πρώτα, απομακρύνεται η αμμωνία (NH<sub>3</sub>) και το διαλυμένο χλωριούχο νάτριο (NaCl), σε δύο δοχεία καθαρισμού τα οποία περιέχουν ρητίνη. Στη συνέχεια, το οξυγόνο συλλέγεται από ρεύμα αζώτου σε πύργο απορρόφησης με πληρωτικό υλικό. Το ρεύμα μεθανόλης από τον πυθμένα του πύργου απορρόφησης αναμειγνύεται με το ρεύμα μεθανόλης που επιστρέφει από την δεύτερη αποστακτική στήλη (N4403) όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1 καθώς και με ρεύμα βουτενίων το οποίο αποτελεί προϊόν μονάδας καταλυτικής

πυρόλυσης (FCC). Το αναμεμειγμένο μίγμα, υφίσταται προθέρμανση και οδηγείται στο τμήμα αντίδρασης της μονάδας.[7]

## Τμήμα αντίδρασης

Το τμήμα αντίδρασης αποτελείται από δύο αντιδραστήρες εμβολικής ροής εκ των οποίων ο πρώτος είναι ισοθερμοκρασιακός και ο δεύτερος αδιαβατικός.

Ο πρώτος αντιδραστήρας (Κ4401), αποτελεί έναν εναλλάκτη θερμότητας με αυλούς μέσα στους οποίους περιέχεται ο καταλύτης. Στο χώρο της άνω κεφαλής του αντιδραστήρα, προστίθεται επιπρόσθετη ποσότητα καταλύτη κυρίως για να συγκρατεί με το βάρος της τον υπόλοιπο καταλύτη μέσα στους αυλούς και να συμπληρώνει την ποσότητά του λόγω της συρρίκνωσης που υφίσταται κατά την διαβροχή με την τροφοδοσία.[11]

Προκειμένου να ελαττωθεί η πτώση πίεσης στον πρώτο αντιδραστήρα K4401, το επεξεργασμένο ρεύμα ρέει από κάτω προς τα πάνω μέσα στην καταλυτική κλίνη. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε σταθερή θερμοκρασία (56°C) και η θερμότητα της αντίδρασης απομακρύνεται με την ανακυκλοφορία νερού σε κλειστό κύκλωμα διαμέσου του κελύφους. Ο χώρος της άνω κεφαλής του αντιδραστήρα, βρίσκεται εκτός του μανδύα ψύξης. Στον αντιδραστήρα αυτόν, επιτυγχάνεται μετατροπή ισοβουτυλενίου της τάξης του 87%.

Το ρεύμα εξόδου του πρώτου αντιδραστήρα Κ4401, οδηγείται σε εναλλάκτη θερμότητας όπου ψύχεται με κρύο νερό, ούτως ώστε η θερμοκρασία του να μειωθεί μέχρι την θερμοκρασία εισόδου (49°C) στον δεύτερο αντιδραστήρα Κ4402, ο οποίος λειτουργεί αδιαβατικά και η θερμοκρασία εξόδου του ρεύματος είναι περίπου 52°C. Με αυτό τον τρόπο, αλλάζοντας την θερμοκρασία, αλλάζει και η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης και συνεπώς αυξάνεται και η μετατροπή του ισοβουτυλενίου σε MTBE κατά περίπου 5%. Επομένως, στο τμήμα αντίδρασης επιτυγχάνεται μια συνολική μετατροπή ως προς ισοβουτυλένιο της τάξης του 92%.

#### Τμήμα διαχωρισμού

Η έξοδος από τον δεύτερο αντιδραστήρα, προθερμαίνεται και οδηγείται στον 17° δίσκο (με αρίθμηση από τον πυθμένα) από τους 50 δίσκους της στήλης κλασμάτωσης MTBE (N4401) ως διφασικό ρεύμα. Στη στήλη αυτή, N4401, επιτυγχάνεται διαχωρισμός του MTBE από τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες καθώς και από τη μεθανόλη. Επομένως, το παραχθέν MTBE, οι μεγάλου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες και τυχόν παραπροϊόντα που προέκυψαν από την αντίδραση, οδηγούνται στον πυθμένα της στήλης, ενώ οι ελαφριού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες και τυχόν παραπροϊόντα που προέκυψαν από την αντίδραση, οδηγούνται στον πυθμένα της στήλης, ενώ οι ελαφριού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, που σχηματίζουν αζεότροπο με τη μεθανόλη, οδηγούνται στην κορυφή της στήλης. Η στήλη λειτουργεί σε εύρος θερμοκρασιών 53-122 °C και πίεση περίπου 5.5 kg/cm<sup>2</sup> g. Η πίεση αυτή, επιτρέπει την αποστολή του ρεύματος πυθμένα, καθαρότητας 90% σε MTBE, για αποθήκευση χωρίς άντληση. Πριν την αποθήκευσή του, το ρεύμα πυθμένα ψύχεται έως ότου γίνει υπόψυκτο υγρό.

Το ρεύμα κορυφής της πρώτης αποστακτικής στήλης (N4401), οδηγείται στην στήλη εκχύλισης (N4402) από όπου λαμβάνεται το ρεύμα των ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων ως τελικό προϊόν. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με επαφή του ρεύματος εξόδου της πρώτης αποστακτικής στήλης το οποίο εισέρχεται στον πυθμένα της στήλης εκχύλισης, με διαλύτη νερό το οποίο εισέρχεται στην κορυφή της στήλης κατ' αντιρροή. Λόγω της μεγαλύτερης αναμειξιμότητας του νερού με την μεθανόλη σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες, λαμβάνεται μίγμα μεθανόλης και νερού στον πυθμένα της στην κορυφή εξέρχεται το ρεύμα των ραφιναρισμένων υδρογονάνθρακεν υδρογονάνθρακεν μο μεθανόλης και νερού στον πυθμένα της στήλης εκχύλισης, ενώ στην κορυφή εξέρχεται το ρεύμα των ραφιναρισμένων υδρογονάνθρακων που στέλνεται προς αποθήκευση ως τελικό προϊόν.

Η στήλη εκχύλισης (N4402), αποτελείται από 45 δίσκους και λειτουργεί σε χαμηλή θερμοκρασία (29°C) και υψηλή πίεση (12 kg/cm<sup>2</sup> g). Οι συνθήκες λειτουργίας της στήλης εκχύλισης έχουν επιλεγεί ούτως ώστε να εξασφαλίζεται η μη ύπαρξη ατμώδους φάσης κατά μήκος της. Επομένως, πριν την είσοδο των ρευμάτων στην στήλη εκχύλισης, μέσω αντλιών αυξάνεται η πίεσή τους μέχρι τα 13 kg/cm<sup>2</sup>g. Επιπλέον, προκειμένου να μειωθεί η διαλυτότητα του νερού στη στήλη, εκτός από την αύξηση της πίεσης των ρευμάτων τροφοδοσίας, γίνεται μείωση της θερμοκρασίας τους μέσω εναλλακτών θερμότητας ούτως ώστε να εισέλθουν στην στήλη εκχύλισης σε υπόψυκτη μορφή.

Το μίγμα μεθανόλης-νερού που εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης εκχύλισης, οδηγείται σε ένα τριγωνικό διάφραγμα για την απομάκρυνση των αερίων βουτενίων που έχουν διαλυθεί στο ρεύμα στις λειτουργικές συνθήκες της στήλης. Ακολούθως, το ρεύμα εισέρχεται σε δοχείο και μέσω αντλίας φθάνει στη δεύτερη αποστακτική στήλη (N4403) όπου και εισέρχεται στον 17° δίσκο (με αρίθμηση από τον πυθμένα) αφότου πρώτα προθερμανθεί. Η στήλη αυτή, N4403, η οποία αποτελείται από 40 δίσκους λειτουργεί σε πίεση 0.8 kg/cm<sup>2</sup> g, σε εύρος θερμοκρασιών 77-122 °C και επιτυγχάνει διαχωρισμό της μεθανόλης και του νερού σε επίπεδο ppm. Το νερό εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης και επανακυκλοφορεί ως διαλύτης στη στήλη εκχύλισης (N4402), ενώ η μεθανόλη εξέρχεται από την κορυφή και επιστρέφει ως τροφοδοσία στην είσοδο του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα K4401. Είναι σημαντικό, η ποσότητα της μεθανόλης που περιέχεται στο ρεύμα πυθμένα να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, δεδομένου ότι μεγάλη ποσότητα αυτής μέσα στη στήλη εκχύλισης θα οδηγήσει τελικά σε αυξημένη ποσότητα μεθανόλης και στο ρεύμα των ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων. Το ίδιο ισχύει και για την ποσότητα του νερού στο ρεύμα της μεθανόλης, εφόσον αυξημένες ποσότητες νερού μέσα στους αντιδραστήρες θα οδηγήσουν σε ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις.

Οι εναλλάκτες της μονάδας, λειτουργούν με ψυκτικό μέσο νερό, ενώ η προθέρμανση της τροφοδοσίας των αντιδραστήρων καθώς και οι αναβραστήρες των δύο αποστακτικών στηλών λειτουργούν με ατμό χαμηλής πίεσης. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι η προθέρμανση της τροφοδοσίας της πρώτης αποστακτικής στήλης (N4401), γίνεται με την θερμότητα που προκύπτει από την συμπύκνωση του ρεύματος κορυφής της δεύτερης αποστακτικής στήλης (N4403), και τη θερμότητα που προκύπτει από την ψύξη του ΜΤΒΕ προϊόντος. Επιπλέον, η ποσότητα θερμότητας που προκύπτει από την ψύξη του ρεύματος πυθμένα της δεύτερης αποστακτικής στήλης (N4403), χρησιμοποιείται για προθέρμανση της τροφοδοσίας της.

# 1.4 Εναλλακτικές διεργασίες

Πέραν από την μονάδα παραγωγής MTBE που υπάρχει στο διυλιστήριο ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου και περιγράφτηκε αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 1.3, ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια παρουσιάζουν και άλλες εναλλακτικές διεργασίες παραγωγής MTBE. Συγκεκριμένα, στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται δύο από αυτές, η απόσταξη με παράλληλη αντίδραση (Reactive Distillation) και η απόσταξη με παράλληλη εξάτμιση μέσω μεμβρανών (Pervaporation/distillation process).

## 1.4.1 Απόσταξη με παράλληλη αντίδραση (Reactive Distillation)

Αποτελεί μια νέα εναλλακτική μέθοδο της προαναφερθείσας διεργασίας παραγωγής MTBE κατά την οποία το τμήμα αντίδρασης και η στήλη κλασμάτωσης MTBE αντικαθίστανται από μια αποστακτική στήλη με καταλύτη, στην οποία πραγματοποιείται και η χημική αντίδραση παραγωγής MTBE καθώς και η απόσταξη για διαχωρισμό του. Στη συνέχεια, ακολουθεί η στήλη εκχύλισης και η αποστακτική στήλη διαχωρισμού μεθανόλης/νερού όπως και στην προηγούμενη διεργασία.

Η στήλη απόσταξης με παράλληλη χημική αντίδραση, αποτελείται από το τμήμα εμπλουτισμού, το τμήμα απογύμνωσης και ενδιάμεσα το τμήμα αντίδρασης στο οποίο περιέχεται ο καταλύτης. Επίσης, περιλαμβάνει ένα μερικό αναβραστήρα και ένα ολικό συμπυκνωτήρα. Στο Σχήμα 1.2, παρουσιάζεται μια τυπική στήλη απόσταξης με παράλληλη χημική αντίδραση.



Σχήμα 1.2. Στήλη απόσταξης με παράλληλη χημική αντίδραση.[21]

Κατά την απόσταξη, γίνεται διαχωρισμός των προϊόντων από τα αντιδρώντα που δεν έχουν αντιδράσει, γεγονός που δε συμβαίνει στην προηγούμενη διεργασία. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου, είναι ότι με την απομάκρυνση των προϊόντων από τα αντιδρώντα που δεν έχουν αντιδράσει, βάσει της αρχής του Le Chatelier, επιτυγχάνονται μεγαλύτερες μετατροπές, εφόσον η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα προϊόντα. Επιπλέον, με απομάκρυνση των προϊόντων, μειώνονται τυχόν παράπλευρες αντιδράσεις, επομένως η καθαρότητα του προϊόντος αυξάνεται.

Ακόμα, η μέθοδος της απόσταξης με παράλληλη αντίδραση, επιτυγχάνει σημαντική μείωση του πάγιου κόστους της μονάδας, δεδομένου ότι δύο ξεχωριστές διεργασίες (αντίδραση και απόσταξη) πραγματοποιούνται στην ίδια στήλη. Επιπρόσθετα, στις περιπτώσεις όπου μια αντίδραση διεξάγεται σε στοιχειομετρική περίσσεια του ενός αντιδρώντος μειώνονται τα κόστη λόγω της

ανακύκλωσης η οποία απαιτείται στην προηγούμενη διεργασία, εφόσον μειώνονται οι ανάγκες σε αντλίες, αγωγούς και άλλα όργανα. Πέραν από το πάγιο κόστος, σημαντική μείωση επιτυγχάνεται και στο λειτουργικό κόστος, ιδιαίτερα στην περίπτωση των εξώθερμων αντιδράσεων, εφόσον η θερμότητα που εκλύεται από αυτές χρησιμοποιείται για τη δημιουργία των ατμών μέσα στην στήλη. Επομένως, το ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα μειώνεται. Αξίζει όμως να σημειωθεί, ότι στις περιπτώσεις ενδόθερμων αντιδράσεων, η απόσταξη με παράλληλη αντίδραση δεν ενδείκνυται γιατί οδηγεί στη συμπύκνωση των ατμών μέσα στην στήλη.[2] Δεδομένου ότι στην περίπτωση της παραγωγής MTBE, η αντίδραση είναι εξώθερμη και διεξάγεται σε στοιχειομετρική περίσσεια μεθανόλης, η μέθοδος αυτή αποτελεί μια πολύ ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση.

Πέραν των περιπτώσεων που η στήλη απόσταξης με παράλληλη αντίδραση αντικαθιστά τους αντιδραστήρες και την αποστακτική στήλη, στη βιβλιογραφία [2,21] αναφέρονται περιπτώσεις στις οποίες ο ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας παραμένει, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί η στήλη απόσταξης με παράλληλη χημική αντίδραση. Στο Σχήμα 1.3, παρουσιάζεται αυτή η περίπτωση.



Σχήμα 1.3. Διεργασία παραγωγής MTBE στην οποία μια αποστακτική στήλη με παράλληλη χημική αντίδραση ακολουθεί τον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα.

# 1.4.2 Huls Process και απόσταξη με παράλληλη εξάτμιση μέσω μεμβρανών (Pervaporation/distillation process)

Η διεργασία αυτή, προτάθηκε από τον Huls AG το 1980 με μέγιστη ετήσια παραγωγικότητα 130 000 tn MTBE.[23] Χωρίζεται σε τρία τμήματα, το τμήμα των αντιδραστήρων, το τμήμα καθαρισμού του MTBE και το τμήμα παραγωγής καθαρών βουτενίων.

Η έξοδος του τμήματος των αντιδραστήρων, οδηγείται στο τμήμα καθαρισμού του MTBE, το οποίο αποτελείται από δύο αποστακτικές στήλες. Η πρώτη αποστακτική στήλη, λειτουργεί σε πίεση 6 bar

όπου στην κορυφή λαμβάνεται αζεότροπο βουτενίων και μεθανόλης και στον πυθμένα 97% MTBE και 3% μεθανόλη. Το προϊόν κορυφής της στήλης, οδηγείται στο τρίτο τμήμα για παραγωγή καθαρών βουτενίων, ενώ το προϊόν πυθμένα οδηγείται σε δεύτερη αποστακτική στήλη η οποία λειτουργεί στα 12 bar προκειμένου να επιτευχθεί καθαρότητα MTBE της τάξης του 99%. Το αζεότροπο μεθανόλης/MTBE στην κορυφή της στήλης αυτής, επανακυκλοφορεί στο τμήμα αντίδρασης, δεδομένου ότι ο διαχωρισμός του δεν συμφέρει οικονομικά, εφόσον η ποσότητά του είναι ελάχιστη (4% επί της ποσότητας που υπάρχει στον αντιδραστήρα).

Στη σχετική βιβλιογραφία [23], αναφέρεται ότι στην πρώτη αποστακτική στήλη, το 60% της μεθανόλης δημιουργεί αζεότροπο και απομακρύνεται στο ρεύμα κορυφής. Προκειμένου να αυξηθούν τα ποσοστά της μεθανόλης στο ρεύμα κορυφής, θα απαιτείται υψηλότερη πίεση λειτουργίας της στήλης, το οποίο συνεπάγεται αυξημένα λειτουργικά κόστη, χαμηλότερες σχετικές πτητικότητες άρα περισσότερους δίσκους και μεγαλύτερη διάμετρο στήλης. Επομένως, προτείνεται η απομάκρυνση του 40% της μεθανόλης από την πρώτη στήλη με εξάτμιση της μέσω μεμβρανών (pervaporation). Μια τέτοια μεθοδος, είναι προτιμότερη δεδομένου ότι οδηγεί σε καθαρότερο ΜΤΒΕ πυθμένα χωρίς να γίνει οποιαδήποτε αλλαγή στην στήλη. Επιπλέον, η δεύτερη αποστακτική στήλη δεν απαιτείται πλέον στην διεργασία.

Αξίζει να σημειωθεί, όμως, ότι στη γενικότερη περίπτωση η αυτόνομη λειτουργία των συστημάτων μεμβρανών δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα, παρά μόνο εάν αυτά ολοκληρωθούν με μια αποστακτική στήλη ή έναν αντιδραστήρα. Τότε, προσφέρουν οικονομικότερα αποτελέσματα και απλούστερη δομή έναντι του συνδυασμού δύο αποστακτικών στηλών μαζί ή στηλών εκχυλιστικής ή αζεοτροπικής απόσταξης.[23] Επιπλέον, η ολοκλήρωση της διεργασίας με συστήματα μεμβρανών δίνει λύση σε περιπτώσεις όπου ο διαχωρισμός είναι τεχνικά δύσκολος, όπως παραδείγματος χάριν κατά το σχηματισμό αζεοτρόπου.[24] Σε αυτή την περίπτωση, η εξάτμιση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε στην είσοδο της πρώτης αποστακτικής στήλης (μετά τον αντιδραστήρα), είτε παράλληλα στο τμήμα εμπλουτισμού της στήλης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.



# Σχήμα 1.4. Εναλλακτικές διατάξεις εξάτμισης στην είσοδο (α) και παράλληλα στο τμήμα εμπλουτισμού της στήλης κλασμάτωσης MTBE (β) για μείωση της ποσότητας της μεθανόλης.[22]

Μια επιπλέον εναλλακτική μεθοδολογία, είναι ο διαχωρισμός της μεθανόλης από τους ατμούς του τμήματος απογύμνωσης της στήλης (Vapor Permeation). Στη σχετική βιβλιογραφία [23], αναφέρεται ότι και οι τρεις εναλλακτικές μεθοδολογίες είναι οικονομικότερες, κυρίως λόγω του μειωμένου λειτουργικού κόστους σε σχέση με την διεργασία Huls.

# 1.5 Βιβλιογραφία

[1] Λόης Ε., Φ., Δ., *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2014:p. 58-94.

[2] Al-Harthi, Fahad S. *Modeling and simulation of a reactive distillation unit for production of MTBE*. 2008. PhD Thesis. KING SAUD UNIVERSITY:p. 1-14, 17-26.

[3] Parra, D., et al., *Kinetic study of mtbe liquid-phase synthesis using C4 olefinic cut.* Chemical Engineering Science, 1994. 49(24, Part A):p. 4563-4578.

[4] Θανάσης Βαλαβανίδης Κ. Ε., Η χημική ένωση του μήνα, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2010.

[5] Kun-Chang Huang H., E., et al., *Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl-tert-butylether (MTBE).* CHEMOSPHERE, 2002. 49:p. 413-420.

[6] R. J. N., Integrated process for the production of methyl tert butyl either (mtbe), Hague, 1994.

[7] Ελληνικό εγχειρίδιο λειτουργίας μονάδας ΜΤΒΕ διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου:p. 13-15,33 41.

[8] Caetano, N.S., J.M. Loureiro, and A.E. Rodrigues, *MTBE synthesis catalysed by acid ion exchange resins: Kinetic studies and modeling of multiphase batch reactors*. Chemical Engineering Science, 1994. 49(24):p. 4589-4604.

[9] Eldarsi P., D., et al., *Methyl\_Tert\_Butyl\_Ether Catalytic Distillation Column Part I: Multible Steady States*. iChemE, 1998. 76:p. 511.

[10] Rehfinger, A. and U. Hoffmann, *Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin—I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities.* Chemical Engineering Science, 1990.45(6):p. 1605-1617.

[11] Κυλιντηρέα Α., Προσομοίωση λειτουργίας για την αύξηση παραγωγικότητας μονάδας παραγωγής MTBE, Διπλωματική εργασία, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2010:p. 23,31.

[12] Francesco Ancillotti V.F., *Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis*, Fuel Processing Technology 1998:p. 172-177.

[13] http://www.purolite.com/product/ct275, [accessed 10/06/2017].

[14] http://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Amberlyst-35-wet-L.pdf, [accessed 10/06/2017].

[15] Marco Di Girolamo L. T., *MTBE and alkylate co-production:fundamentals and operating experience*, Catalysis Today, 1999:p. 308.

[16] Jamshidi B.,N., *Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether (DME)*, Chemical Engineering and Process Technology, 2013:p.1.

[17] Jie Bao N., et al., Simulation of industrial catalytic-distillation process for production of methyl tert-butyl ether by developing user's model on Aspen plus platform, Chemical Engineering Journal, 2002:p. 255.

[18] Meritxell Vila H., et al., *The role of by-products formation in methyl tert-butyl ether synthesis catalysed by a macroporous acidic resin*, Applied Catalysis A: General 117, 1994:p. 99-108.

[19] Μυλωνά Π., Αριστοποίηση μονάδας διαχωρισμού ΜΤΒΕ διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus, Διπλωματική εργασία, 2016:p.23.

[20] Kai Sundmache H., et al., *Multible reactions in catalytic distillation processes for the production of the fuel oxygenates MTBE and TAME.Analysis by rigorous model and experimental validation*, Chemical Engineering Science, 1999.54:p. 2840.

[21] Higler A.P., et al., *The influence of mass transfer and mixing on the performance of a tray column for reactive distillation*, Chemical Engineering Science, 1999.54:p. 2874.

[22] Hommerich Uwe R.,R., *Design and optimization of combined pervaporation/distillation processes for the production of MTBE*, Journal of Membrane Science, 1998.146:p. 53-64.

[23] Fontalvo J., et al., *Comparing Pervaporation and Vapor Permeation Hybrid Distillation Processes*, Ind.Eng.Chem.Res, 2005.44:p. 5259.

[24] Verhoef B., et al., *Simulation of a hybrid pervaporation-distillation process*, Computers and Chemical Engineering, 2008. 32:p. 1135-1137.

# 2 ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΕΚΦΡΑΣΕΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΤΒΕ

Κρίσιμο στάδιο προσομοίωσης μιας διεργασίας, αποτελεί η περιγραφή της κινητικής των αντιδράσεων που διεξάγονται σε αυτήν. Όσο πιο ακριβής είναι η περιγραφή των κινητικών αυτών, τόσο πιο αξιόπιστα θα είναι και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Στη παρούσα διεργασία, κύρια αντίδραση, όπως προαναφέρθηκε, είναι η καταλυτική αντίδραση παραγωγής MTBE μέσω μεθανόλης και ισοβουτυλενίου, καθώς παράπλευρες αντιδράσεις που την συνοδεύουν, μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες χωρίς σημαντικά σφάλματα. Στη γενικότερη περίπτωση, η ταχύτητα μιας καταλυτικής αντίδρασης, επηρεάζεται από τη σύσταση, τη θερμοκρασία διεξαγωγής της καθώς και τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Πιο κάτω, παρουσιάζεται η γενική μορφή της κινητικής έκφρασης μιας καταλυτικής αντίδρασης.[1]

$$Pυθμός αντίδρασης = \frac{(κινητικός όρος)(δρώσα δύναμη ή απόσταση από την ισορροπία)}{(όρος αντίστασης)}$$
(2.1)

Ο κινητικός όρος, εκφράζει την εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από την θερμοκρασία. Η δρώσα δύναμη, που εκφράζει την απόσταση από την ισορροπία, καθώς και ο όρος της αντίστασης, αποτελούν εκφράσεις των συγκεντρώσεων των συστατικών που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση καθώς και των σταθερών ισορροπίας.[1] Στις περιπτώσεις μιγμάτων που περιέχουν πολικά συστατικά, λόγω της μη ιδανικής συμπεριφοράς τους, λαμβάνονται υπόψη οι ενεργότητες των συστατικών έναντι των συγκεντρώσεων. Η γενική μορφή της κινητικής έκφρασης (2.1), καθώς και η τιμή των σταθερών ισορροπίας, διαμορφώνονται ανάλογα με τον μηχανισμό ή τους μηχανισμούς που ακολουθεί η αντίδραση.

Πιο κάτω, παρουσιάζονται συνοπτικά οι μηχανισμοί καταλυτικών αντιδράσεων που προτείνονται στη βιβλιογραφία [2,3,4] για την περιγραφή της αντίδρασης παραγωγής MTBE.

#### 1) Μηχανισμός διπλής δραστικής θέσης, LHHW (Langmuir-Hinshelwood- Hougen-Watson) [6]

Ο μηχανισμός LHHW, λαμβάνει υπόψη φαινόμενα ρόφησης και εκρόφησης καθώς και την επιφανειακή αντίδραση στον καταλύτη. Συγκεκριμένα, για την αντίδραση παραγωγής MTBE, ο μηχανισμός αυτός υποθέτει ότι το ισοβουτυλένιο και η μεθανόλη από την υγρή φάση, προσροφόνται σε δύο ενεργά κέντρα του καταλύτη, αντιδρούν και παράγουν MTBE το οποίο εκροφάται πίσω στην υγρή φάση όπως φαίνεται πιο κάτω.[3]

$$MeOH + \sigma \leftrightarrow MeOH \cdot \sigma$$
 (2.2)

 $\mathsf{IB} + \sigma \leftrightarrow \mathsf{IB} \cdot \sigma \tag{2.3}$ 

$$MeOH \cdot \sigma + IB \cdot \sigma + (n-2) \cdot \sigma \leftrightarrow MTBE \cdot \sigma + (n-1) \cdot \sigma$$
(2.4)

$$\mathsf{MTBE} \cdot \sigma \leftrightarrow \mathsf{MTBE} + \sigma \tag{2.5}$$

Όπου MeOH, η μεθανόλη, IB το ισοβουτυλένιο, MTBE ο μεθυλοτριτοταγης βουτυλαιθέρας και σ το ενεργό κέντρο καταλύτη.

Παρόλα αυτά, ο μηχανισμός αυτός δεν λαμβάνει υπόψη φαινόμενα μεταφοράς μάζας και διάχυσης διαμέσω του καταλύτη, καθώς υποθέτει ότι διεξάγονται πολύ γρήγορα σε σχέση με τα στάδια της ρόφησης, εκρόφησης και αντίδρασης.

#### 2) Μηχανισμός απλής δραστικής θέσης ER (Eley-Rideal) [6]

Ο μηχανισμός αυτός, λαμβάνει υπόψη τα ίδια φαινόμενα με τον μηχανισμό LHHW, με τη διαφορά ότι υποθέτει προσρόφηση μόνο του ενός αντιδρώντος στον καταλύτη και παραμονή του άλλου αντιδρώντος στην υγρή φάση (στη περίπτωσή μας της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου, αντίστοιχα) όπως φαίνεται πιο κάτω.[3]

$$MeOH + \sigma \leftrightarrow MeOH \cdot \sigma$$
(2.6)

$$MeOH \cdot \sigma + IB + (n-1) \cdot \sigma \leftrightarrow MTBE \cdot \sigma + (n-1) \cdot \sigma$$
(2.7)

$$\mathsf{MTBE} \cdot \sigma \leftrightarrow \mathsf{MTBE} + \sigma \tag{2.8}$$

Όπου MeOH, η μεθανόλη, IB, το ισοβουτυλένιο, MTBE, ο μεθυλοτριτοταγης βουτυλαιθέρας και σ, το ενεργό κέντρο καταλύτη.

#### 3) Μηχανισμός POWERLAW [6]

Ο μηχανισμός αυτός, περιγράφει με πολύ απλουστευμένο τρόπο αντιδράσεις με στερεούς καταλύτες, δεδομένου ότι αγνοεί παράγοντες που σχετίζονται με τη ρόφηση, την εκρόφηση και την αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη. Έτσι, το μοντέλο αυτό αποτυγχάνει πολλές φορές να περιγράψει επακριβώς μια καταλυτική αντίδραση.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκαν τρείς διαφορετικές κινητικές εκφράσεις για την αντίδραση παραγωγής MTBE όπως αυτές έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία [2,3,4]. Οι δύο από αυτές, Hoffman et al.[2] και Parra et al.[3], εκφράζουν το ρυθμό της αντίδρασης με βάση τις ενεργότητες των συστατικών, ενώ η κινητική Caetano et al.[4], με βάση τις συγκεντρώσεις. Επιπλέον, οι κινητικές Parra et al.[3] και Caetano et al.[4] ακολουθούν τον μηχανισμό Eley-Rideal ενώ η κινητική Hoffman et al.[2] τον μηχανισμό LHHW.

Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζεται η κινητική έκφραση στην οποία κατέληξε η κάθε μελέτη και στο τέλος συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα αυτών.

## 2.1 Κινητική Hoffman et al.[2]

Το κινητικό μοντέλο που προτείνεται από τους Hoffmann et al.[2], βασίζεται στον μηχανισμό LHHW, με την αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη να αποτελεί το ελέγχον στάδιο. Η κινητική έκφραση αποτελεί συνάρτηση της θερμοκρασίας και των ενεργοτήτων των συστατικών της αντίδρασης και δίνεται μέσω της σχέσης (2.2).

$$r = \vec{k} \left( \frac{\alpha_{IB}}{\alpha_{Me}} - \frac{1}{K_{eq}} \frac{\alpha_{MT}}{\alpha_{Me}^2} \right)$$
(2.2)

Όπου r ο ρυθμός της αντίδρασης ( $\frac{kmol}{kgs}$ ),  $\vec{k}$  η σταθερά ρυθμού αντίδρασης ( $\frac{kmol}{kgs}$ ),  $K_{eq}$  η σταθερά ισορροπίας αντίδρασης,  $\alpha_i$  η ενεργότητα του συστατικού i.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης (K<sub>eq</sub>) κατά τους Hoffman et al.[2] δίνεται από την έκφραση (2.3).

$$ln[\frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_o)}] = C_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) + C_2 ln(\frac{T}{T_o}) + C_3(T - T_o) + C_4 (T^2 - T_o^2) + C_5 (T^3 - T_o^3) + C_6 (T^4 - T_o^4) (2.3)$$

Όπου  $T_o$ =298.15 K,  $C_1$  =-1.49277·10<sup>3</sup> K,  $C_2$  =-7.74002·10 K,  $C_3$ =-5.07563·10<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>,  $C_4$ =-9.12739·10<sup>-4</sup> K<sup>-2</sup>,  $C_5$ =1.10649·10<sup>-6</sup> K<sup>-3</sup>,  $C_6$  =-6.27996·10<sup>-10</sup> K<sup>-4</sup>

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ρυθμού (k) εκφράζεται ως εξής:

$$\vec{k} = k(T_o) exp[-\frac{E}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o})]$$
(2.4)

Όπου E η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, R η σταθερά αερίων, T η θερμοκρασία και  $k(T_o)$  η προεκθετική σταθερά ρυθμού σε θερμοκρασία  $T_o$ .

Με αντικατάσταση των σχέσεων (2.3) και (2.4) στη σχέση (2.2), προκύπτει τελικά ένα κινητικό μοντέλο τριών παραμέτρων οι τιμές των οποίων δίνονται στον Πίνακα 2.1.

K(90°C) (mmol/seq)	243.8
E (kJ/mol)	92.4
<i>K<sub>eq</sub></i> (25°C)	300.5

Πίνακας 2.1. Παραμέτροι κινητικής έκφρασης Hoffman et al. [2].

## 2.2 Κινητική Parra et al.[3]

Οι Parra et al.[3], δημοσίευσαν το 1994 μια κινητική έκφραση της αντίδρασης παραγωγής MTBE, η οποία ακολουθεί το μηχανισμό Eley-Rideal, με την αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη να αποτελεί το ελέγχον στάδιο. Όπως και η κινητική Hoffmann et al.[2], έτσι και η κινητική Parra et al.[3], αποτελεί συνάρτηση της θερμοκρασίας και των ενεργοτήτων των συστατικών που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση και δίνεται από την σχέση (2.5).

$$r = \frac{a_{IB}a_{Me} - \frac{a_{MT}}{K_{eq}}}{(K_1 a_{Me} + K_2 a_{MT})^2}$$
(2.5)

Όπου  $\alpha_i$  η ενεργότητα του συστατικού i,  $K_1$ ,  $K_2$  οι σταθερές ισορροπίας ρόφησης  $(\frac{gh}{mol})$ ,<sup>0.5</sup>  $K_{eq}$  η σταθερά ισορροπίας αντίδρασης (αδιάστατη).

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης, εκφράστηκε μέσω της σχέσης (2.6).

$$\mathcal{K}_{eq} = C_1 exp[\frac{C_2}{T}] \tag{2.6}$$

Όπου **C**<sub>1</sub>=1.65·10<sup>-4</sup>, **C**<sub>2</sub> = **4224**.34 K

Οι σταθερές ισορροπίας ρόφησης, δίνονται από τις σχέσεις (2.7) και (2.8).

$$K_1 = A_1 \exp(\frac{-B_1}{RT}) \tag{2.7}$$

$$K_2 = A_2 \exp(\frac{-B_2}{RT}) \tag{2.8}$$

Όπου  $A_1$ ,  $A_2$  οι φαινόμενοι παράγοντες συχνότητας  $(\frac{gh}{mol})$ ,<sup>0.5</sup>  $B_1$ ,  $B_2$  οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης  $(\frac{kJ}{mol})$ .

Οι τιμές των παραμέτρων της κινητικής Parra et al.[3], παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

$A_1 \; (rac{{ m gh}}{{ m mol}})^{0.5}$	4.78· 10 <sup>−7</sup>
$A_2(\frac{\mathrm{gh}}{\mathrm{mol}})^{0.5}$	1.21·10 <sup>-9</sup>
$B_1(\frac{kJ}{mol})$	-42.5
$B_2(\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}})$	-55.5

Πίνακας 2.2. Παράμετροι της κινητικής Parra et al. [3].

## 2.3 Κινητική Caetano et al.[4]

Οι Caetano et al.[4], δημοσίευσαν το 1994, μια κινητική της αντίδρασης παραγωγής MTBE βασισμένη σε συγκεντρώσεις η οποία ακολουθεί τον μηχανισμό Rideal-Eley με την αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη να αποτελεί το ελέγχον στάδιο του ρυθμού. Το τελικό μοντέλο, δίνεται μέσω της σχέσης (2.9).

$$r = \vec{k} \frac{C_{IB}C_{Me} - \frac{C_{MTBE}}{Keq}}{C_{Me} + DC_{MTBE}}$$
(2.9)

Όπου r ο ρυθμός αντίδρασης  $(\frac{kg_{avt} kmol}{kg_{\kappaa\tau}m^3s})$ ,  $\vec{k}$  η σταθερά ρυθμού αντίδρασης  $(\frac{kg_{avt}}{kg_{\kappaa\tau}s})$ ,  $C_i$  η συγκέντρωση συστατικού i  $(\frac{kmol}{m^3})$ ,  $K_{eq}$  η σταθερά ισορροπίας αντίδρασης  $(\frac{m^3}{kmol})$  και D ο λόγος μεταξύ σταθερών ισορροπίας ρόφησης/εκρόφησης του ΜΤΒΕ και μεθανόλης.

Η σταθερά του ρυθμού, δίνεται από την σχέση (2.10).

$$\vec{k} = k \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$
(2.10)

Όπου k η προεκθετική σταθερά ρυθμού, E η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά αερίων (8.314\*10<sup>-3</sup> ( $\frac{kJ}{mol K}$ )).

Η σταθερά D, δίνεται από την σχέση (2.11).

$$D=D_o exp(\frac{-E_A}{RT})$$
(2.11)

Όπου *D*<sub>o</sub> η προεκθετική παράμετρος σταθεράς ισορροπίας D και *E*<sub>A</sub> ενέργεια ενεργοποίησης σταθεράς D.

Από τα κινητικά πειράματα που διεξήχθησαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, η υπολογιζόμενη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης, δεν παρουσίασε κάποια θερμοκρασιακή εξάρτηση, επομένως λήφθηκε ένας μέσος όρος αυτών των τιμών, ίσος με 3378  $\frac{m^3}{mol}$ .

Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου συνοψίζονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3. Παράμετροι κινητικής Caetano et al. που αναφέρονται στην δημοσίευση [4].

k $\left(\frac{kg_{\alpha\nu\tau}}{kg_{\kappa\alpha\tau}s}\right)$	8.97·10 <sup>20</sup>
E ( <sup>kJ</sup> mol)	130.2
D <sub>o</sub>	1.168· 10 <sup>10</sup>
$E_A \left(\frac{kJ}{mol}\right)$	76.79

Από τη μελέτη των τριών κινητικών εκφράσεων, Parra, Hoffman, Caetano,[2,3,4], επιβεβαιώνεται ο ανασταλτικός ρόλος της μεθανόλης στο ρυθμό της αντίδρασης παραγωγής MTBE, δεδομένου ότι με αύξηση του λόγου τροφοδοσίας μεθανόλης/ισοβουτυλένιο, ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται. Παρόλα αυτά, ούτε η διεξαγωγή της αντίδρασης με χαμηλές ποσότητες τροφοδοσίας σε μεθανόλη είναι επιθυμητή γιατί με βάση τους Hoffman et al.[2], οδηγεί σε ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις. Για αυτό τον λόγο, στο διυλιστήριο επιλέγεται διεξαγωγή της αντίδρασης σε στοιχειομετρικούς λόγους μεθανόλης/ισοβουτυλένιο ούτως ώστε να επιτυγχάνονται μεν υψηλές μετατροπές στην ισορροπία (λόγω της αρχής του Le Chatellier), χωρίς όμως η αντίδραση να καθυστερεί πάρα πολύ. Επιπλέον, αποδεικνύεται και από τις τρεις κινητικές μελέτες ο ενισχυτικός ρόλος του ισοβουτυλενίου στην αντίδραση, δεδομένου ότι αύξηση της ποσότητάς του οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης. Αντίθετα, η παρουσία του MTBE λειτουργεί ανασταλτικά, εφόσον προσροφάται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη και επομένως συναγωνίζεται για αυτά με τη μεθανόλη.

Προκειμένου λοιπόν να επιλεχθεί η κατάλληλη κινητική περιγραφής της αντίδρασης, όπως περιγράφεται αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια, κατασκευάζεται η προσομοίωση της μονάδας στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen Plus V8.8 και τα αποτελέσματα που προκύπτουν με εφαρμογή της κάθε κινητικής, συγκρίνονται με τα λειτουργικά δεδομένα του διυλιστηρίου. Η κινητική που παρουσιάζει τα μικρότερα σφάλματα κρίνεται η καταλληλότερη.
### 2.4 Βιβλιογραφία

Octave Levenspiel, Μηχανική Χημικών Διεργασιών, Κωσταράκη Εκδόσεις, Αθήνα, 2011: p.430-436.
 Rehfinger, A. and U. Hoffmann, Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin—I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities. Chemical Engineering Science, 1990.45(6): p. 1605-1617.

[3] Parra, D., et al., *Kinetic study of mtbe liquid-phase synthesis using C4 olefinic cut.* Chemical Engineering Science, 1994. 49(24, Part A):p. 4563-4578.

[4] Caetano, N.S., J.M. Loureiro, and A.E. Rodrigues, *MTBE synthesis catalysed by acid ion exchange resins: Kinetic studies and modeling of multiphase batch reactors*. Chemical Engineering Science, 1994. 49(24):p. 4589-4604.

[5] Daubert, T. and R. Danner, Physical and thermodynamic properties of pure compounds: data compilation. Hemisphere, New York, 1989.

[6] « http://nptel.ac.in/courses/103103026/module2/lec19/7.html» [accessed on 12/06/2017].

# **3** ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΟ ASPEN PLUS V8.8

## 3.1 Περιγραφή προσομοιωτή Aspen Plus V8.8

Η προσομοίωση της μονάδας παραγωγής MTBE του διυλιστηρίου Ασπροπύργου έγινε στον προσομοιωτή Aspen Plus V8.8 της Aspen Tech, ο οποίος αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πακέτο λογισμικού για την προσομοίωση και το σχεδιασμό χημικών διεργασιών στην βιομηχανία. Με την εισαγωγή των κατασκευαστικών και λειτουργικών δεδομένων της μονάδας, της κινητικής των αντιδράσεων που διεξάγονται σε αυτή καθώς και με την επιλογή του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου, ο προσομοιωτής Aspen Plus V8.8 μπορεί να προσομοιάσει με μεγάλη ακρίβεια την απόδοση της διεργασίας. Στα επόμενα υποκεφάλαια, θα περιγραφεί αναλυτικά η διαδικασία εισαγωγής των παραμέτρων της θερμοδυναμικής μεθόδου, εισαγωγής των κινητικών των αντιδράσεων καθώς και προσομοίωσης του μηχανολογικού εξοπλισμού της μονάδας.

Πιο κάτω, παρουσιάζονται συνοπτικά τα υπομοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση του μηχανολογικού εξοπλισμού της μονάδας:

#### Reactor/ RPLUG

Οι αντιδραστήρες της μονάδας, προσομοιώθηκαν με το υπομοντέλο RPLUG, το οποίο αποτελεί αναλυτικό μοντέλο προσομοίωσης αντιδραστήρων εμβολικής ροής. Υποθέτει τέλεια ανάμειξη κατά την ακτινική διεύθυνση και μηδενική κατά την αξονική. Για τη μοντελοποίηση ενός αντιδραστήρα με το μοντέλο RPLUG, απαιτείται εισαγωγή της κινητικής της αντίδρασης απευθείας στα κινητικά μοντέλα του ASPEN. Η διαδικασία εισαγωγής της αντίδρασης περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.3.

Το μοντέλο RPLUG, χρησιμοποιεί μια ολοκληρωτική μέθοδο για να λύσει τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας σε κάθε διαφορικό κομμάτι του αντιδραστήρα με την μέθοδο δοκιμής και σφάλματος.

Η θερμότητα της αντίδρασης, υπολογίζεται από την διαφορά στην σύσταση των ρευμάτων εισόδου και εξόδου. Μια μέθοδος σύγκλισης, χρησιμοποιείται για να διορθώσει κάθε λανθασμένη εκτίμηση με μια νέα τιμή. Το σφάλμα σύγκλισης, καθορίζει πόσο αυστηρά θα λύνονται οι εξισώσεις. Μικρό σφάλμα σύγκλισης υπαγορεύει μικρά βήματα και κατά συνέπεια, μεγάλους υπολογιστικούς χρόνους, αλλά ταυτόχρονα, αυξάνει την ακρίβεια του μοντέλου. Δυσκολία επίλυσης, προκύπτει όταν οι παράμετροι έχουν μεγάλο εύρος τιμών, όταν υπάρχουν πολλά συστατικά και άρα πολλές μεταβλητές να επιλυθούν ή όταν οι μεταβλητές, (παραδείγματος χάριν η θερμοκρασία και ο ρυθμός της αντίδρασης) είναι αλληλένδετες.[2]

#### Column /RADFRAC

Οι αποστακτικές στήλες, προσομοιώθηκαν με το μοντέλο RadFrac, το οποίο αποτελεί αναλυτικό μοντέλο επίλυσης της στήλης που μπορεί να εφαρμοσθεί σε όλα τα είδη διεργασιών διαχωρισμού υγρού-αερίου (κλασματική, αζεοτροπική, εκχυλιστική απόσταξη, απόσταξη με παράλληλη αντίδραση, απορρόφηση), σε συνδυασμό με ένα κατάλληλο θερμοδυναμικό μοντέλο.

Το μοντέλο RadFrac, δίνει την δυνατότητα επίλυσης της στήλης είτε με μοντέλο ρυθμού (Rate based modeling) είτε με μοντέλο ισορροπίας (Equilibrium stage modeling). Το μοντέλο ισορροπίας, υποθέτει ότι η ατμώδης και η υγρή φάση που εξέρχονται από κάθε βαθμίδα βρίσκονται σε ισορροπία, κάτι που προφανώς δεν συμβαίνει ποτέ σε πραγματικές συνθήκες. Επομένως, προκειμένου να εφαρμοσθεί σε πραγματικά δεδομένα, εισάγεται ο βαθμός απόδοσης των δίσκων (tray efficiency). Το μοντέλο ρυθμού, υποθέτει ότι ο διαχωρισμός γίνεται μέσω μεταφοράς μάζας μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης που βρίσκονται σε επαφή με βάση την θεωρία Maxwell-

Stefan.[1] Στη συγκεκριμένη εργασία, όλοι οι υπολογισμοί γίνονται μέσω των μοντέλων ισορροπίας με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από προηγούμενη μελέτη.[3]

#### Column /Extract

Η στήλη εκχύλισης, προσομοιώθηκε με το μοντέλο Extract το οποίο αποτελεί αναλυτικό μοντέλο που χρησιμοποιείται σε διαχωρισμούς υγρού-υγρού. Απαιτεί τον προσδιορισμό των συστατικών που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία (key components) στο ρεύμα κορυφής και πυθμένα της στήλης αντίστοιχα, ούτως ώστε να μπορεί να επιλυθεί ο αλγόριθμος μέσα στην στήλη και να προσδιορίσει τις συστάσεις και ροές των ρευμάτων εξόδου.[2]

### Exchanger/Heater

Το μοντέλο Heater, χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των θερμαντήρων και ψυκτήρων της μονάδας. Στο μοντέλο αυτό, δεν εισάγονται γεωμετρικά χαρακτηριστικά των εναλλακτών, επομένως η μεταφορά θερμότητας μεταξύ των ρευστών δεν υπολογίζεται με ακρίβεια.[2]

## 3.2 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Πέραν από την επιλογή κατάλληλης κινητικής για την περιγραφή της αντίδρασης, η επιλογή του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου κατά την προσομοίωση της διεργασίας είναι εξίσου σημαντική, καθώς προσδιορίζει την κατανομή των υδρογονανθράκων και των λοιπών συστατικών στα διάφορα ρεύματα καθώς και στις στήλες της μονάδας.

Το θερμοδυναμικό μοντέλο το οποίο χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία για την προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής MTBE, λήφθηκε από προηγούμενη διπλωματική εργασία [3], που είχε εκπονηθεί στο εργαστήριο, όπου κατέληγε στη χρήση του συνδυαστικού μοντέλου UNIQUAC-RK. Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC χρησιμοποιείται για την περιγραφή της υγρής φάσης, ενώ η καταστατική εξίσωση SRK χρησιμοποιείται για την βελτίωση της περιγραφής της ατμώδους φάσης, ιδιαίτερα στην περίπτωση υψηλών πιέσεων, όπως για παράδειγμα στη στήλη εκχύλισης. Οι δυαδικοί παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου, λήφθηκαν εξ ολοκλήρου από την προηγούμενη μελέτη [3] και προέκυψαν από προσαρμογή σε δυαδικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις όπου δεν υπήρχαν δυαδικά δεδομένα, οι παράμετροι του μοντέλου UNIQUAC εκτιμήθηκαν μέσω του μοντέλου συνεισφοράς ομάδων UNIFAC.

Πιο κάτω, παρουσιάζονται αναλυτικά οι εξισώσεις που εκφράζουν το μοντέλο UNIQUAC καθώς και την καταστατική εξίσωση SRK στο περιβάλλον του Aspen Plus V8.8.[2,4]

#### 3.2.1 Καταστατική εξίσωση Soave Redlich-Kwong (SRK) [4]

Η καταστατική εξίσωση Soave Redlich-Kwong (SRK) αποτελεί μια κυβική καταστατική εξίσωση τριών παραμέτρων η οποία εφαρμόζεται ευρέως στην βιομηχανία, κυρίως σε μη πολικά συστατικά, ιδίως σε υψηλές πίεσεις (p>10 bar).[4]

Στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen plus, η καταστατική εξίσωση SRK εκφράζεται μέσω της σχέσης (3.1).

$$\rho = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m (V_m + b)} \tag{3.1}$$

Όπου α η ενεργειακή παράμετρος του ελκτικού όρου, b η παράμετρος όγκου του απωστικού όρου, V<sub>m</sub> ο γραμμομοριακός όγκος, R η παγκόσμια σταθερά ιδανικών αερίων, T η θερμοκρασια και P η πίεση.

Για την αναγωγή σε μίγματα, χρησιμοποιούνται οι κανόνες ανάμειξης van der Waals του ενός ρευστού.

$$\alpha = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$
(3.2)

$$b = \sum_{i} x_{i} b_{i} \tag{3.3}$$

Όπου  $k_{ij}$  δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης, η εξάρτηση του οποίου από τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση 3.4.

$$k_{ij} = k_{ij}^{[1]} + k_{ij}^{[2]} T + \frac{k_{ij}^{[3]}}{T}$$
(3.4)

Οι παράμετροι α και b για τα επιμέρους καθαρά συστατικά δίνονται από τις σχέσεις:

$$\alpha_i = a_i 0.42747 \frac{T_{ci}^2 R^2}{P_{ci}}$$
(3.5)

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$
 (3.6)

Όπου  $T_{ci}$   $P_{ci}$ , κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση συστατικού i.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ελκτικού όρου δίνεται από την έκφραση του Soave μέσω των εξισώσεων 3.7 και 3.8.

$$a_i(T) = [1 + m_i(1 - T_{ri}^{1/2})]^2$$
(3.7)

$$m_i = 0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2$$
 (3.8)

Όπου T<sub>r</sub> η ανηγμένη θερμοκρασία και ω ο ακεντρικός παράγοντας.

#### 3.2.2 Μοντέλο συντελεστή ενεργότητας (UNIQUAC) [4]

Το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας (UNIQUAC), προτείνεται για υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας αναμίξιμων και μερικώς αναμίξιμων μιγμάτων πολικών συστατικών. Πέραν από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις, το συγκεκριμένο μοντέλο λαμβάνει υπόψη και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων που λαμβάνονται από τα δεδομένα καθαρών ουσιών.[4]

Για ένα πολυσυστατικό μίγμα, ο συντελεστής ενεργότητας δίνεται από τη σχέση (3.9), όπου  $ln\gamma_i^C$ είναι το συνδυαστικό τμήμα που αντανακλά τις διαφορές στο μέγεθος και στο σχήμα των μορίων του μίγματος και εκφράζεται μέσω της σχέσης (3.10) και  $ln\gamma_i^R$  είναι το υπολειμματικό τμήμα που αντανακλά τις διαφορές της ενέργειας ενεργοποίησης μεταξύ των μορίων του μίγματος και εκφράζεται μέσω της σχέσης (3.11).

$$ln\boldsymbol{\gamma}_i = ln\boldsymbol{\gamma}_i^C + ln\boldsymbol{\gamma}_i^R \tag{3.9}$$

$$ln\gamma_i^C = ln\frac{\Phi_i}{x_i+2} q_i ln\frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_j l_j$$
(3.10)

$$ln\gamma_{i}^{R} = -q_{i}ln(\sum \theta_{j}\tau_{ji}) - q_{i}\sum \frac{\theta_{j}\tau_{ij}}{\sum \theta_{k}\tau_{kj}} + q_{i}$$
(3.11)

Όπου  $\theta_i$ ,  $\Phi_i$  κλάσματα επιφανείας και όγκου αντίστοιχα.

$$\vartheta_i = \frac{x_i q_i}{q_\tau} , \ q_\tau = \sum_j q_j x_j$$
(3.12)

$$\boldsymbol{\Phi}_{i} = \frac{x_{i} r_{i}}{r_{\tau}}, \ \boldsymbol{r}_{\tau} = \sum_{j} r_{j} x_{j}$$
(3.13)

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i$$
 (3.14)

$$\tau_{ij} = exp \frac{-(u_{ij} - u_{jj})}{RT}$$
(3.15)

Όπου z αριθμός σύνταξης ίσος με 10, q,r παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται ως άθροισμα των παραμέτρων όγκου ( $R_k$ ) και επιφανείας ( $Q_k$ ) των ομάδων που τα απαρτίζουν.

$$r_i = \sum v_k^i R_k \tag{3.16}$$

$$\boldsymbol{q}_i = \sum \boldsymbol{\nu}_k^i \, \boldsymbol{Q}_k \tag{3.17}$$

Όπου  $v_k^i$ ο αριθμός των ομάδων τύπου k στο μόριο i.

Στις βάσεις δεδομένων του Aspen Plus V8.8, υπάρχουν παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο UNIQUAC-RK. Παρόλα αυτά, στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιούνται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης όπως αναπτύχθηκαν στην προηγούμενη μελέτη [3] για τα μίγματα που περιλαμβάνονται στη συγκεκριμένη μονάδα και προέκυψαν από συσχέτιση σε δυαδικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων. Αξίζει να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση των μιγμάτων των υδρογονανθράκων με το νερό, που είναι γενικώς δύσκολο να περιγραφούν με ικανοποιητική ακρίβεια, η χρήση θερμοκρασιακά εξαρτώμενων παραμέτρων αλληλεπίδρασης οδήγησε σε πολύ καλή περιγραφή των δυαδικών μιγμάτων. Στον Πίνακα Ι-1 του Παραρτήματος Ι, παρουσιάζονται οι παράμετροι της UNIQUAC που εισήχθησαν στη συγκεκριμένη προσομοίωση.

Όσον αφορά στην καταστατική εξίσωση SRK, χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι που υπάρχουν στις βάσεις δεδομένων του Aspen και παρουσιάζονται στον Πίνακα Ι-2 του Παραρτήματος Ι.

Η συμπεριφορά των προσαρμοσμένων παραμέτρων αξιολογήθηκε σε πειραματικά δεδομένα των τριαδικών μιγμάτων: ισοβουτένιο/MTBE/μεθανόλη, κ-βουτάνιο/1-βουτένιο/νερό και κ-βουτάνιο/ νερό/μεθανόλη. Τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά και στις τρείς περιπτώσεις επομένως το θερμοδυναμικό μοντέλο κρίνεται αξιόπιστο.[3]

### 3.3 Εισαγωγή κινητικών εκφράσεων στο περιβάλλον Aspen

Οι αντιδράσεις και οι αντίστοιχες κινητικές εκφράσεις για τον ρυθμό, εισάγονται στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen από την καρτέλα Reaction. Η εισαγωγή τους πραγματοποιείται μέσω των ενσωματωμένων μορφών κινητικών που περιέχονται στο υπολογιστικό πακέτο. Παρόλο που η κινητική Hoffmann et al.[5], ακολουθεί τον μηχανισμό LHHW, στο Aspen εκφράστηκε μέσω της ενσωματωμένης μορφής του μηχανισμού POWERLAW για τις ανάγκες της προσομοίωσης. Επιπλέον, στο Aspen χρησιμοποιήθηκε η μορφή του μηχανισμού LHHW για την εισαγωγή των εκφράσεων ρυθμού των κινητικών Parra et al.[6] και Caetano et al.[7] δεδομένου ότι δεν υπήρχε ενσωματωμένη η μορφή του μηχανισμού ER. Πιο κάτω, περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία εισαγωγής κάθε κινητικής στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen plus.

#### 3.3.1 Κινητική Hoffmann et al.[5]

Όπως προαναφέρθηκε, η κινητική Hoffmann et al.[5], εισήχθη στο Aspen μέσω της ενσωματωμένης μορφής POWERLAW. Οι σταθερές εισήχθησαν με τις αντίστοιχες μονάδες τους όπως παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 2.1, εκτός από την τιμή της προεκθετικής σταθεράς του ρυθμού (k) η οποία χρειάστηκε πρώτα να πολλαπλασιαστεί με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη ούτως ώστε να συμφωνεί με τις μονάδες που δέχεται το Aspen. Η τιμή των ενεργών κέντρων του καταλύτη λήφθηκε από την αντίστοιχη [5].

Επιπλέον, η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης, χρειάστηκε να μετασχηματιστεί στην μορφή  $ln(\frac{1}{K_{eq}}) = A + \frac{B}{T}$ ούτως ώστε να εισαχθεί ως σταθερά πολλαπλασιασμού της αντίστροφης αντίδρασης.



Διάγραμμα 3.1. Σύγκριση θερμοκρασιακής εξάρτησης σταθεράς ισορροπίας (Keq) από τους Hoffmann et al.[5], με τη μετασχηματισμένη στη μορφή που δέχεται η ενσωματωμένη κινητική του Aspen (calculated).

Η μετασχηματισμένη σχέση που προέκυψε είναι:  $ln(\frac{1}{K_{eq}}) = 9.42 - \frac{4507.7}{T}$ .

Οι σταθερές της κινητικής Hoffmann et al.[5], όπως εισήχθησαν στο Aspen με τις αντίστοιχες μονάδες τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Σταθερές κινητικής Hoffmann et al.[5] όπως εισήχθησαν στο Aspen με τιμές που λήφθηκαν από την αντίστοιχη δημοσίευση.

k (90°C) (kmol/kg $\cdot$ s)	1.194· 10 <sup>-3</sup>
E (kJ/mol)	92.4
$lnC_1$	9.42
C <sub>2</sub>	-4507.7

#### 3.3.2 Κινητική Parra et al.[6]

Η κινητική Parra et al.[6], εισήχθη στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen μέσω της ενσωματωμένης μορφής LHHW. Πριν την εισαγωγή των σταθερών A<sub>1</sub> και A<sub>2</sub>, απαιτήθηκε μετασχηματισμός των μονάδων τους στις μονάδες που δέχεται το Aspen, δηλαδή  $\left(\frac{gs}{mol}\right)^{0.5}$ . Επιπλέον, οι σταθερές B<sub>1</sub> και B<sub>2</sub> χρειάστηκε να διαιρεθούν με την παγκόσμια σταθερά αεριών (R= 8.314·10<sup>-3</sup>  $\frac{kJ}{mol \kappa}$ ).

Αφότου έγινε ο μετασχηματισμός των μονάδων, οι θερμοκρασιακά εξαρτώμενες εξισώσεις των σταθερών ρόφησης μετασχηματίστηκαν στην πιο κάτω μορφή την οποία δέχεται το Aspen:

$$K = exp(A) exp(\frac{B}{T}) T^{c} exp(DT)$$
(3.18)

Τέλος, η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης, εισάγεται στο Aspen στην μορφή:

$$lnK_{eq} = A + \frac{B}{T} + C lnT + DT$$
(3.19)

Στον Πίνακα 3.2, παρουσιάζονται οι σταθερές της κινητικής Parra et al.[6] όπως εισήχθησαν στο Aspen με τις αντίστοιχες μονάδες τους.

Πίνακας 3.2. Σταθερές κινητικής Parra et al.[6] όπως εισήχθησαν στο Aspen με τιμές που λήφθηκαν από την αντίστοιχη δημοσίευση.

$lnA_{1} \left(\frac{gs}{mol}\right)^{0.5}$	-10.45
$lnA_2 \left(\frac{gs}{mol}\right)^{0.5}$	-16.43
$B_1 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	5111.86
$B_2 \left(\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right)$	6675.49
$lnC_1$	-8.71
<i>C</i> <sub>2</sub>	4224.34

#### 3.3.3 Κινητική Caetano et al.[7]

Όπως και η κινητική Parra et al.[6], έτσι και η κινητική Caetano et al.[7] εισήχθη στο Aspen με την ενσωματωμένη μορφή του μηχανισμού LHHW. Πριν την εισαγωγή των τιμών των παραμέτρων του ρυθμού, ο προεκθετικός παράγοντας (k), χρειάστηκε να πολλαπλασιαστεί με την πυκνότητα του μίγματος, η οποία λήφθηκε ίση με το μέσο όρο των τιμών των πειραματικών πυκνοτήτων που δίνονται στο Παράρτημα ΙΙ, δηλαδή 590 kg<sub>αντ</sub>/m<sup>3</sup>.

Η θερμοκρασιακά εξαρτώμενη σχέση της σταθεράς ρόφησης D στο δεύτερο όρο του παρονομαστή καθώς και η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης, εισάγονται στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen με την μορφή των εξισώσεων (3.18) και (3.19) αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 3.3, παρουσιάζονται οι σταθερές της κινητικής Caetano et al.[7] όπως εισήχθησαν στο Aspen με τις αντίστοιχες μονάδες τους.

Πίνακας 3.3. Σταθερές κινητικής Caetano et al.[7] όπως εισήχθησαν στο Aspen με τιμές που λήφθηκαν από την αντίστοιχη δημοσίευση [7].

k $\left(\frac{m^3}{s \cdot kg}\right)$	1.52·10 <sup>18</sup>
E ( <sup>kJ</sup> mol)	130.2
lnD <sub>o</sub>	23.18
$E_A(\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}})$	-9237.43
$lnC_1 \left(\frac{m^3}{mol}\right)$	3.51

## 3.4 Προσομοίωση διεργασίας

Αφότου έγινε εισαγωγή του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου καθώς και των κινητικών των αντιδράσεων, ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της προσομοίωσης της διεργασίας στο περιβάλλον του Aspen Plus, όπως αυτή περιγράφτηκε στο υποκεφάλαιο 1.3.

Για χάρη της προσομοίωσης, στο περιβάλλον του Aspen, έγιναν κάποιες τροποποιήσεις του διαγράμματος ροής της μονάδας οι οποίες δεν υπάρχουν στην πραγματικότητα. Συγκεκριμένα, η κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα K4401, προσομοιάστηκε σαν ένας αδιαβατικός αντιδραστήρας εμβολικής ροής, ούτως ώστε να εξεταστεί η επίδραση της μετατροπής που επιτυγχάνεται στην κεφαλή στα συνολικά αποτελέσματα της προσομοίωσης. Επιπλέον, το τριγωνικό διάφραγμα το οποίο χρησιμοποιείται για απομάκρυνση διαλυμένων υδρογονανθράκων στο ρεύμα μεθανόλης-νερού, προσομοιάζεται στο περιβάλλον του Aspen σαν ένα δοχείο εκτόνωσης (flash).

### 3.4.1 Τμήμα Αντίδρασης

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η μελέτη των κινητικών εκφράσεων και συνεπώς αναπτύχθηκε μια προσομοίωση η οποία περιλαμβάνει μόνο το τμήμα αντίδρασης, δηλαδή τον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα K4401 και τον αδιαβατικό αντιδραστήρα K4402.Η τροφοδοσία του τμήματος αντίδρασης αποτελείται από το ρεύμα βουτενίων που προέρχεται από τον FCC και το ρεύμα της μεθανόλης, τα οποία αναμειγνύονται πριν από την είσοδό τους στον αντιδραστήρα σε έναν αναμείκτη (MIXER). Ακολούθως, το ρεύμα εξόδου από τον αναμείκτη (MIXER) οδηγείται στον εναλλάκτη M4401, όπου θερμαίνεται στην θερμοκρασία εισόδου του πρώτου αντιδραστήρα K4401 (56°C).

Στη συνέχεια, ακολουθεί ο ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας, K4401, ο οποίος προσομοιώνεται στο περιβάλλον του Aspen Plus μέσω του μοντέλου RPLUG. Ειδικότερα λόγω της κατασκευής του συγκεκριμένου αντιδραστήρα και ακολουθώντας τα συμπεράσματα προηγούμενης μελέτης [8], ο αντιδραστήρας μοντελοποιείται σε δύο επιμέρους τμήματα: το κύριο μέρος του αντιδραστήρα όπου θεωρείται ισοθερμοκρασιακό (K4401) και την κεφαλή του αντιδραστήρα (K4401TOP) όπου λόγω απουσίας μόνωσης προσομοιώνεται ως ένας αδιαβατικός αντιδραστήρας, επίσης μέσω του μοντέλου RPLUG.

Το ρεύμα εξόδου από την κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, εισέρχεται στον εναλλάκτη M4408 όπου ψύχεται ώστε η θερμοκρασία του να μειωθεί μέχρι την θερμοκρασία εισόδου στον δεύτερο αντιδραστήρα (49°C). Στην συνέχεια, ακολουθεί ο δεύτερος αντιδραστήρας, K4402, ο οποίος προσομοιώνεται επίσης με το μοντέλο RPLUG ως ένας αδιαβατικός αντιδραστήρας. Τα κατασκευαστικά δεδομένα των αντιδραστήρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4.

	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ	ΚΕΦΑΛΗ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ	
	K4401	К4401ТОР	K4402	
Ύψος( mm )	6096	1700	6791	
Διάμετρος (m)	-	1.825	1.5	
Αριθμός σωλήνων	1240	-	-	
Εσωτερική διάμετρος	0.036	-	-	
σωλήνων (m)				
Είδος καταλύτη	Purolite CT 275	Purolite CT 275	Amberlyst 35	
Ποσότητα καταλύτη (kg)	5929	2310	9870	
Πυκνότητα καταλύτη (kg/m³)	770	770	800	

#### Πίνακας 3.4. Κατασκευαστικά δεδομένα αντιδραστήρων Κ4401 και Κ4402.

Τα λειτουργικά δεδομένα του τμήματος αντίδρασης συνοψίζονται στον Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5. Λειτουργικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση του τμήματος αντίδρασης όπως προέκυψαν από τα λειτουργικά δεδομένα της μονάδας.

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΙΣΟΔΟΥ (°C)	
METHANOL	34.6
BUTENES	34.6
METHREC	60
ΠΙΕΣΗ ΕΙΣΟΔΟΥ (kg/cm <sup>2</sup> g)	
METHANOL	15.13
BUTENES	15.13
METHREC	0.7
POH ΕΙΣΟΔΟΥ (m³/hr)	
METHANOL	4.73
BUTENES	57.13
METHREC	0.7
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Μ4401	
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	56
Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	2.9
Είδος Θερμαντικού	SLP-STEAM
Θερμοκρασία εισόδου θερμαντικού (°C)	144.5
Θερμοκρασία εξόδου θερμαντικού (°C)	142
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ Κ4401	
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	56
Πίεση εξόδου (kg/ cm² g)	15.13
ΚΕΦΑΛΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ Κ4401	
Πίεση εξόδου (kg/cm² g)	15.13
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Μ4408	
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	49
Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	18.2
Είδος ψυκτικού	Νερό
Θερμοκρασία εισόδου ψυκτικού (°C)	31
Θερμοκρασία εξόδου ψυκτικού (°C)	45
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ Κ4402	
Πίεση εξόδου (kg/cm² g)	14.89

Το διάγραμμα ροής του τμήματος αντίδρασης όπως προσομοιώθηκε στο περιβάλλον του Aspen παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα ροής του τμήματος αντίδρασης όπως προσομοιώθηκε στο περιβάλλον του Aspen Plus.

#### 3.4.2 Τμήμα Διαχωρισμού

Αφού πραγματοποιηθεί η παραγωγή MTBE στη συστοιχία των αντιδραστήρων, αυτό πρέπει να διαχωριστεί από την περίσσεια των αντιδρώντων καθώς και από τα υπόλοιπα παραπροϊόντα της αντίδρασης. Το τμήμα αυτό της μονάδας χαρακτηρίζεται συνεπώς ως τμήμα διαχωρισμού.

Έπειτα από την έξοδο του δεύτερου αντιδραστήρα Κ4402, το παραγόμενο ρεύμα οδηγείται στην βάνα V1 όπου γίνεται μείωση της πίεσής του σε πίεση λίγο μεγαλύτερη από την πίεση εισόδου στην πρώτη αποστακτική στήλη N4401 (6.5 kg/cm<sup>2</sup> g). Στη συνέχεια, οδηγείται στον εναλλάκτη M4410 όπου υφίσταται μερική συμπύκνωση του χρησιμοποιώντας την λανθάνουσα θερμότητα του ρεύματος κορυφής της αποστακτικής στήλης διαχωρισμού μεθανόλης/νερού, N4403.

Μετά, το ρεύμα οδηγείται στον εναλλάκτη M4402 όπου προθερμαίνεται ακόμα περισσότερο από τη θερμότητα που προκύπτει λόγω της ψύξης του ρεύματος πυθμένα της πρώτης αποστακτικής στήλης N4401 και στη συνέχεια εισέρχεται σε αυτή. Η στήλη N4401, προσομοιάζεται στο περιβάλλον του Aspen plus μέσω του μοντέλου Radfrac. Στο πυθμένα της στήλης, λαμβάνεται το τελικό προϊόν της μονάδας που είναι MTBE συγκεκριμένης καθαρότητας, ενώ στην κορυφή της στήλης, λαμβάνεται αζεότροπο μεθανόλης/βουτενίων το οποίο υφίσταται περαιτέρω διεργασίες για το διαχωρισμό του.

Το προϊόν πυθμένα, ψύχεται στον εναλλάκτη Μ4402 και ακολούθως γίνεται υπόψυκτο στον εναλλάκτη Μ4403 ώστε να σταλεί για αποθήκευση ή για ανάμειξη. Η πίεση λειτουργίας της στήλης, επιτρέπει την αποστολή του ΜΤΒΕ προς αποθήκευση χωρίς επιπλέον άντληση.[9]

Στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen, ως μεταβλητές σχεδιασμού της αποστακτικής στήλης ορίστηκαν η ροή πυθμένα, η οποία λήφθηκε από τα λειτουργικά δεδομένα του διυλιστηρίου και ο λόγος αναρροής, ο οποίος επιλέχθηκε με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε η καθαρότητα του MTBE στο ρεύμα πυθμένα να είναι ίση με 90%. Η καθαρότητα αυτή, επιτεύχθηκε για τιμή λόγου αναρροής ίση με 0.34 η οποία ελάχιστα αποκλίνει από την τιμή του λόγου αναρροής που χρησιμοποιείται στο διυλιστήριο, η οποία είναι ίση με 0.44. Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε, η επίλυση της στήλης έγινε με το μοντέλο ισορροπίας (equilibrium stage model) και θεωρήθηκε βαθμός απόδοσης της στήλης

ίσος με 50%. Για λόγους σύγκλισης της προσομοίωσης όμως , εισήχθη ο μισός αριθμός βαθμίδων με βαθμό απόδοσης 100%.

Στο Σχήμα 3.2, παρουσιάζεται η έξοδος του δεύτερου αντιδραστήρα (Κ4402) και η στήλη κλασμάτωσης MTBE (N4401). Οι διακεκομμένες γραμμές, συμβολίζουν ρεύματα θερμότητας.



Σχήμα 3.2. Διάγραμμα ροής στήλης κλασμάτωσης MTBE (N4401) όπως προσομοιώθηκε στο περιβάλλον του Aspen Plus.

Το προϊόν κορυφής της αποστακτικής στήλης N4401, αφότου υποστεί αύξηση της πίεσής του μέσω της αντλίας J4403/S και μείωση της θερμοκρασίας του στον εναλλάκτη M4413 ώστε να εξασφαλιστεί ότι βρίσκεται στην υγρή φάση, εισέρχεται στη στήλη εκχύλισης, N4402. Στη στήλη αυτή, χρησιμοποιείται ως διαλύτης το νερό το οποίο έχει μεγάλη αναμειξιμότητα με τη μεθανόλη και μικρή με τους υδρογονάνθρακες και κατά συνέπεια είναι ικανό να διαλύσει το αζεότροπο μεθανόλης/βουτενίων. Ο διαλύτης (νερό), παρασέρνει τη μεθανόλη στον πυθμένα της στήλης οπότε στην κορυφή λαμβάνεται ένα ρεύμα βουτενίων το οποίο στέλνεται προς αποθήκευση. Η στήλη εκχύλισης N4402, προσομοιώθηκε στο περιβάλλον του Aspen μέσω του μοντέλου Extract με κύρια συστατικά (key components) του ρεύματος πυθμένα και κορυφής το νερό και το κανονικό βουτάνιο αντίστοιχα.Το διάγραμμα ροής της στήλης εκχύλισης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3. Διάγραμμα ροής στήλης εκχύλισης (N4402) όπως προσομοιώθηκε στο περιβάλλον του Aspen Plus.

Το μίγμα μεθανόλης-νερού που εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης εκχύλισης, αφότου εκτονωθεί σε βάνα, οδηγείται σε ένα τριγωνικό διάφραγμα όπως προαναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 1.3, για την απομάκρυνση των αερίων βουτενίων που έχουν διαλυθεί στο ρεύμα.

Προκειμένου να προσομοιωθεί η λειτουργία του τριγωνικού διαφράγματος της στήλης, στο περιβάλλον του Aspen χρησιμοποιήθηκε ένα δοχείο εκτόνωσης (flash) μέσω του οποίου έγινε διαχωρισμός των υδρογονανθράκων που υπάρχουν στο ρεύμα. Λόγω του ότι το δοχείο εκτόνωσης χρειάστηκε να λειτουργήσει σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (98°C) για να επιτευχθεί η επιθυμητή απομάκρυνση όλων των υδρογονανθράκων, χρησιμοποιήθηκε επίσης ένας εναλλάκτης (B1) ο οποίος δεν υπάρχει στην πραγματικότητα, προκειμένου να ψύξει το ρεύμα στην θερμοκρασία που βρίσκεται πραγματικά στο τριγωνικό διάφραγμα (38°C). Το διάγραμμα ροής του δοχείου εκτόνωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4. Διάγραμμα ροής δοχείου εκτόνωσης (flash) όπως προσομοιώθηκε στο πρόγραμμα Aspen Plus.

Ακολούθως, το ρεύμα πυθμένα, μέσω της φυγοκεντρικής αντλίας J4408/S φθάνει τελικά στη στήλη διαχωρισμού μεθανόλης/νερού, N4403, αφότου πρώτα προθερμανθεί στον εναλλάκτη M4409. Η θέρμανση του ρεύματος στον εναλλάκτη M4409 επιτυγχάνεται με την θερμότητα που προκύπτει από την ψύξη του νερού στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης N4403. Η στήλη αυτή, προσομοιώθηκε στο περιβάλλον του Aspen plus μέσω του μοντέλου Radfrac και ορίστηκαν ως μεταβλητές σχεδιασμού ο λόγος αναρροής καθώς και η ροή του ρεύματος πυθμένα, όπως και στην περίπτωση της στήλης N4401. Επιπλέον, η στήλη επιλύθηκε επίσης με το μοντέλο ισορροπίας (equilibrium stage model) με τις μισές βαθμίδες και βαθμό απόδοσης 100%.

Το ρεύμα πυθμένα της στήλης αυτής, δηλαδή το νερό, ανακυκλοφορεί ως διαλύτης στη στήλη N4402, αφότου πρώτα ψυχθεί στον εναλλάκτη M4409, γίνει υπόψυκτο στον εναλλάκτη M4412 και αυξηθεί η πίεσή του μέσω της αντλίας J4405/S. Πριν από την αντλία, στην προσομοίωση έχει εισαχθεί ένα ρεύμα νερού (make up water), το οποίο αναπληρώνει το νερό που έχει χαθεί ως αέριο στο δοχείο εκτόνωσης, στο ρεύμα των ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων (C4RAFF) καθώς και στο ρεύμα της μεθανόλης στην κορυφή της στήλης N4403, μέσω του unit calculator του Aspen Plus. Το ρεύμα κορυφής επιστρέφει στην είσοδο του αντιδραστήρα K4401, αφότου πρώτα ψυχθεί κατάλληλα στον εναλλάκτη M4414. Το διάγραμμα ροής της στήλης διαχωρισμού μεθανόλης/νερού παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5. Διάγραμμα ροής στήλης διαχωρισμού μεθανόλης/νερού (N4403) όπως προσομοιώθηκε στο πρόγραμμα Aspen Plus.

Τα κατασκευαστικά δεδομένα του τμήματος διαχωρισμού όπως εισήχθησαν στο Aspen Plus παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6 και τα λειτουργικά δεδομένα του τμήματος διαχωρισμού συνοψίζονται στον Πίνακα 3.7.

Πίνακας 3.6. Κατασκευαστικά δεδομένα εισόδου για το τμήμα διαχωρισμού όπως εισάγονται στο περιβάλλον του Aspen plus.

ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ (Ν4401)	
Θεωρητικές βαθμίδες	25
Θεωρητική βαθμίδα εισόδου τροφοδοσίας	17
ΣΤΗΛΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ (Ν4402)	
Πραγματικές βαθμίδες	45
Βαθμός απόδοσης	0.5
ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ (Ν4403)	
Θεωρητικές βαθμίδες	20
Θεωρητική βαθμίδα εισόδου τροφοδοσίας	13

Πίνακας 3.7. Λειτουργικά δεδομένα εισόδου του τμήματος διαχωρισμού όπως εισάγονται στο περιβάλλον του Aspen plus.

ΒΑΛΒΙΔΑ V1	
Πίεση εξόδου (kg/cm² g)	6.5
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Μ4410	
Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	6.5
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Μ4402	

Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	6.5
ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ Ν4401	
Πίεση κορυφής (kg/cm² g)	5.43
Πτώση πίεσης (kg/cm² g)	0.7
Ροή ρεύματος πυθμένα (kg/hr)	8787.4
Λόγος αναρροής	0.34
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Μ4402	
Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	5.4
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	100
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Μ4403	
Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	5.4
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	38
ΑΝΤΛΙΑ J4408S	
Πίεση εξόδου (kg/cm² g)	13
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Μ4413	
Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	13
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	38
ΣΤΗΛΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ Ν4402	
Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	12
Θερμοκρασία κορυφής (°C)	29.4
ΒΑΛΒΙΔΑ V2	
Πίεση εξόδου (kg/cm² g)	4
ΒΑΛΒΙΔΑ V3	
Πίεση εξόδου (kg/cm² g)	1
ΔΟΧΕΙΟ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ (FLASH)	
Πίεση λειτουργίας (kPa)	158
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	98
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Β1	
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	38
Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	2
ΑΝΤΛΙΑ J4408S	
Πίεση εξόδου (kg/cm² g)	4
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Μ4409	

Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	4
ΒΑΛΒΙΔΑ V4	
Πίεση εξόδου (kg/cm² g)	1.1
ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ Ν4403	
Πίεση κορυφής (kg/cm² g)	0.79
Πτώση πίεσης (kg/cm² g)	0.5
Λόγος αναρροής	13
Ροή ρεύματος πυθμένα (kg/hr)	2917.4
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Μ4409	
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	90
Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	2.8
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Μ4412	
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	38
Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	2.1
ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ Μ4414	
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	60
Πίεση λειτουργίας (kg/cm² g)	0.7
ΑΝΤΛΙΑ J4405S	
Πίεση εξόδου (kg/cm² g)	13

Για την λειτουργία των αναβραστήρων των δύο αποστακτικών στηλών, χρησιμοποιείται ατμός χαμηλής πίεσης με θερμοκρασία εισόδου 144.5°C. Στους υπόλοιπους εναλλάκτες της μονάδας όπου πραγματοποιείται ψύξη καθώς και στον συμπυκνωτήρα της στήλης κλασμάτωσης MTBE N4401, χρησιμοποιείται νερό ψύξης με θερμοκρασία εισόδου 31°C.

Το τελικό διάγραμμα ροής της διεργασίας, όπως προσομοιώνεται στο Aspen Plus φαίνεται στο Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6. Διάγραμμα ροής συνολικής προσομοίωσης όπως προσομοιώθηκε στο περιβάλλον του Aspen Plus.

### 3.5 Βιβλιογραφία

[1]Ross Taylor, Rajamani Krishna, Harry Kooijman, Real, World Modeling of Distillation: p.28-33.

[2] AspenTech, Aspen Engineering Suite 11.1 Documentation, AspenTech, Cambridge, 2001.

[3] Μυλωνά Π., Αριστοποίηση μονάδας διαχωρισμού MTBE διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus, Διπλωματική εργασία, 2016: p.40-56.

[4]Dimitrios P.Tassios, Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2001:p.267-270, p.474-498.

[5]Rehfinger, A. and U. Hoffmann, *Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin—I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities.* Chemical Engineering Science, 1990,45(6): p. 1605-1617.

[6] Parra, D., et al., *Kinetic study of mtbe liquid-phase synthesis using C4 olefinic cut.* Chemical Engineering Science, 1994. 49(24, Part A):p. 4563-4578.

[7] Caetano, N.S., J.M. Loureiro, and A.E. Rodrigues, *MTBE synthesis catalysed by acid ion exchange resins: Kinetic studies and modeling of multiphase batch reactors*. Chemical Engineering Science, 1994. 49(24):p. 4589-4604.

[8] Κυλιντηρέα Α., Προσομοίωση λειτουργίας για την αύξηση παραγωγικότητας μονάδας παραγωγής *ΜΤΒΕ*, Διπλωματική εργασία, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2010:p. 23,31.

[9] Ελληνικό εγχειρίδιο λειτουργίας μονάδας ΜΤΒΕ διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου: p.24.

## 4 ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΤΜΗΜΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Αν και το τμήμα αντίδρασης είχε μελετηθεί σε προηγούμενη διπλωματική εργασία [1], με σκοπό την προσαρμογή στα λειτουργικά δεδομένα του διυλιστηρίου, λειτουργικές αλλαγές ως προς τις συνθήκες καθώς και η πλήρωση των αντιδραστήρων με διαφορετικό καταλύτη, οδηγούν στην ανάγκη νέας προσαρμογής των κινητικών παραμέτρων. Για αυτό τον σκοπό, πραγματοποιήθηκε συλλογή νέων πειραματικών δεδομένων σε μόνιμες συνθήκες για τα διάφορα τμήματα της μονάδας.

Όσον αφορά στα δεδομένα του τμήματος αντίδρασης, που μας ενδιαφέρουν στη συγκεκριμένη ενότητα, δεν υπάρχει δυνατότητα άμεσης μέτρησης της σύστασης του ρεύματος εξόδου από τον πρώτο αντιδραστήρα K4401 και κατά συνέπεια της μετατροπής του ισοβουτυλενίου σε MTBE. Έτσι, έγινε έμμεσος υπολογισμός της μετατροπής που επιτυγχάνεται στον αδιαβατικό αντιδραστήρα K4402 μέσω της επίλυσης του ισοζυγίου ενέργειας, με βάση τη θερμοκρασιακή διαφορά των ρευμάτων εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα, όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα στη συνέχεια. Ακολούθως, η μετατροπή που υπολογίστηκε στο δεύτερο αντιδραστήρα, αφαιρέθηκε από την συνολική μετατροπή και έτσι προέκυψε η μετατροπή που επιτυγχάνεται στον πρώτο αντιδραστήρα.

### 4.1 Συλλογή πειραματικών δεδομένων

Από το διυλιστήριο ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου, λήφθηκαν οκτώ διαφορετικά σετ μετρήσεων λειτουργικών δεδομένων μόνιμης κατάστασης σε ένα διάστημα οκτώ ωρών σε οκτώ διαφορετικές ημερομηνίες. Οι τρεις ημερομηνίες αφορούσαν στον ίδιο μήνα (Μάρτιος 2017), ενώ για λόγους πληρότητας τα υπόλοιπα σετ μετρήσεων ανάγονται σε ένα διάστημα έξι μηνών, από τον Οκτώβριο του 2016. Συγκεκριμένα, λήφθηκαν δεδομένα για τις ογκομετρικές ροές, συστάσεις και πειραματικές πυκνότητες των ρευμάτων εισόδου (μεθανόλης και βουτενίων) καθώς και των ρευμάτων εξόδου (ΜΤΒΕ προϊόντος και C4RAFF). Επιπλέον, λήφθηκαν δεδομένα για τις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων. Τα δεδομένα παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα ΙΙ. Στο διάστημα των οκτώ ωρών στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις, τα δεδομένα που λήφθηκαν ήταν σε μόνιμη κατάσταση. Επομένως, λήφθηκε ένας μέσος όρος αυτών κατά την διάρκεια κάθε μέρας. Στα Διαγράμματα 4.2-4.5, παρουσιάζονται οι ημερήσιες ογκομετρικές παροχές ως ο μέσος όρος των οκτώ μετρήσεων κάθε μέρας, για τα ρεύματα εισόδου μεθανόλης και βουτενίων, του ΜΤΒΕ καθώς

και του ρεύματος των ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων (C4RAFF).



Διάγραμμα 4.1. Ημερήσιες ογκομετρικές ροές τροφοδοσίας βουτενίων (BUTENES).



Διάγραμμα 4.2. Ημερήσιες ογκομετρικές ροές τροφοδοσίας μεθανόλης (MeOH).



Διάγραμμα 4.3. Ημερήσιες ογκομετρικές ροές ρεύματος ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων (C4Raff).



Διάγραμμα 4.4. Ημερήσιες ογκομετρικές ροές ρεύματος παραγόμενου MTBE.

Πέραν από κάποιες διακυμάνσεις που συμβαίνουν κυρίως στις 17 Νοεμβρίου και 1η Οκτωβρίου, οι ογκομετρικές ροές εισόδου και εξόδου έχουν παραπλήσιες τιμές. Αξίζει να σημειωθεί, επίσης, ότι η δυναμικότητα της μονάδας έχει αυξηθεί σε σχέση με την δυναμικότητα που λήφθηκε υπόψη στις δύο προηγούμενες διπλωματικές εργασίες, [1,2], γεγονός που αποτελεί ακόμα ένα λόγο για τον οποίο απαιτούνται νέες προσαρμογές των σταθερών των κινητικών εκφράσεων προκειμένου να προσομοιάζουν με ακρίβεια τα νέα λειτουργικά δεδομένα της μονάδας.

### 4.2 Υπολογισμός Μετατροπής Αδιαβατικού Αντιδραστήρα Κ4402

Όπως προαναφέρθηκε, ο υπολογισμός της μετατροπής στον αδιαβατικό αντιδραστήρα, K4402, πραγματοποιήθηκε έμμεσα, με αξιοποίηση της πληροφορίας της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ της εισόδου και της εξόδου του. Πιο συγκεκριμένα, με βάση το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, σε ένα ανοικτό σύστημα ισχύει ότι:

$$Q = \Delta H \tag{4.1}$$

$$Q = H^{\pi\rho} - H^{\alpha\nu\tau} + \Delta H_r \tag{4.2}$$

Όπου Q η θερμότητα που δέχεται το σύστημα από το περιβάλλον, ΔΗ η μεταβολή ενθαλπίας,  $H^{\pi\rho}$  $H^{\alpha\nu\tau}$ η ενθαλπία προϊόντων και αντιδρώντων ,  $\Delta H_r$  η ενθαλπία αντίδρασης. [3]

Θεωρώντας ως θερμοκρασία αναφοράς τη θερμοκρασία T=298.15 K, ισχύει ότι:

$$Q = m_{\pi\rho} \overline{C p^{\pi\rho}} (T^{\pi\rho} - 298.1) - m_{\alpha\nu\tau} \overline{C p^{\alpha\nu\tau}} (T^{\alpha\nu\tau} - 298.15) + n_{IB} \Delta H_r^0$$
(4.3)

Όπου  $m_{\pi\rho} m_{\alpha\nu\tau}$  οι ροές προϊόντων, αντιδρώντων στον αντιδραστήρα Κ4402,  $\overline{Cp^{\pi\rho}} \overline{Cp^{\alpha\nu\tau}}$  η μέση θερμοχωρητικότητα ρεύματος προϊόντων και αντιδρώντων αντίστοιχα,  $T^{\pi\rho}$ ,  $T^{\alpha\nu\tau}$  οι θερμοκρασίες προϊόντων και αντιδρώντων αντίστοιχα,  $n_{IB}$  moles ισοβουτυλενίου που αντέδρασαν,  $\Delta H_r^O$  πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης (1 atm, 298.15 K).

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η παραδοχή ότι Q = 0, εφόσον ο αντιδραστήρας είναι αδιαβατικός, καθώς και οι παραδοχές της σταθερής γραμμομοριακής ροής ( $m_{\pi\rho} = m_{av\tau} = m$ ) και  $\overline{Cp^{\pi\rho}} = \overline{Cp^{av\tau}}$ καθώς η μετατροπή που επιτυγχάνεται στον αδιαβατικό αντιδραστήρα είναι ελάχιστη.

Με βάση τις πιο πάνω παραδοχές, η σχέση (4.3) καταλήγει τελικά:

$$-n_{IB}\Delta H_r^0 = m \overline{Cp} \ (T^{\pi\rho} - T^{\alpha\nu\tau}) \tag{4.4}$$

Με αντικατάσταση των σχέσεων (4.5) και (4.6) στην σχέση (4.4), προκύπτει η σχέση (4.7).

$$\boldsymbol{n}_{IB} = \frac{\boldsymbol{m}_{IB}}{\boldsymbol{M}\boldsymbol{r}_{IB}} \tag{4.5}$$

$$\Delta T_{K4402} = (T^{\pi\rho} - T^{\alpha\nu\tau}) \tag{4.6}$$

$$-\frac{m_{IB}}{Mr_{IB}}\Delta H_r^0 = m \overline{Cp} \ \Delta T_{K4402}$$
(4.7)

Όπου  $\Delta T_{K4402}$  η θερμοκρασιακή διαφορά στον K4402,  $m_{IB}$  η μάζα ισοβουτυλενίου που αντέδρασε, m η μαζική ροή εισόδου K4402 και  $Mr_{IB}$  η μοριακή μάζα ισοβουτυλενίου.

Η πειραματική διαφορά της θερμοκρασίας του K4402 ( $\Delta T_{K4402}$ ), λήφθηκε από τον Πίνακα II-6 του Παραρτήματος II.

Η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης ( $\Delta H_r^0$ ), υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta H_r^0 = \Sigma v_i \Delta H_f^0 \tag{4.8}$$

Όπου  $v_i$ ο στοιχειομετρικός συντελεστής συστατικών αντίδρασης και  $\Delta H_f^o$ η ενθαλπία σχηματισμού στην πρότυπη κατάσταση.

Οι τιμές του  $\Delta H_{f}^{o}$ , λήφθηκαν από τον DIPPR [4] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1

Πίνακας 4.1.  $\Delta H_{f}^{o}$  συστατικών αντίδρασης που λήφθηκαν από τον DIPPR [4].

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	$\Delta H_{f}^{o}$ (kcal/mol)	$\nu_i$
Ισοβουτυλένιο	-4.04	-1
Μεθανόλη	-48.01	-1
MTBE	-69.97	1

Με αντικατάσταση των τιμών του Πίνακα 4.1 στην σχέση (4.8), προκύπτει τελικά:

$$\Delta H_r^0$$
=-17.93 kcal/mol

Η μέση θερμοχωρητικότητα (*Cp*), υπολογίζεται με βάση την σχέση (4.9):

$$\overline{Cp} = \sum x_i Cp_i \tag{4.9}$$

Όπου  $x_i$  η σύσταση του συστατικού i στο ρεύμα τροφοδοσίας του Κ4402 και  $Cp_i$  η θερμοχωρητικότητα του καθαρού συστατικού i.

Η διαδικασία εύρεσης των συστάσεων ( $x_i$ ), της μαζικής ροής της τροφοδοσίας (m), καθώς και ο υπολογισμός της μέσης θερμοχωρητικότητας ( $\overline{Cp}$ ) παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα ΙΙΙ.

Στον Πίνακα 4.2, συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επίλυση του ισοζυγίου ενέργειας (4.7) για κάθε σετ μόνιμης κατάστασης.

Πίνακας 4.2. Δεδομένα και αποτελέσματα ισοζυγίου ενέργειας για κάθε σετ πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από το διυλιστήριο.

	23-Mar	16-Mar	9-Mar	16-Feb	9-Feb	1-Oct	1-Dec	17-Nov
Cp (kcal/kg·K)	0.5875	0.5885	0.5886	0.5867	0.5861	0.5904	0.5891	0.5876
m (kg/hr)	35331.23	35302.25	35318.69	35334.06	35281.15	33764.51	35288.45	32202.66
ΔТ (К)	2.40	2.40	2.26	1.59	1.52	0.97	0.49	5.57
$\Delta H^0_r(\text{kcal/mol})$		-17.93						
Mr <sub>ıB</sub> (kg/kmol)	56.106							
m <sub>IB</sub> (kg)	156.23	156.36	147.21	103.34	98.88	60.79	32.09	330.68

Προκειμένου να υπολογιστεί η συνολική μετατροπή, λήφθηκαν οι ογκομετρικές ροές εισόδου τροφοδοσίας στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα Κ4401 από τον Πίνακα ΙΙ-1 και οι συστάσεις ισοβουτυλενίου από τον Πίνακα ΙΙ-2 του Παραρτήματος ΙΙ.

Λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων ως προς την σύσταση του ρεύματος εξόδου του δεύτερου αντιδραστήρα K4402, το ισοβουτυλένιο που δεν αντέδρασε υπολογίστηκε ως το άθροισμα της

μαζικής ροής του στο ρεύμα του παραγόμενου MTBE και στο ρεύμα C4RAFF, για τα οποία υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ροής στον Πίνακα ΙΙ-1 και σύστασης στους Πίνακες ΙΙ-3 και ΙΙ-4 αντίστοιχα, του Παραρτήματος ΙΙ.

Οι πυκνότητες των ρευμάτων βουτενίων τροφοδοσίας, C4RAFF και MTBE προϊόντος υπολογίστηκαν από το Aspen με βάση τις πειραματικές συστάσεις των ρευμάτων. Προκειμένου να βρεθεί η πυκνότητα του παραγόμενου ρεύματος MTBE στο Aspen Plus, τα κλάσματα C4-CUT και C5-CUT χαρακτηρίστηκαν ως ισοβουτάνιο και ισοπεντάνιο αντίστοιχα, ενώ αντί για τα συστατικά 3,4,4-trimethyl-1-pentene και 3,4,4-trimethyl-trans-2-pentene χρησιμοποιήθηκε το 2,4,4-trimethyl-1-pentene. Επιπλέον, στο C4-RAFF το υπόλειμμα (<0.05%) δεν λήφθηκε υπόψη στους υπολογισμούς της πυκνότητας στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen.

Στον Πίνακα 4.3, παρουσιάζονται οι μαζικές ροές ισοβουτυλενίου στην είσοδο του αντιδραστήρα K4401 και στην έξοδο της πρώτης αποστακτικής στήλης (N4401), που προέκυψαν από τις πειραματικές ογκομετρικές ροές και συστάσεις που λήφθηκαν από το διυλιστήριο καθώς και τις πυκνότητες που υπολογίστηκαν από το Aspen Plus.

Πίνακας 4.3. Μαζικές ροές ισοβουτυλενίου στην είσοδο του αντιδραστήρα Κ4401 και στην έξοδο της στήλης κλασμάτωσης MTBE (N4401).

Poές (kg/h)	23-Mar	16-Mar	9-Mar	16-Feb	9-Feb	1-Oct	1-Dec	17-Nov
Είσοδος Κ4401	2500.38	3403.53	2499.25	3595.25	2871.30	3562.33	7977.44	1867.08
C4RAFF	291.60	288.10	286.63	330.30	357.51	251.00	273.96	355.34
ΜΤΒΕ προϊόν	7.47	10.28	7.63	11.02	9.39	12.15	24.65	5.54
Έξοδος σύνολο	299.07	298.38	294.26	341.32	366.90	263.15	298.62	360.88

Η συνολική μετατροπή ( $x_{\sigma \nu \nu o \lambda}$ ), η μετατροπή στον αδιαβατικό αντιδραστήρα K4402 ( $x_{k4402}$ ) καθώς και η μετατροπή στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα K4401 ( $x_{k4401}$ ) υπολογίζονται από τις σχέσεις (4.10) - (4.12) και οι μετατροπές που προκύπτουν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

$$x_{\sigma \nu \nu o \lambda} = \frac{m_{IB} \, \varepsilon \iota \sigma \circ \delta o \upsilon - m_{IB} \, \varepsilon \xi \circ \delta o \upsilon}{m_{IB} \, \varepsilon \iota \sigma \circ \delta o \upsilon} \tag{4.10}$$

$$x_{K4402} = \frac{m_{IB} \pi o \upsilon \, a \upsilon \tau \varepsilon \delta \rho a \sigma \varepsilon}{x_{\sigma \upsilon \upsilon o \lambda} \cdot m_{IB} \, \varepsilon \iota \sigma \circ \delta o \upsilon}$$
(4.11)

$$x_{K4401} = x_{\sigma \nu \nu o \lambda} - x_{K4402} \tag{4.12}$$

Πίνακας 4.4. Μετατροπές που προέκυψαν από την επίλυση του ισοζυγίου ενέργειας.

% Μετατροπή	23-Mar	16-Mar	9-Mar	16-Feb	9-Feb	1-Oct	1-Dec	17-Nov
Συνολική	88.0	91.2	88.2	90.5	87.2	92.6	96.3	80.7
K4402	6.90	4.91	6.49	3.10	3.84	1.80	0.41	21.08
K4401	80.94	86.20	81.55	87.33	83.27	90.77	95.84	58.72

Δεδομένου ότι τα τρία τελευταία σετ του Πίνακα 4.4, προέκυψαν από ακραίες θερμοκρασιακές διαφορές, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2, θεωρήθηκε σκόπιμο να μη ληφθούν υπόψη στην περαιτέρω ανάλυση. Επομένως, προκειμένου να βρεθεί η μετατροπή στον δεύτερο αντιδραστήρα, λήφθηκε ο μέσος όρος των πέντε μετατροπών που προέκυψαν τις πρώτες πέντε μέρες. Η τιμή αυτή

προέκυψε ίση με 5%. Όσον αφορά στη μετατροπή που επιτυγχάνεται στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα K4401, αυτή αναμένεται ελάχιστη, της τάξης του 0-1%, όπως επίσης προέκυψε και από την προηγούμενη μελέτη.[1] Τέλος, για την συνολική μετατροπή θα θεωρηθεί μια τιμή περίπου 92% η οποία προσεγγίζει τις παραπάνω τιμές. Από εδώ και στο εξής, για την υπόλοιπη μελέτη, αυτές οι μετατροπές θα αναφέρονται ως *λειτουργικά δεδομένα*.

# 4.3 Προσαρμογή κινητικών δεδομένων

#### 4.3.1 Αποτελέσματα προσομοίωσης τμήματος αντίδρασης

Στον Πίνακα 4.5, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν με βάση τις τρείς κινητικές που μελετήθηκαν, χρησιμοποιώντας τις κινητικές εκφράσεις των ρυθμών όπως ακριβώς δίνονται στις αντίστοιχες δημοσιεύσεις [5,6,7] στο τμήμα αντίδρασης της μονάδας. Οι μετατροπές αυτές, συγκρίνονται με τις μετατροπές που υπολογίστηκαν στο υποκεφάλαιο 4.2, οι οποίες όπως προαναφέρθηκε, θα αναφέρονται ως λειτουργικά δεδομένα.

Πίνακας 4.5. Μετατροπές που προέκυψαν στους αντιδραστήρες με βάση τις παραμέτρους των κινητικών των αντίστοιχων δημοσιεύσεων [5,6,7] και σύγκρισή τους με τα λειτουργικά δεδομένα.

% Μετατροπή ισοβουτυλενίου	Hoffmann et al.[5]	Parra et al.[6]	Caetano et al. [7]	Λειτουργικά δεδομένα
K4401	94.53	87.25	92.85	87
КЕФАЛН К4401	0.74	6	0.00	0-1
К402	1.11	2.35	0.08	5
ΣΥΝΟΛΙΚΗ	96.37	95.73	92.93	92

Αρχικά, παρατηρείται ότι, μόνο η κινητική Parra et al.[6], πλησιάζει την μετατροπή που υπολογίστηκε με βάση τα πειραματικά δεδομένα στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα K4401 καθώς τόσο η κινητική Hoffman et al.[5] όσο και η κινητική Caetano et al.[7], παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις.

Όσον αφορά στην κεφαλή του αντιδραστήρα K4401, όπου η επιθυμητή μετατροπή πρέπει να είναι ελάχιστη (0-1%), παρατηρείται ότι μόνο οι κινητικές Caetano et al.[7] και Hoffmann et al.[5] ικανοποιούν αυτή την προδιαγραφή ενώ η κινητική Parra et al.[6] δίνει μετατροπή της τάξης του 6%.

Τέλος, μόνο η κινητική Parra et al.[6] πλησιάζει πιο κοντά στην επιθυμητή μετατροπή στον δεύτερο αντιδραστήρα K4402, καθώς οι άλλες δύο κινητικές οδηγούν σε μετατροπές της τάξης του 1%. Όσον αφορά στη συνολική μετατροπή από την συστοιχία των αντιδραστήρων, και οι τρείς κινητικές δίνουν μεγαλύτερες τιμές συγκρινόμενες με τα λειτουργικά δεδομένα, με την κινητική Caetano et al.[7] να αποκλίνει λιγότερο και την κινητική Hoffmann et al.[5] περισσότερο. Αυτό, μπορεί να οφείλεται επίσης στο γεγονός ότι οι παράλληλες αντιδράσεις που μπορεί να τροποποιήσουν την κατανομή των συστατικών άρα και τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης δεν έχουν ληφθεί υπόψη στην παρούσα μελέτη.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι οι κινητικές Parra et al.[6] και Caetano et al.[7], περιγράφουν καλύτερα το ρυθμό της αντίδρασης σε σχέση με την κινητική Hoffmann et al.[5], η οποία ενώ λαμβάνει υπόψη τις ενεργότητες των συστατικών και άρα αναμενόταν να ήταν πιο ακριβής, τελικά αποκλίνει περισσότερο από τις άλλες τόσο στην συνολική μετατροπή όσο και στη μετατροπή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα K4401. Παρόλα αυτά, ακολουθεί προσαρμογή των σταθερών και των τριών κινητικών στα λειτουργικά δεδομένα και από την σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, επιλέγεται η κινητική που παρουσιάζεται στα επόμενα υποκεφάλαια.

#### 4.3.2 Προσαρμογή παραμέτρων κινητικής Parra et al.[6]

Αρχικά, έγινε προσπάθεια προσαρμογής των παραμέτρων της κινητικής Parra et al.[6], στα λειτουργικά δεδομένα και χρήση των ίδιων προσαρμογών και στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα και στον αδιαβατικό, που από εδώ και στο εξής θα αναφέρονται ως ομοιόμορφη προσαρμογή. Οι αρχικές τιμές των σταθερών της κινητικής Parra et al.[6] όπως εισήχθησαν στο Aspen, δίνονται στον Πίνακα 3.2.

Στο Παράρτημα IV, παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες μετατροπές που προέκυψαν με αλλαγές των τιμών των παραμέτρων  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$  των σταθερών ρόφησης  $K_1$  και  $K_2$ . Σε κάθε δοκιμή οι υπόλοιπες σταθερές δεν μεταβάλλονταν. Στη συνέχεια, έγινε προσπάθεια προσαρμογής των σταθερών  $C_1$  και  $C_2$  της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης ενώ οι υπόλοιπες σταθερές παρέμειναν ως είχαν. Οι δοκιμές αυτές παρουσιάζονται επίσης στο Παράρτημα IV.

Στον Πίνακα IV-11 του Παραρτήματος IV, η τιμή  $lnC_1$ =-9.56 καθώς και στον Πίνακα IV-12 η τιμή  $C_2$ =3966.67 πλησιάζουν την συνολική επιθυμητή μετατροπή καθώς και την μετατροπή στον δεύτερο αντιδραστήρα. Όσον αφορά στις δοκιμές που έγιναν στις σταθερές ρόφησης, πιο κοντά στις επιθυμητές μετατροπές, πλησιάζει η προσαρμογή του  $lnA_2$  και  $B_1$  στις τιμές -14.05 και 5000 αντίστοιχα του Πίνακα IV-7 του Παραρτήματος IV, εφόσον πλησιάζει την επιθυμητή μετατροπή στον αδιαβατικό αντιδραστήρα καθώς και την συνολική επιθυμητή επιθυμητή μετατροπή στον αδιαβατικό αντιδραστήρα καθώς και την συνολική επιθυμητή μετατροπή. Η τελευταία προσαρμογή κρίνεται πιο σωστή δεδομένου ότι δεν μεταβάλλει την σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης. Παρόλα αυτά στην κεφαλή του αντιδραστήρα η προσαρμογή αυτή αποτυγχάνει να πλησιάσει την τιμή 0-1%.

Προκειμένου, λοιπόν, να επιτευχθεί και η μηδενική μετατροπή στην κεφαλή του αντιδραστήρα, ακολούθησαν διαφορετικές προσαρμογές των σταθερών της κινητικής Parra et al.[6] σε κάθε αντιδραστήρα, που στο εξής θα αναφέρονται ως διαφορετική προσαρμογή. Συγκεκριμένα, η σταθερά A<sub>1</sub>, έλαβε διαφορετικές τιμές σε κάθε αντιδραστήρα, ενώ οι υπόλοιπες σταθερές δεν μεταβλήθηκαν.

Τα αποτελέσματα για τον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα φαίνονται στον Πίνακα 4.6. από όπου επιλέγεται τελικά η τιμή  $lnA_1 = -10.44$ , η οποία βρίσκεται σε καλύτερη συμφωνία με τα λειτουργικά δεδομένα.

lnA <sub>1</sub>	% МЕТАТРОПН К4401
-10	52.90
-10.22	71.07
-10.33	79.80
-10.43	86.27
-10.44	86.95
-10.45	87.25
-10.5	89.60
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87

Πίνακας 4.6. Μετατροπές ισοβουτυλενίου στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα K4401 με μεταβολή της σταθεράς Α<sub>1</sub> της κινητικής Parra et al.[6] μόνο σε αυτόν με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [6].

Ακολούθως, γίνεται προσαρμογή της σταθεράς Α<sub>1</sub> στην κινητική η οποία χρησιμοποιείται στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, με στόχο την επίτευξη μετατροπής 0-1%, όπως

παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.7, όπου και επιλέγεται η τιμή  $lnA_1 = -8$ , η οποία δίνει μετατροπή 0.1%.

Πίνακας 4.7. Μετατροπές ισοβουτυλενίου στην κεφαλή του αντιδραστήρα Κ4401 με μεταβολή της σταθεράς Α<sub>1</sub> της κινητικής Parra et al.[6] σε αυτή με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [6].

lnA <sub>1</sub>	% ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΚΕΦΑΛΗΣ Κ4401
-8	87.05
-8.2	87.10
-8.4	87.17
-8.6	87.28
-9	87.66
-9.8	89.94
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87

Τέλος, γίνεται προσαρμογή στον αδιαβατικό αντιδραστήρα με στόχο επίτευξης μετατροπής της τάξης του 5% και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.8 από όπου και επιλέγεται η τιμή  $lnA_1 = -9.7$ .

Πίνακας 4.8. Μετατροπή ισοβουτυλενίου στον αντιδραστήρα K4402 με μεταβολή της σταθεράς A<sub>1</sub> της κινητικής Parra et al.[6] μόνο σε αυτόν με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [6].

lnA <sub>1</sub>	% МЕТАТРОПН К4402
-9.50	90.94
-9.56	91.29
-9.61	91.67
-9.70	92.05
-9.72	92.44
-9.78	92.83
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	92

#### 4.3.3 Προσαρμογή παραμέτρων κινητικής Hoffmann et al.[5]

Οι αρχικές τιμές των σταθερών της κινητικής Hoffmann et al.[5], όπως αυτές εισήχθησαν στο Aspen, παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 3.1. Στο Παράρτημα V, παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες μετατροπές που προέκυψαν με βάση ομοιόμορφες προσαρμογές της προεκθετικής σταθεράς k(T<sub>o</sub>) καθώς και της ενέργειας ενεργοποίησης (Ε) και στους δύο αντιδραστήρες καθώς και στην κεφαλή. Παρόλα αυτά, δεν ήταν δυνατόν να επιτευχθούν οι επιθυμητές μετατροπές χρησιμοποιώντας τις ίδιες τιμές παραμέτρων σε όλους τους αντιδραστήρες και ως εκ τούτου, έγινε προσαρμογή διαφορετικών τιμών παραμέτρων σε κάθε αντιδραστήρα.

Στον Πίνακα 4.9. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής του προεκθετικού παράγοντα  $k(T_o)$  στην κινητική που χρησιμοποιείται στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα, K4401, ούτως ώστε να επιτευχθεί μετατροπή της τάξης του 87% οπότε και επιλέγεται η τιμή  $k(T_o)=8.06 \cdot 10^{-4} \frac{kmol}{kqs}$ .

Πίνακας 4.9. Μετατροπές που προέκυψαν με αλλαγή της προεκθετικής σταθεράς k(T<sub>o</sub>) της κινητικής Hoffmann et al.[5] μόνο στον αντιδραστήρα K4401 με την ενέργεια ενεργοποίησης να έχει την αρχική της τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [5].

$10^{4} \cdot k(T_{o})  (\frac{kmol}{kgs})$	% МЕТАТРОПН К4401
6.89	80.94
7.59	84.77
8.06	86.90
8.30	87.84
8.53	88.70
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87

Στη συνέχεια, προσαρμόζεται ξανά η τιμή του προεκθετικού παράγοντα k(T<sub>o</sub>), ούτως ώστε να επιτευχθεί μετατροπή της τάξης του 0-1% στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα K4401, δηλαδή περίπου 87-88% συνολική μετατροπή στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα K4401. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.10 οπότε και επιλέγεται η τιμή k(To)= $2 \cdot 10^{-5} \frac{kmol}{kgs}$ , για την κινητική που χρησιμοποιείται στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα K4401.

Πίνακας 4.10. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με αλλαγή της προεκθετικής σταθεράς k(T<sub>o</sub>) της κινητικής Hoffmann et al.[5] μόνο στην κεφαλή του πρώτου αντιδραστήρα K4401 με την ενέργεια ενεργοποίησης να έχει την αρχική της τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [5].

$10^5 \cdot k(T_o) \left(\frac{kmol}{kg s}\right)$	% ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΚΕΦΑΛΗΣ Κ4401
2.00	87.22
2.78	87.35
3.56	87.47
4.33	87.59
5.11	87.72
5.89	87.74
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87

Τέλος, στην κινητική που χρησιμοποιείται στον αδιαβατικό αντιδραστήρα, K4402, προσαρμόζεται η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης (Ε), ούτως ώστε να επιτευχθεί μετατροπή της τάξης του 5% και συνολική μετατροπή περίπου της τάξης του 92%. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.11 οπότε και επιλέγεται η τιμή E=6555.56 cal/mol, η οποία καταλήγει σε συνολική μετατροπή 91.97%.

Πίνακας 4.11. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με αλλαγή της ενέργειας ενεργοποίησης (Ε) της κινητικής Hoffmann et al.[5] στο δεύτερο αντιδραστήρα K4402 με την προεκθετική σταθερά k(T<sub>o</sub>) να έχει την αρχική της τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [5].

E (cal/mol)	% МЕТАТРОПН К4402
22069.36	87.59
6666.67	91.90
6555.56	91.97
6444.44	92.04
6111.11	92.25
8444.44	90.86
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	92

#### 4.3.4 Προσαρμογή παραμέτρων κινητικής Caetano et al.[7]

Οι αρχικές τιμές των σταθερών της κινητικής Caetano et al.[7], όπως αυτές εισήχθησαν στο Aspen, παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 3.3. Οι προσαρμογές που έγιναν παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα VI. Η προσαρμογή που επιτυγχάνει μετατροπές που πλησιάζουν τις επιθυμητές είναι D<sub>0</sub>=32.67 και E=31900 cal/mol του Πίνακα VI-7.

Δεδομένου όμως ότι κανένας συνδυασμός δεν επιτυγχάνει σχεδόν μηδενική μετατροπή στην κεφαλή του αντιδραστήρα, έγιναν διαφορετικές προσαρμογές της κινητικής σε κάθε αντιδραστήρα.

Στον Πίνακα 4.12, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής της κινητικής στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα K4401 από όπου επιλέγεται η τιμή  $k(T_o)$  =3.23 ·10<sup>15</sup> 1/s η οποία επιτυγχάνει την επιθυμητή μετατροπή.

Πίνακας 4.12. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με αλλαγή της προεκθετικής σταθεράς (k(T<sub>o</sub>)) της κινητικής Caetano et al.[7] στον αντιδραστήρα K4401, με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή όπως προτείνεται στην δημοσίευση [7].

$10^{-15} \cdot k(T_o)$ (1/s)	% МЕТАТРОПН К4401
3.03	85.82
3.10	86.24
3.17	86.64
3.23	87.01
3.30	87.38
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87

Ακολούθως, γίνεται προσαρμογή της κινητικής στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.13 οπότε επιλέγεται η τιμή  $k(T_o) = 5 \cdot 10^{14}$  1/s.

Πίνακας 4.13. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με αλλαγή της προεκθετικής σταθεράς (k(T<sub>o</sub>)) της κινητικής Caetano et al.[7] στην κεφαλή του αντιδραστήρα K4401, με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή.

10 <sup>-14</sup> · k(T <sub>o</sub> ) (1/s)	% ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΚΕΦΑΛΗΣ Κ4401
5.00	88.02
5.11	88.04
5.22	88.06
5.33	88.08
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87

Τέλος, γίνεται η προσαρμογή στον αδιαβατικό αντιδραστήρα Κ4402, μεταβάλλοντας αυτή την φορά την ενέργεια ενεργοποίησης Ε. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.14 οπότε και επιλέγεται η τιμή E=3.523·10<sup>4</sup> cal/mol.

Πίνακας 4.14. Μετατροπές που προέκυψαν με αλλαγή της ενέργειας ενεργοποίησης (Ε) της κινητικής Caetano μόνο στον δεύτερο αντιδραστήρα, με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την αρχική τους τιμή.

$10^{-4}$ $\cdot$ E (cal/mol)	% МЕТАТРОПН К4402
3.49	92.67
3.51	92.48

3.521	92.21
3.523	92.07
3.54	91.50
3.56	91.10
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	92

## 4.4 Σύνοψη Αποτελεσμάτων

Στον Πίνακα 4.15, παρουσιάζονται οι μετατροπές που προέκυψαν με εφαρμογή της κάθε κινητικής στο τμήμα αντίδρασης με τις ομοιόμορφες και διαφορετικές προσαρμογές σε κάθε αντιδραστήρα καθώς και στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα.

Πίνακας 4.15. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με διαφορετικές και ομοιόμορφες προσαρμογές των σταθερών για τις κινητικές Parra et al.[6], Caetano et al.[7] και Hoffmann et al.[5] στο τμήμα αντίδρασης.

% МЕТАТРОПН	K4401	КЕФАЛН К4401	K4402		
ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ					
Parra et al.[6]	79.68	86.12	91.94		
Caetano et al.[7]	86.35	89.05	91.91		
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ					
Parra et al.[6]	86.95	87.05	92.05		
Caetano et al.[7]	87.01	88.02	92.07		
Hoffmann et al.[5]	86.90	87.22	91.97		
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87	92		

Από τον Πίνακα 4.15, φαίνεται ότι και οι τρείς κινητικές με τις διαφορετικές προσαρμογές στον κάθε αντιδραστήρα, επιτυγχάνουν τις επιθυμητές μετατροπές με βάση τα λειτουργικά δεδομένα. Όσον αφορά στις ομοιόμορφες προσαρμογές όμως, η κινητική Hoffmann et al.[5], πάλι δεν οδήγησε σε καλή προσαρμογή. Επομένως, κρίνεται σωστό να μην εξεταστεί περαιτέρω. Στο επόμενο κεφάλαιο, οι κινητικές με τις προσαρμοσμένες σταθερές, εφαρμόζονται στην συνολική προσομοίωση και από αυτές επιλέγεται η πιο κατάλληλη για την περιγραφή της αντίδρασης παραγωγής MTBE.

### 4.5 Βιβλιογραφία

[1] Κυλιντηρέα, Α., Προσομοίωση λειτουργίας για την αύξηση παραγωγικότητας μονάδας παραγωγής MTBE, Διπλωματική Εργασία 2010.

[2] Μυλωνά Π., Αριστοποίηση μονάδας διαχωρισμού ΜΤΒΕ διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus, Διπλωματική εργασία 2016.

[3] Dimitrios P.Tassios, Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2001:p.267-270, p.474-498.

[4] Daubert, T. and R. Danner, Physical and thermodynamic properties of pure compounds: data compilation. Hemisphere, New York, 1989.

[5] Rehfinger, A. and U. Hoffmann, *Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin—I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities*. Chemical Engineering Science, 1990,45(6):p. 1605-1617.

[6] Parra, D., et al., *Kinetic study of mtbe liquid-phase synthesis using C4 olefinic cut*. Chemical Engineering Science, 1994. 49(24, Part A):p. 4563-4578.

[7] Caetano, N.S., J.M. Loureiro, and A.E. Rodrigues, *MTBE synthesis catalysed by acid ion exchange resins: Kinetic studies and modeling of multiphase batch reactors*. Chemical Engineering Science, 1994. 49(24):p. 4589-4604.

# 5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΣΤΗ ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ

## 5.1 Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης

Στον Πίνακα 5.1, παρουσιάζονται οι μετατροπές που προέκυψαν στη συνολική προσομοίωση με εφαρμογή των κινητικών Parra et al. [1] και Caetano et al. [2] με τις ομοιόμορφες και διαφορετικές προσαρμογές σε κάθε αντιδραστήρα όπως προέκυψαν στα υποκεφάλαια 4.3.2 και 4.3.4 αντίστοιχα.

Πίνακας 5.1. Μετατροπή ισοβουτυλενίου στην συνολική προσομοίωση με τις κινητικές Parra et al.[1] και Caetano et al.[2] με ομοιόμορφη και διαφορετική προσαρμογή παραμέτρων στους αντιδραστήρες αντίστοιχα.

% МЕТАТРОПН	K4401	КЕФАЛН К4401	K4402		
ομοιομορφή προσαρμογή					
Parra et al.[1]	79.50	86.07	92.03		
Caetano et al.[2]	87.25	89.92	92.68		
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ					
Parra et al.[1]	86.55	86.66	92.01		
Caetano et al.[2]	87.16	88.20	92.46		
Λειτουργικά δεδομένα	87	87	92		

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 5.2, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συνολικής προσομοίωσης με τις κινητικές Parra et al.[1] και Caetano et. al.[2] με ομοιόμορφη (OM) και διαφορετική (ΔΙΑ) προσαρμογή των σταθερών σε κάθε αντιδραστήρα και συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από το διυλιστήριο.

Πίνακας 5.2. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με κινητικές Parra et al.[1] και Caetano et al.[2] με ομοιόμορφες (OM) και διαφορετικές (ΔΙΑ) προσαρμογές σε κάθε αντιδραστήρα και σύγκριση με πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από το διυλιστήριο.

	BIOM.	Parra et al.[1] (ΔΙΑ)	Parra et al.[1] (OM)	Caetano et al.[2] (ΔΙΑ)	Caetano et al.[2] (OM)	
	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ Κ4401					
Μεθανόλη ανακύκλωσης (m³/hr)	0.7	0.76	0.76	0.77	0.81	
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ Κ4402						
Τ εξόδου (°C)	51.24	51.84	52.15	51.27	50.49	
ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ Ν4401						
Τ εισόδου (°C)	67.93	73.65	73.7	73.82	74.26	
Τ κορυφής (°C)	53.67	52.63	52.66	52.67	52.7	
Τ πυθμένα (°C)	122.82	115.08	114.97	115.23	110.05	
ΣΤΗΛΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ Ν4402 (ρεύμα C4RAFF)						
Μαζική ροή (m³/hr)	46.33	46.86	46.86	46.87	46.93	

κ.β. σύσταση ισοβουτυλενίου	0.0115	0.018	0.018	0.017	0.017
		ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚ	Η ΣΤΗΛΗ Ν4403		
Ροή εισόδου  (m³/h)	3.33	3.86	3.86	3.87	3.91
Τ εισόδου (°C)	65.98	65.38	65.43	66.91	67.77
Τ πυθμένα (°C)	120.20	120.08	120.08	121.78	123.05
Τ κορυφής (°C)	77.7	79.53	79.53	79.52	79.51
Καθαρότητα ΜΤΒΕ προϊόντος (κ.β)	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
10 <sup>5</sup> · Σύσταση νερού στο ρεύμα κορυφής (κ.β.)	6.53	6.52	6.52	6.73	6.64

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.2, τα αποτελέσματα των τεσσάρων κινητικών εμφανίζουν ελάχιστες διαφορές μεταξύ τους αλλά και σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Από τον Πίνακα 5.1, φαίνεται ότι η κινητική Parra et al.[1], πλησιάζει πιο κοντά στην επιθυμητή συνολική μετατροπή αφού η κινητική Caetano et al.[2] με την ομοιόμορφη και διαφορετική προσαρμογή οδηγεί σε μεγαλύτερες συνολικές μετατροπές.

Συγκρίνοντας τις δύο κινητικές Parra et al.[1], με την ομοιόμορφη προσαρμογή επιτυγχάνεται μετατροπή της τάξης του 7% στην κεφαλή του αντιδραστήρα ενώ με τις διαφορετικές προσαρμογές επιτυγχάνεται μετατροπή της τάξης του 0.1%. Παρόλο που παρουσιάζουν τόσο μεγάλη διαφορά, από τον Πίνακα 5.2, φαίνεται ότι οι διαφορές τους σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα δεν είναι σημαντικές. Επομένως, είναι φανερό ότι η μετατροπή που επιτυγχάνεται στην κεφαλή δεν επηρεάζει τα συνολικά αποτελέσματα της προσομοίωσης στο τμήμα διαχωρισμού οπότε και αποφασίστηκε να μην ληφθεί υπόψη η κεφαλή του αντιδραστήρα για την υπόλοιπη μελέτη, αλλά στη συνολική προσομοίωσης και τα τελικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο επόμενο υποκεφάλαιο.
## 5.2 Τροποποίηση συνολικής προσομοίωσης

Με βάση τα προηγούμενα αποτελέσματα, κατασκευάστηκε η συνολική προσομοίωση της μονάδας χωρίς να περιλαμβάνεται το τμήμα της κεφαλής του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα K4401 ως ένας ξεχωριστός αδιαβατικός αντιδραστήρας. Επομένως, η ποσότητα και το ύψος του καταλύτη που υπάρχουν στην κεφαλή του αντιδραστήρα προστέθηκαν στο ύψος και την ποσότητα του καταλύτη που είχαν εισαχθεί ως δεδομένα στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα. Οι αλλαγές που έγιναν στα δεδομένα του ισοθερμοκρασιακό στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3. Νέα δεδομένα του αντιδραστήρα Κ4401 όπως εισάγονται στη συνολική προσομοίωση χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η κεφαλή του αντιδραστήρα.

Ύψος( mm )	7769
Ποσότητα καταλύτη (kg)	8239

Στην συνέχεια, η κινητική Parra et al.[1] με την ομοιόμορφη και διαφορετική προσαρμογή, εισήχθη στη συνολική προσομοίωση χωρίς την κεφαλή του αντιδραστήρα. Οι μετατροπές που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4. Μετατροπή ισοβουτυλενίου στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra et al.[1] με ομοιόμορφη και διαφορετική προσαρμογή σταθερών σε κάθε αντιδραστήρα χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η κεφαλή του αντιδραστήρα K4401.

% МЕТАТРОПН		
K4401	K4402	ΣΥΝΟΛΙΚΗ
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ		
92.95	1.86	94.81
ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ		
85.73	6.57	92.29
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ		
87	5	92

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.4, οι προηγούμενες προσαρμογές δεν δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Κατά συνέπεια, απαιτείται νέα προσαρμογή των παραμέτρων, οπότε και κατασκευάστηκε το τμήμα αντίδρασης σε ξεχωριστό αρχείο χωρίς την κεφαλή. Το νέο διάγραμμα ροής του τμήματος αντίδρασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Τα αποτελέσματα αυτής της προσομοίωσης παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα VII.

Δεδομένου ότι και σε αυτή την περίπτωση δεν επιτεύχθηκε η επιθυμητή συνολική μετατροπή μέσω της ομοιόμορφης προσαρμογής των σταθερών των εκφράσεων ρυθμού, σε συνδυασμό με μια ικανοποιητική τιμή για την μετατροπή του αδιαβατικού αντιδραστήρα, ακολούθησαν διαφορετικές προσαρμογές της κινητικής Parra et al.[1] για κάθε αντιδραστήρα ξεχωριστά.

Αρχικά, προσαρμόστηκαν οι τιμές των σταθερών  $B_1$  και  $A_2$  μόνο στο τμήμα αντίδρασης ούτως ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή μετατροπή στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα K4401 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5.

Όπως φαίνεται, οι τρείς πιο πάνω προσαρμογές πλησιάζουν την επιθυμητή τιμή, αλλά στη συνολική προσομοίωση οι μετατροπές αυτές μεταβάλλονται. Κατά συνέπεια, έγινε αξιολόγηση των τιμών των

σταθερών του ρυθμού με βάση τα αποτελέσματα της συνολικής προσομοίωσης όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.6 από όπου και επιλέγονται οι τιμές  $B_1$ = 5000 και  $\ln A_2$  = -14.17.



Σχήμα 5.1. Νέο διάγραμμα ροής τμήματος αντίδρασης χωρίς την κεφαλή του αντιδραστήρα.

Πίνακας 5.5. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με προσαρμογή των σταθερών B<sub>1</sub> και A<sub>2</sub> στον αντιδραστήρα K4401 στο τμήμα αντίδρασης χωρίς κεφαλή με τις άλλες σταθερές να έχουν τις αρχικές τους τιμές.

B <sub>1</sub>	lnA <sub>2</sub>	<b>% МЕТАТРОПН К4401</b>
5000	-14	84.41
5000	-14.05	85.21
5000	-14.17	86.71
5000	-14.28	88.08
5000	-14.33	88.71
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ	ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87

Πίνακας 5.6. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με προσαρμογή των σταθερών B<sub>1</sub> και A<sub>2</sub> στον αντιδραστήρα K4401 με εφαρμογή στη συνολική προσομοίωση χωρίς την κεφαλή με τις άλλες σταθερές να έχουν τις αρχικές τους τιμές.

B <sub>1</sub>	lnA <sub>2</sub>	% МЕТАТРОПН К4401
5000	-14.17	86.86
5000	-14.28	88.44
5000	-14.33	89.07
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ	ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87

Ακολούθως, έγινε προσαρμογή της σταθεράς ρόφησης Α<sub>1</sub> στον αδιαβατικό αντιδραστήρα Κ4402. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας στο τμήμα αντίδρασης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με προσαρμογή της σταθεράς Α<sub>1</sub> στον αντιδραστήρα Κ4402 στο τμήμα αντίδρασης χωρίς κεφαλή με τις άλλες σταθερές να έχουν τις αρχικές τους τιμές.

lnA <sub>1</sub>	% МЕТАТРОПН К4402
-9.47	90.56
-9.58	91.27
-9.68	92.02
-9.7	92.14
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87

Όπως και στην περίπτωση του αντιδραστήρα K4401, έτσι και εδώ οι τιμές που εμφανίζουν την καλύτερη προσαρμογή αξιολογούνται στη συνέχεια στη συνολική προσομοίωση και τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.8 από όπου και επιλέγεται η τιμή  $lnA_1 = -9.68$ .

lnA <sub>1</sub>	% МЕТАТРОПН К4402
-9.58	91.24
-9.68	91.99
-9.7	92.09
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	92

Πίνακας 5.8. Μετατροπή ισοβουτυλενίου με προσαρμογή της σταθεράς Α<sub>1</sub> στον αντιδραστήρα K4402 στην συνολική προσομοίωση χωρίς κεφαλή με τις άλλες σταθερές να έχουν τις αρχικές τους τιμές.

Όπως φαίνεται από τους Πίνακες 5.6 και 5.8 οι διαφορετικές προσαρμογές της κινητικής Parra et al.[1] δίνουν ικανοποιητική τιμή για την συνολική μετατροπή καθώς και για την μετατροπή στον αντιδραστήρα K4402 κατά τη συνολική προσομοίωση. Επομένως, η κινητική Parra et al.[1], με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους για την έκφραση του ρυθμού κρίνεται ως η πιο κατάληλη για περιγραφή της αντίδρασης παραγωγής MTBE και συνεπώς χρησιμοποιείται στην περαιτέρω μελέτη.

Στον Πίνακα 5.9, συνοψίζονται οι τελικές προσαρμογές που έγιναν σε κάθε αντιδραστήρα καθώς και οι αντίστοιχες μετατροπές ισοβουτυλενίου που προέκυψαν σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 5.9. Τελικές προσαρμογές της κινητικής Parra et al.[1] σε κάθε αντιδραστήρα και οι μετατροπές που επιτυγχάνονται.

	ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΗ	NEA TIMH	% ME	ТАТРОПН
	ΣΤΑΘΕΡΑ		ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΕΝΗ ΑΠΟ ASPEN	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ
K4401	$A_2$ , $B_1$	$lnA_2 = -14.17$ B <sub>1</sub> =5000	86.86	87
K4402	A <sub>1</sub>	$lnA_{1} = -9.68$	5.13	5
Συνολική	-	-	91.99	92

Στα Διαγράμματα 5.1 και 5.2 παρουσιάζεται η μεταβολή των θερμοκρασιακών εξαρτήσεων των σταθερών ρόφησης K<sub>1</sub> και K<sub>2</sub> με βάση τις νέες προσαρμοσμένες παραμέτρους στον ισοθερμοκρασιακό και στον αδιαβατικό αντιδραστήρα αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.1. Μεταβολή θερμοκρασιακών εξαρτήσεων των σταθερών ρόφησης K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> με βάση τις νέες προσαρμοσμένες παραμέτρους στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα K4401



Διάγραμμα 5.2. Μεταβολή θερμοκρασιακής εξάρτησης της σταθεράς ρόφησης  $K_1$  με βάση την νέα προσαρμοσμένη παράμετρο στον αδιαβατικό αντιδραστήρα K4402

Από τα Διαγράμματα 5.1 και 5.2, φαίνεται ότι με τις νέες προσαρμοσμένες παραμέτρους, οι θερμοκρασιακές εξαρτήσεις των σταθερών ρόφησης  $K_1$ και  $K_2$  δεν αποκλίνουν πολύ από τις αρχικές θερμοκρασιακές εξαρτήσεις που προτείνονται στην δημοσίευση.[1]

## 5.3 Τελικά Αποτελέσματα - Συνολική Προσομοίωση

Στον Πίνακα 5.10, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν στη συνολική προσομοίωση χωρίς την κεφαλή του αντιδραστήρα με την κινητική Parra et al.[1] με τις παραμέτρους του Πίνακα 5.9.

	BIOMHXANIKA	PARRA (ΔΙΑ)
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ Κ4401		
Μεθανόλης ανακύκλωσης (m³/hr)	0.7	0.75
% Μετατροπή	87	86.86
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ Κ4402		
Θερμοκρασία εισόδου (°C)	51.24	51.85
% Μετατροπή	92	91.99
ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ Ν4401		
Θερμοκρασία εισόδου (°C)	67.93	73.62
Θερμοκρασία κορυφής(°C)	53.67	52.62
Θερμοκρασία πυθμένα (°C)	122.82	115.16
Λόγος αναρροής	0.44	0.34
Καθαρότητα ΜΤΒΕ (κ.β)	0.90	0.90
ΣΤΗΛΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ Ν4402		
Ροή ρεύματος κορυφής (m³/hr)	46.33	46.86
(κ.β) Σύσταση ισοβουτυλενίου στο ρεύμα κορυφής	0.011	0.018
ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ Ν4403		
Ροή εισόδου (m³/h)	3.33	3.87
Θερμοκρασία εισόδου (°C)	65.98	66.68
Θερμοκρασία πυθμένα (°C)	120.19	121.46
Θερμοκρασία Κορυφής (°C)	77.70	79.53
10⁵∙κ.β. Σύσταση νερού (κορυφή)	6.53	6.75
Λόγος αναρροής	13	13

Πίνακας 5.10. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.10, μεγάλες διαφορές προκύπτουν στις θερμοκρασίες εισόδου και πυθμένα της στήλης N4401. Όσον αφορά στη θερμοκρασία εισόδου της στήλης N4401, πιθανόν η χαμηλότερη τιμή να οφείλεται σε κάποιο ποσό θερμότητας που χάνεται διαμέσω των σωληνώσεων. Η θερμοκρασία πυθμένα, διαφέρει κυρίως λόγω του ότι στην προσομοίωση δεν λήφθηκαν υπόψη τα παραπροϊόντα της αντίδρασης τα οποία παρασύρονται στον πυθμένα της στήλης N4401 με αποτέλεσμα να αυξάνουν την θερμοκρασία του. Παρόλα αυτά, το μοντέλο επιτυγχάνει να προσομοιάσει με ακρίβεια τις υπόλοιπες πιέσεις και θερμοκρασίες της μονάδας όπως επίσης και την καθαρότητα του παραγόμενου MTBE, την σύσταση ισοβουτυλενίου στο ρεύμα C4RAFF καθώς και την σύσταση του νερού στο ρεύμα ανακύκλωσης της μεθανόλης. Επομένως, επιβεβαιώνεται η ορθή θερμοδυναμική και κινητική περιγραφή του συστήματος και το μοντέλο προσομοίωσης κρίνεται αξιόπιστο.

Στα Διαγράμματα 5.2 - 5.5, παρουσιάζεται η κατανομή της θερμοκρασίας καθώς και των συγκεντρώσεων μέσα στις αποστακτικές στήλες N4401 και N4403 από τα οποία φαίνεται ότι επιτυγχάνεται ο επιθυμητός διαχωρισμός.



Διάγραμμα 5.3. Θερμοκρασιακό προφίλ αποστακτικής στήλης N4401 στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή.



Διάγραμμα 5.4. Προφίλ συστάσεων ΜΤΒΕ και μεθανόλης στην αποστακτική στήλη Ν4401 στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή.



Διάγραμμα 5.5. Θερμοκρασιακό προφίλ αποστακτικής στήλης N4403 στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή.



Διάγραμμα 5.6. Προφίλ συστάσεων νερού και μεθανόλης στην αποστακτική στήλη N4403 στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή.

Αφότου ολοκληρώθηκε η προσομοίωση της συνολικής μονάδας, ακολούθησε ενεργειακή ανάλυση αυτής, όπου υπολογίστηκαν οι συνολικές απαιτήσεις της διεργασίας σε ενέργεια.

Στη συνολική προσομοίωση, υπάρχουν δέκα εναλλάκτες θερμότητας. Οι τρείς από αυτούς, δεν απαιτούν εξωτερική πηγή θερμότητας ή ψύξης, γιατί έρχονται σε επαφή με άλλα ρεύματα της διεργασίας και ανταλλάσσουν την απαιτούμενη θερμότητα με αυτά. Συγκεκριμένα, η θερμότητα η οποία εκλύεται από την συμπύκνωση του ρεύματος κορυφής στον συμπυκνωτήρα της στήλης διαχωρισμού μεθανόλης/νερού N4403, χρησιμοποιείται για την προθέρμανση της τροφοδοσίας της στήλης κλασμάτωσης MTBE N4401, μέσω του εναλλάκτη M4410. Επιπλέον, η θερμότητα που προκύπτει από την ψύξη του ρεύματος MTBE, χρησιμοποιείται επίσης για προθέρμανση της ίδιας τροφοδοσίας στον εναλλάκτη M4402. Τέλος, η θερμότητα που προκύπτει από την ψύξη του ρεύματος Διαχωρισμού μεθανόλης/νερού N4403, προθερμαίνη της τροφοδοσίας της τροφοδοσίας στον εναλλάκτη M4402. Τέλος, η θερμότητα που προκύπτει από την ψύξη του ρεύματος μεθανόλης/νερού N4403, προθερμαίνει την τροφοδοσία αυτής στον εναλλάκτη M4409. Οι ενεργειακές απαιτήσεις των υπόλοιπων εναλλακτών της μονάδας και η λειτουργία τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.11.

Πίνακας 5.11. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή ως προς τις ενεργειακές απαιτήσεις εναλλακτών.

ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ	Q(kW)
M4401	708.7
M4403	369.9
M4408	182.6
M4412	179.7
M4413	307.5
M4414	10.6

Όσον αφορά στις δύο αποστακτικές στήλες της μονάδας, οι ενεργειακές απαιτήσεις του συμπυκνωτήρα της πρώτης καθώς και των δύο αναβραστήρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.12.

Πίνακας 5.12. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με την κινητική Parra (ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή ως προς τις ενεργειακές απαιτήσεις των αναβραστήρων των στηλών N4401, N4403 και του συμπυκνωτήρα της στήλης N4401.

Q (kW)		
Condenser N4401	3667.4	
Reboiler N4401	1628.1	
Reboiler N4403	2572.9	

Τέλος, στη συνολική προσομοίωση υπάρχουν τρείς αντλίες. Οι δύο από αυτές (J4405S, J4403S) έχουν σκοπό να αυξήσουν την πίεση των ρευμάτων τροφοδοσίας της στήλης εκχύλισης N4402, ενώ η τρίτη αντλία (J4408S) στοχεύει στην αύξηση της πίεσης του ρεύματος τροφοδοσίας της στήλης διαχωρισμού μεθανόλης/νερού N4403. Οι απαιτήσεις των αντλιών σε ηλεκτρική ενέργεια παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.13.

Πίνακας 5.13. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με την κινητική Parra(ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή ως προς τις απαιτήσεις των αντλιών σε ηλεκτρική ενέργεια.

Αντλία	Electricity (kW)
J4403S	16.4
J4405S	3.8
J4408S	1.0

Συνοπτικά, οι απαιτήσεις της μονάδας σε θέρμανση, ψύξη και ηλεκτρική ενέργεια παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.14.

Πίνακας 5.14. Αποτελέσματα συνολικής προσομοίωσης με την κινητική Parra(ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή ως προς τις συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις.

Q <sub>hot</sub> (kW)	Q <sub>cold</sub> (kW)	Electricity(kW)
4908.7	4717.6	21.3

## 5.4 Βιβλιογραφία

[1] Parra, D., et al., *Kinetic study of mtbe liquid-phase synthesis using C4 olefinic cut*. Chemical Engineering Science, 1994. 49(24, Part A):p. 4563-4578.

[2] Caetano, N.S., J.M. Loureiro, and A.E. Rodrigues, *MTBE synthesis catalysed by acid ion exchange resins: Kinetic studies and modeling of multiphase batch reactors*. Chemical Engineering Science, 1994. 49(24):p. 4589-4604.

## **6 ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ**

Στη συνέχεια, ακολούθησε παραμετρική ανάλυση ως προς διάφορες μεταβλητές ώστε να φανεί η επίδραση ροών ή συνθηκών ως προς το σύνολο της διεργασίας. Άμεσος στόχος της ανάλυσης αυτής, ήταν η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων στην παραγωγικότητα της μονάδας και στην καθαρότητα του παραγόμενου MTBE, σε συνδυασμό με την εύρεση των ενεργειακών απαιτήσεων που προκύπτουν από την αύξηση τους καθώς επίσης και η μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων με την ήδη υφιστάμενη παραγωγικότητα και καθαρότητα προϊόντος.

Ειδικότερα, εξετάστηκε η επίδραση του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R) στην τροφοδοσία με σταθερή και μεταβαλλόμενη παραγωγικότητα καθώς και η επίδραση της αύξησης των ποσοτήτων μεθανόλης και ισοβουτυλενίου. Επιπλέον, με μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης κλασμάτωσης MTBE καθώς και της θέσης εισόδου τροφοδοσίας εξετάστηκαν οι μεταβολές στην καθαρότητα του παραγόμενου MTBE. Τέλος, εξετάστηκε η πίεση λειτουργίας της στήλης εκχύλισης καθώς και ο αριθμός των θεωρητικών βαθμίδων της στήλης κλασμάτωσης MTBE. Αναλυτικά, η κάθε περίπτωση παρουσιάζεται στα πιο κάτω υποκεφάλαια.

## 6.1 Λόγος Μεθανόλης/ισοβουτυλενίου τροφοδοσίας (R)

Αρχικά, αυξήθηκε η ποσότητα της μεθανόλης στην τροφοδοσία και κατά συνέπεια και ο λόγος μεθανόλης/ισοβουτυλενίο (R). Η αρχική τιμή του λόγου R, όπως προκύπτει από την τροφοδοσία του διυλιστηρίου είναι 1.16.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.1, με την αύξηση του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλενίου (R), η μετατροπή της αντίδρασης παρουσιάζει ελάχιστη μείωση. Όπως είναι γνωστό από την ανάλυση της κινητικής των αντιδράσεων, στο κεφάλαιο 2.4 η μεθανόλη λειτουργεί ως ανασταλτικός παράγοντας και μειώνει τον ρυθμό της αντίδρασης άρα κατά συνέπεια και την μετατροπή.



Διάγραμμα 6.1. Μετατροπή του ισοβουτυλενίου συναρτήσει του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλενίου (R) στη συνολική προσομοίωση με την κινητική Parra(ΔΙΑ) χωρίς κεφαλή.

Επιπλέον, με αύξηση του λόγου (R) και σταθερή την ροή του ρεύματος πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης MTBE (δηλαδή την παραγωγικότητα), καθώς και τον λόγο αναρροής, η καθαρότητα του MTBE στο ρεύμα αυτό αυξάνεται όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.2.



Διάγραμμα 6.2. Καθαρότητα του παραγόμενου MTBE συναρτήσει του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R) στην τροφοδοσία με σταθερή παραγωγικότητα και σταθερό λόγο αναρροής στην στήλη N4401.

Στα Διαγράμματα 6.3 και 6.4, παρουσιάζονται οι κατανομές μεθανόλης και MTBE μέσα στην στήλη για διαφορετικούς λόγους μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R) και συμπεραίνεται ότι όσο αυξάνεται ο λόγος μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R), επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός εφόσον αυξάνεται η μεθανόλη στην κορυφή και μειώνεται στον πυθμένα, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με την κατανομή του MTBE κατά μήκος της στήλης.



Διάγραμμα 6.3. Προφίλ συστάσεων μεθανόλης στην στήλη κλασμάτωσης MTBE, N4401, για διαφορετικούς λόγους μεθανόλης/ισοβουτυλενίου (R) με σταθερή παραγωγικότητα και σταθερό λόγο αναρροής.



Διάγραμμα 6.4. Προφίλ συστάσεων ΜΤΒΕ στην στήλη κλασμάτωσης ΜΤΒΕ, Ν4401, για διαφορετικούς λόγους μεθανόλης/ισοβουτυλενίου (R) με σταθερή παραγωγικότητα και σταθερό λόγο αναρροής.

Προκύπτει λοιπόν το συμπέρασμα, ότι σε περίπτωση που χρειάζεται να γίνει αύξηση της καθαρότητας του παραγόμενου MTBE, η αύξηση της περίσσειας της μεθανόλης κατά 4% μπορεί να πετύχει καθαρότητες MTBE προϊόντος της τάξης του 0.99 χωρίς να μεταβάλει ιδιαίτερα την μετατροπή της αντίδρασης.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η ίδια περίπτωση, δηλαδή αύξηση της ποσότητας της μεθανόλης στην τροφοδοσία και κατά συνέπεια του λόγου R, διατηρώντας σταθερό το λόγο αναρροής και την ροή του ρεύματος κορυφής της στήλης κλασμάτωσης MTBE, N4401. Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.5, αποδεικνύεται ότι όχι μόνο η καθαρότητα του προϊόντος αυξάνεται αλλά επιπλέον παρουσιάζεται και μικρή αύξηση της παραγωγικότητας.



Διάγραμμα 6.5. Καθαρότητα και παραγωγικότητα του παραγόμενου MTBE για διαφορετικούς λόγους μεθανόλης/ισοβουτυλενίου (R) με σταθερή ροή ρεύματος κορυφής και λόγο αναρροής της στήλης N4401.

Αύξηση του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R) στη τροφοδοσία, δηλαδή αύξηση της καθαρότητας του παραγόμενου MTBE, συνεπάγεται και στις δύο προαναφερθείσες περιπτώσεις αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα της στήλης κλασμάτωσης MTBE. Στο Διάγραμμα 6.6, παρουσιάζεται η % αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα την αύξηση του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R) στην τροφοδοσία για σταθερή και μεταβλητή παραγωγικότητα σε MTBE.



Λόγος μεθανόλης/ισοβουτυλενίο (R)

Διάγραμμα 6.6. % Αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα της στήλης κλασμάτωσης ΜΤΒΕ, N4401 με μεταβολή του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R) στην τροφοδοσία για σταθερή και μεταβλητή παραγωγικότητα ΜΤΒΕ προϊόντος.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6.6, για μεταβλητή παραγωγικότητα, η αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα είναι μικρότερη, δεδομένου ότι απαιτείται εξάτμιση λιγότερης ποσότητας υγρού. Το ίδιο συμβαίνει με το ενεργειακό φορτίο του συμπυκνωτήρα, το οποίο αυξάνεται περισσότερο στην περίπτωση της σταθερής παραγωγικότητας, εφόσον αυξάνεται η ποσότητα του υγρού που εξέρχεται από την κορυφή. Παρόλα αυτά, η αύξηση είναι ελάχιστη αφού κυμαίνεται από 0-0.3%.

#### 6.2 Αύξηση ποσοτήτων μεθανόλης-ισοβουτυλενίου τροφοδοσίας

Ακολούθως, αυξήθηκε κατά το ίδιο ποσοστό σε κάθε περίπτωση η ποσότητα μεθανόλης και ισοβουτυλενίου στην τροφοδοσία, ούτως ώστε να εξεταστεί η παραγωγικότητα καθώς και η καθαρότητα του ρεύματος σε MTBE, χωρίς όμως ταυτόχρονη αλλαγή του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλενίου.

Με την αύξηση της τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένια και μεθανόλη, η παραγωγικότητα σε MTBE αυξάνεται ενώ η καθαρότητα του ρεύματος σε MTBE μειώνεται ελάχιστα όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.7.



Αύξηση τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένια και μεθανόλη

#### Διάγραμμα 6.7. Καθαρότητα και παραγωγικότητα σε ΜΤΒΕ συναρτήσει της αύξησης της τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένια και μεθανόλη με σταθερό λόγο αναρροής και ροής ρεύματος κορυφής της στήλης Ν4401.

Αυτό συμβαίνει γιατί η ροή του ρεύματος κορυφής της στήλης κλασμάτωσης MTBE, παρέμεινε σταθερή επομένως με αύξηση των τροφοδοσιών, μεγαλύτερες ποσότητες μεθανόλης και βουτενίων οδηγούνται στον πυθμένα της στήλης και μειώνουν την καθαρότητα του προϊόντος. Αυτό αποδεικνύεται από το Διάγραμμα 6.8 που παρουσιάζει την κατανομή του MTBE στις τελευταίες βαθμίδες 20-25, καθώς και από το Διάγραμμα 6.9 που παρουσιάζει την κατανομή των συγκεντρώσεων μεθανόλης κατά μήκος της στήλης N4401 για διαφορετικές αυξήσεις ισοβουτυλενίων και μεθανόλης τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 6.8. Προφίλ συγκεντρώσεων ΜΤΒΕ στις βαθμίδες 20-25 της στήλης Ν4401 για διαφορετικές αυξήσεις τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένιο και μεθανόλη αντίστοιχα, με σταθερή ροή ρεύματος κορυφής και λόγου αναρροής στήλης Ν4401.



Διάγραμμα 6.9. Προφίλ συγκεντρώσεων μεθανόλης στη στήλη N4401 για διαφορετικές αυξήσεις της τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένιο και μεθανόλη, αντίστοιχα, με σταθερή ροή ρεύματος κορυφής και λόγου αναρροής της στήλης N4401.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6.9, με αύξηση της τροφοδοσίας σε μεθανόλη και ισοβουτυλένια, η καθαρότητα σε μεθανόλη στο ρεύμα κορυφής της πρώτης αποστακτικής στήλης αυξάνεται, εφόσον περισσότερη ποσότητα μεθανόλης οδηγείται στην κορυφή ενώ τα επιπλέον βουτένια κατευθύνονται στον πυθμένα. Στα Διαγράμματα 6.10 και 6.11 συγκρίνονται ενδεικτικά τα προφίλ συγκεντρώσεων του cis-βουτενίου-2 και trans-βουτενίου-2 με μηδενική αύξηση και 50% αύξηση τροφοδοσίας σε μεθανόλη και ισοβουτυλένιο.



Διάγραμμα 6.10. Προφίλ συγκεντρώσεων cis-βουτένιο-2 στην στήλη N4401 για 0 και 50% αύξηση τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένιο και μεθανόλη, με σταθερό λόγο αναρροής και ροής ρεύματος κορυφής.



Διάγραμμα 6.11. Προφίλ συγκεντρώσεων trans-βουτένιο-2 στην στήλη N4401 για 0 και 50% αύξηση τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένιο και μεθανόλη, με σταθερό λόγο αναρροής και ροής ρεύματος κορυφής.

Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι η ποσότητα της μεθανόλης στο ρεύμα ανακύκλωσης μειώνεται κάθε φορά γιατί με την αύξηση των τροφοδοσιών, περισσότερη ποσότητα χάνεται στο ρεύμα πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης MTBE, ως αέριο στο δοχείο εκτόνωσης (flash) καθώς και στο ρεύμα πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης μεθανόλης/νερού.

Άρα τελικά, με την αύξηση των τροφοδοσιών ο λόγος μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R) στην είσοδο του πρώτου αντιδραστήρα μειώνεται. Αυτό συμπληρώνει και το προηγούμενο συμπέρασμα που αφορά στη μείωση της καθαρότητας του προϊόντος MTBE με την μείωση του λόγου μεθανόλης/ ισοβουτυλένιο είτε διατηρώντας σταθερή παραγωγικότητα είτε όχι. Η μείωση της καθαρότητας και η αύξηση της παραγωγικότητας με την μείωση του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R) παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.12.



Λόγος μεθανόλης/ισοβουτυλενίου (R)

Διάγραμμα 6.12. Καθαρότητα και παραγωγικότητα σε ΜΤΒΕ συναρτήσει του λόγου μεθανόλης/ ισοβουτυλενίου (R) με σταθερό λόγο αναρροής και σταθερή ροή ρεύματος κορυφής της στήλης N4401.

Από το Διάγραμμα 6.12, φαίνεται ξεκάθαρα ότι η μείωση της καθαρότητας του προϊόντος σε MTBE, με αύξηση της τροφοδοσίας σε μεθανόλη και ισοβουτυλένιο είναι ελάχιστη. Επομένως, με μικρή αύξηση του λόγου αναρροής, η καθαρότητα μπορεί να αποκτήσει την αρχική της τιμή (0.9).

Στον Πίνακα 6.1, παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή των ενεργειακών απαιτήσεων του συμπυκνωτήρα και αναβραστήρα της στήλης N4401 με αύξηση της τροφοδοσίας σε ισοβουτυλένιο και μεθανόλη καθώς και οι νέοι λόγοι αναρροής προκειμένου να επιτευχθεί καθαρότητα σε MTBE ίση με 0.9.

Πίνακας 6.1. Ενεργειακές απαιτήσεις αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα της στήλης N4401 για παραγωγή MTBE καθαρότητας 0.9 με αύξηση της τροφοδοσίας σε μεθανόλη και ισοβουτυλένιο και σταθερή ροή ρεύματος κορυφής της στήλης

% Αύξηση τροφοδοσίας	Παραγωγικότητα MTBE (kg/hr)	Λόγος αναρροής	Q <sub>cond</sub> (kW)	% Αύξηση $Q_{cond}$	Q <sub>reb</sub> (kW)	% Αύξηση <i>Q<sub>reb</sub></i>
BASE CASE	8787	0.34	3667	-	1628	-
5	9281	0.34	3670	0.1	1686	4
10	9774	0.35	3697	0.8	1779	9
15	10266	0.35	3700	0.9	1840	13
20	10758	0.35	3728	1.6	1928	18
25	11249	0.36	3729	1.7	2010	23
30	11739	0.36	3731	1.7	2070	27
35	12229	0.36	3758	2.5	2168	33

40	12718	0.37	3760	2.5	2244	38
45	13207	0.37	3759	2.5	2354	45
50	13738	0.38	3786	3.2	2448	50

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.1, μπορούν να επιτευχθούν υψηλότερες παραγωγικότητες με σταθερή καθαρότητα σε MTBE προιόν ίση με 0.9, με αύξηση της τροφοδοσίας σε μεθανόλη και ισοβουτυλένιο και ανάλογη αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα κυρίως.

#### 6.3 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης Ν4401

Προκειμένου να αυξηθεί η καθαρότητα του προϊόντος MTBE, αυξήθηκε ο λόγος αναρροής της στήλης κλασμάτωσης MTBE, N4401, με σταθερή ροή πυθμένα και καταγράφηκε η ποσοστιαία μεταβολή του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα που απαιτείται σε κάθε περίπτωση.



Διάγραμμα 6.13. Καθαρότητα σε MTBE του ρεύματος πυθμένα της στήλης N4401 και ποσοστιαία μεταβολή του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα της στήλης N4401 συναρτήσει του λόγου αναρροής της στήλης N4401, για σταθερή ροή προϊόντος πυθμένα.

Από το Διάγραμμα 6.14, όπου παρουσιάζεται η καθαρότητα της μεθανόλης στο ρεύμα κορυφής και πυθμένα της στήλης N4401, για διαφορετικούς λόγους αναρροής, φαίνεται ξεκάθαρα η αύξηση της καθαρότητας σε μεθανόλη στο ρεύμα κορυφής και η αντίστοιχη μείωση στο ρεύμα πυθμένα.



Διάγραμμα 6.14. Καθαρότητα σε μεθανόλη του ρεύματος κορυφής και πυθμένα της στήλης N4401 από τον λόγο αναρροής για σταθερή ροή ρεύματος πυθμένα.

Με αύξηση του λόγου αναρροής, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.13, μπορούν να επιτευχθούν καθαρότητες σε MTBE της τάξης του 0.99, μόνο με 25% αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα, σε αντίθεση με την περίπτωση αύξησης του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R), όπου για να επιτευχθούν καθαρότητες της ίδιας τάξης, απαιτήθηκε αύξηση του φορτίου του αναβραστήρα κατά 80% και 100% για μεταβλητή και σταθερή παραγωγικότητα αντίστοιχα. Επομένως, προκειμένου να αυξηθεί η καθαρότητα του προϊόντος, μεταξύ των δύο παραμέτρων, η αύξηση του λόγου αναρροής αποτελεί την οικονομικότερη λύση.

#### 6.4 Θέση εισόδου τροφοδοσίας στην στήλη Ν4401

Ακολούθως, εξετάστηκε η επίδραση που έχει η θέση εισόδου της τροφοδοσίας στη στήλη N4401, στη καθαρότητα του παραγόμενου MTBE, καθώς και στο ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα υπό σταθερό λόγο αναρροής καθώς και σταθερή ροή ρεύματος πυθμένα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.15.



Διάγραμμα 6.15. Καθαρότητα MTBE και ενεργειακό φορτίο αναβραστήρα της στήλης N4401 συναρτήσει της βαθμίδας εισόδου της τροφοδοσίας με σταθερό λόγο αναρροής και ροή ρεύματος κορυφής.

Στο Διάγραμμα 6.16, παρουσιάζεται επίσης η καθαρότητα της μεθανόλης σε κορυφή και πυθμένα της στήλης N4401 για διαφορετικές θέσεις εισόδου της τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 6.16. Καθαρότητα μεθανόλης σε κορυφή και πυθμένα της στήλης N4401 για διαφορετικές θέσεις τροφοδοσίας με σταθερό λόγο αναρροής και ροή ρεύματος πυθμένα.

Επιπλέον, στα Διαγράμματα 6.17 και 6.18, παρουσιάζεται η σύσταση κ.β. κάποιων βουτενίων που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία μέσα στην στήλη.



Διάγραμμα 6.17. Σύσταση ισοβουτανίου και 1-βουτενίου στο ρεύμα πυθμένα της στήλης N4401 για διαφορετικές θέσεις εισόδου τροφοδοσία.



Διάγραμμα 6.18. Σύσταση κ.β. ισοβουτενίου στο ρεύμα πυθμένα της στήλης Ν4401 για διαφορετικές θέσεις εισόδου της τροφοδοσίας.

Από τα παραπάνω διαγράμματα, φαίνεται ότι, όταν η θέση εισόδου της τροφοδοσίας είναι πολύ ψηλά, δηλαδή στη τρίτη θεωρητική βαθμίδα, δεν επιτυγχάνεται ο επιθυμητός διαχωρισμός, δεδομένου ότι η καθαρότητα σε MTBE στο ρεύμα πυθμένα είναι χαμηλή, αφού παρασύρονται σε αυτό ποσότητες μεθανόλης και βουτενίων. Εισαγωγή της τροφοδοσίας μέχρι και την έβδομη βαθμίδα, οδηγεί σε αύξηση της καθαρότητας του MTBE στο ρεύμα πυθμένα αφού μειώνεται η ποσότητα της μεθανόλης και βουτενίων σε αυτό. Ακολούθως, όσο η θέση εισόδου της τροφοδοσίας, μεταφέρεται σε χαμηλότερη βαθμίδα, η ποσότητα της μεθανόλης στο ρεύμα πυθμένα εξακολουθεί να μειώνεται όμως η ποσότητα των βουτενίων σε αυτό αυξάνεται, επομένως η καθαρότητα σε MTBE παραμένει σχεδόν σταθερή. Το ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα της στήλης N4401, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.15, είναι αυξημένο στην τρίτη θεωρητική βαθμίδα, λόγω της αυξημένης ποσότητας μεθανόλης που υπάρχει στο ρεύμα πυθμένα και έχει μεγαλύτερη ενθαλπία εξάτμισης σε σχέση με το MTBE. Ακολούθως, μειώνεται μέχρι και την έβδομη θεωρητική βαθμίδα ενώ στη συνέχεια, παρουσιάζει ελάχιστη αύξηση η οποία εξηγείται κυρίως λόγω της αύξησης των βουτενίων στο ρεύμα πυθμένα. Παρόλα αυτά, το ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα μπορεί να θεωρηθεί ότι παραμένει σχεδόν σταθερό εφόσον οι αυξομειώσεις που παρατηρούνται είναι ελάχιστες. Επομένως, η μεταβολή της θέσης εισόδου της τροφοδοσίας, δεν επιφέρει σημαντική αύξηση της καθαρότητας σε MTBE.

## 6.5 Πίεση λειτουργίας στήλης εκχύλισης

Όπως είναι γνωστό, η πίεση λειτουργίας δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τη λειτουργία της στήλης εκχύλισης. Ο περιοριστικός παράγοντας για την πίεση λειτουργίας είναι η διατήρηση των ρευμάτων στην υγρή φάση. Για αυτό κυρίως τον λόγο, η πίεση λειτουργίας της στήλης εκχύλισης είναι αυξημένη και ίση με 12 kg/cm<sup>2</sup>g. Ως εκ τούτου, για την διερεύνηση της πίεσης λειτουργίας της στήλης εκχύλισης, σε ένα δοχείο εκτόνωσης (flash), υπολογίστηκε η πίεση στην οποία αρχίζει η εξάτμιση του ρεύματος τροφοδοσίας της εκχύλισης στην θερμοκρασία εισόδου (38°C). Η πίεση αυτή υπολογίστηκε ίση με 3.3 kg/cm<sup>2</sup>g.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ο ίδιος έλεγχος για το ρεύμα κορυφής της στήλης, δηλαδή στο ρεύμα των ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων σε θερμοκρασία ίση με την θερμοκρασία εξόδου της στήλης (29 °C). Η πίεση στην οποία ξεκινά η εξάτμιση του ρεύματος αυτού προέκυψε ίση με 2.4 kg/cm<sup>2</sup>g. Εξασφαλίζεται λοιπόν ότι σε πιέσεις άνω των 3.3 kg/cm<sup>2</sup>g δεν εμφανίζεται αέρια φάση μέσα στη στήλη εκχύλισης. Προκειμένου όμως να υπάρχει ένα περιθώριο ασφαλείας, επιλέγεται πίεση λειτουργίας γύρω στα 7 kg/cm<sup>2</sup>g, η οποία πάλι είναι μειωμένη σε σχέση με την αρχική. Το πιο πάνω συμπέρασμα, διατυπώνεται και σε προηγούμενη μελέτη [1] καθώς και στη σχετική βιβλιογραφία<sup>-</sup>.[2]

Αυτή η μείωση στην πίεση λειτουργίας, αποτυπώνεται σε ενεργειακό όφελος στις αντλίες J4403S και J4405S αντίστοιχα. Στον Πίνακα 6.2, παρουσιάζονται οι νέες ενεργειακές απαιτήσεις των αντλιών που προκύπτουν από την νέα πίεση λειτουργίας της στήλης εκχύλισης καθώς και η σχετική εξοικονόμηση ενέργειας.

Αντλία	Electricity (kw)	Ενεργειακό όφελος
J4403S	5.6	66%
J4405S	2.3	38%

Πίνακας 6.2. Νέες ενεργειακές απαιτήσεις αντλιών και ενεργειακό όφελος λόγω νέας πίεσης λειτουργίας της στήλης εκχύλισης.

Συνολικά, μείωση της πίεσης λειτουργίας της στήλης εκχύλισης, N4402, κατά 5 bar, οδηγεί σε 61% μείωση της απαίτησης σε ηλεκτρική ενέργεια της μονάδας. Το ποσοστό αυτό, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για αύξηση της καθαρότητας και παραγωγικότητας του MTBE.

#### 6.6 Αριθμός θεωρητικών βαθμίδων αποστακτικής στήλης N4401

Από το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης N4401, που παρουσιάστηκε στο Διάγραμμα 5.3, παρατηρείται ότι από την βαθμίδα 5 μέχρι και την βαθμίδα 16, η θερμοκρασία της στήλης παραμένει πρακτικά αμετάβλητη. Αυτό σημαίνει ότι σε αυτό το κομμάτι της στήλης δεν επιτυγχάνεται κάποιος διαχωρισμός όπως εξάλλου αποδεικνύεται και από το Διάγραμμα 5.4 στο οποίο το κλάσμα του MTBE στις συγκεκριμένες βαθμίδες παραμένει σταθερό. Επιπλέον, στο υποκεφάλαιο 6.4, αποδείχτηκε ότι η μεταβολή της εισόδου της τροφοδοσίας στο συγκεκριμένο κομμάτι της στήλης δεν επαραμέτι της στήλης δεν οδήγησε σε μεταβολή της καθαρότητας του MTBE προϊόντος.

Έγινε, λοιπόν, μια παραμετρική ανάλυση ως προς την μείωση των θεωρητικών δίσκων ούτως ώστε αυτοί να αξιοποιούνται πλήρως. Συγκεκριμένα, μειώθηκαν οι θεωρητικές βαθμίδες από 25 σε 20, 15 και 10. Ο λόγος αναρροής καθώς και το ρεύμα ροής πυθμένα διατηρήθηκαν σταθερά.

Από το θερμοκρασιακό προφίλ καθώς και από την κατανομή του MTBE κατά μήκος της στήλης σε κάθε περίπτωση φαίνεται ξεκάθαρα ότι με 10 θεωρητικές βαθμίδες η στήλη λειτουργεί ικανοποιητικά επιτυγχάνοντας την επιθυμητή καθαρότητα και παραγωγικότητα προϊόντος με τις ίδιες ενεργειακές απαιτήσεις στον αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα, όπως παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 6.19-6.21.



Διάγραμμα 6.19. Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης N4401 για διαφορετικό αριθμό θεωρητικών βαθμίδων για σταθερό λόγο αναρροής και σταθερή ροή ρεύματος πυθμένα.



Διάγραμμα 6.20. Προφίλ συγκεντρώσεων ΜΤΒΕ στην στήλη Ν4401 για διαφορετικό αριθμό θεωρητικών βαθμίδων και σταθερό λόγο αναρροής και ροή ρεύματος πυθμένα.

Τα ενεργειακά φορτία της στήλης με τον διαφορετικό αριθμό βαθμίδων, παραμένουν σχεδόν σταθερά και παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.21.



Διάγραμμα 6.21. Μεταβολή ενεργειακών φορτίων αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα στήλης N4401 συναρτήσει του αριθμού των θεωρητικών βαθμίδων για σταθερό λόγο αναρροής και σταθερή ροή ρεύματος πυθμένα.

## 6.7 Βιβλιογραφία

[1] Μυλωνά Π., Αριστοποίηση μονάδας διαχωρισμού ΜΤΒΕ διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus,Διπλωματική εργασία 2016:p.40-56.

[2] Al-Harthi, Fahad S. *Modeling and simulation of a reactive distillation unit for production of MTBE*. 2008. PhD Thesis. KING SAUD UNIVERSITY: p.87.

# 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν η προσομοίωση στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen Plus V8.8, της υφιστάμενης μονάδας παραγωγής MTBE των διυλιστηρίων ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου καθώς και η μελέτη της επίδρασης διάφορων λειτουργικών παραμέτρων με σκοπό την αύξηση της δυναμικότητας της μονάδας και της καθαρότητας του παραγόμενου MTBE. Επιπλέον, διερευνήθηκε η δυνατότητα μείωσης του συνολικού ενεργειακού κόστους με την ήδη υπάρχουσα παραγωγή και καθαρότητα προϊόντος.

Προκειμένου να αναπτυχθεί ένα μοντέλο που να προσομοιάζει με ακρίβεια τη λειτουργία της μονάδας, λήφθηκαν λειτουργικά δεδομένα από το διυλιστήριο (τα οποία αναφέρονται στο κείμενο ως βιομηχανικά δεδομένα), για να υπολογιστούν οι μετατροπές της αντίδρασης που επιτυγχάνονται σε πραγματικές συνθήκες. Η συνολική μετατροπή ως προς ισοβουτυλένιο προέκυψε ίση με 92%, με μετατροπή της τάξης του 5% στον αδιαβατικό αντιδραστήρα, 87% στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα και 0-1% μετατροπή στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα. Οι τρείς κινητικές εκφράσεις που μελετήθηκαν και προτείνονται για την περιγραφή της αντίδρασης παραγωγής MTBE, εφαρμόστηκαν στο τμήμα αντίδρασης και παρουσίασαν μεγάλες αποκλίσεις σε σχέση με τις μετατροπές που υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα της μονάδας. Έγιναν λοιπόν, ομοιόμορφες προσαρμογές των παραμέτρων των κινητικών εκφράσεων και εφαρμογή των προσαρμογών αυτών και στους δύο αντιδραστήρες καθώς και στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα. Δεδομένου ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης εξακολουθούσαν να παρουσιάζουν αποκλίσεις σε σχέση με τα λειτουργικά δεδομένα, ακολούθησαν διαφορετικές προσαρμογές των παραμέτρων των κινητικών σε κάθε αντιδραστήρα καθώς και στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, με την κινητική Parra et al.[1] να πλησιάζει περισσότερο τις τιμές των βιομηχανικών δεδομένων.

Αξίζει να σημειωθεί, όμως, ότι δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη διαφορά στα αποτελέσματα της συνολικής προσομοίωσης με τις διαφορετικές κινητικές που χρησιμοποιήθηκαν. Συγκεκριμένα, παρόλο που η κινητική Parra et al.[1], με ομοιόμορφη προσαρμογή των σταθερών σε όλους τους αντιδραστήρες, επιτυγχάνει μετατροπή της τάξης του 7% στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, ενώ με τις διαφορετικές προσαρμογές σε κάθε αντιδραστήρα επιτυγχάνει μετατροπή της τάξης του 0.1%, δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διαφορές στα αποτελέσματα της προσομοίωσης όσον αφορά στο σύνολο της διεργασίας. Εφόσον, λοιπόν, η μετατροπή στην κεφαλή δεν παίζει ιδιαίτερο ρόλο στα αποτελέσματα του τμήματος διαχωρισμού, κρίθηκε πιο σωστό να γίνει τροποποίηση της προσομοίωσης, χωρίς η κεφαλή του αντιδραστήρα να προσομοιάζεται σαν ένας ξεχωριστός αδιαβατικός αντιδραστήρας.

Με προσαρμογή των σταθερών της κινητικής Parra et al.[1], στη τροποποιημένη προσομοίωση, προκύπτει η τελική κινητική με προσαρμοσμένες παραμέτρους  $A_2=7.01 \cdot 10^{-7} (\frac{gs}{mol})^{0.5}$ ,  $B_1=5000 \frac{kJ}{mol}$  στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα και  $A_1=6.25 \cdot 10^{-5} (\frac{gs}{mol})^{0.5}$  στον αδιαβατικό αντιδραστήρα, με τις υπόλοιπες σταθερές σε κάθε περίπτωση να παραμένουν ίδιες με αυτές της σχετικής δημοσίευσης [1]. Έτσι, επιτυγχάνεται μετατροπή της τάξης του 86.86% στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα και 91.99% συνολικά, που βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα λειτουργικά δεδομένα της υφιστάμενης μονάδας.

Ακολούθως, έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων της συνολικής προσομοίωσης με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους της κινητικής Parra et al.[1] και το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC-RK, με τα βιομηχανικά δεδομένα, από όπου αποδείχτηκε ότι βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία. Επομένως, το μοντέλο προσομοίωσης κρίνεται αξιόπιστο.

Στη συνέχεια, ακολούθησε παραμετρική ανάλυση ως προς διάφορες μεταβλητές που επηρεάζουν τη διεργασία. Ως προς την αύξηση της καθαρότητας του παραγόμενου MTBE, εξετάστηκε η μεταβολή του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R) στην τροφοδοσία, ο λόγος αναρροής καθώς και η θέση εισόδου της τροφοδοσίας της στήλης κλασμάτωσης MTBE. Η αύξηση του λόγου μεθανόλης/ ισοβουτυλένιο (R) στην τροφοδοσία με ταυτόχρονη διατήρηση σταθερού λόγου αναρροής καθώς και σταθερή ροή ρεύματος πυθμένα στη στήλη N4401, οδηγεί σε μικρή μείωση στη μετατροπή της αντίδρασης, αυξάνοντας όμως παράλληλα την καθαρότητα του παραγόμενου MTBE. Πιο συγκεκριμένα, με αύξηση της περίσσειας της μεθανόλης κατά 4% επιτυγχάνονται καθαρότητες της τάξης του 99% σε MTBE στο ρεύμα πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης MTBE. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι με αύξηση του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R) στην τροφοδοσία, υπό σταθερό λόγο αναρροής και σταθερή ροή ρεύματος κορυφής της στήλης κλασμάτωσης MTBE, πέραν της αύξησης της καθαρότητας του παραγόμενου MTBE, παρατηρείται επίσης μικρή αύξηση στην παραγωγικότητα.

Μεγαλύτερη καθαρότητα στο παραγόμενο MTBE, επιτεύχθηκε επίσης με την αύξηση του λόγου αναρροής της στήλης κλασμάτωσης MTBE. Αποδείχτηκε ακόμα, ότι η αύξηση της καθαρότητας του παραγόμενου MTBE μέσω του λόγου αναρροής, είναι οικονομικότερη σε σχέση με την αύξηση της μέσω του λόγου μεθανόλης/ισοβουτυλένιο (R), αφού προκειμένου να επιτευχθούν καθαρότητες της τάξης του 99% απαιτείται μόνο 25% αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα με μεταβολή του λόγου αναρροής, ενώ απαιτείται 80% και 100% αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα με μεταβολή του λόγου R για μεταβλητή και σταθερή παραγωγικότητα αντίστοιχα. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση της θέσης εισόδου της τροφοδοσίας στη στήλη, η οποία αποδεικνύεται ότι δεν επηρεάζει ουσιαστικά την καθαρότητα του παραγόμενου MTBE.

Ως προς την αύξηση της παραγωγικότητας της μονάδας, μελετήθηκε η επίδραση της αντίστοιχης αύξησης της ροής της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου στην τροφοδοσία, διατηρώντας αμετάβλητο το λόγο τους. Σε αυτή την περίπτωση, παρατηρήθηκε αύξηση κατά το ίδιο ποσοστό στην παραγωγικότητα του MTBE καθώς και στις ενεργειακές απαιτήσεις στον αναβραστήρα της στήλης κλασμάτωσης MTBE για σταθερό λόγο αναρροής και σταθερή ροή ρεύματος κορυφής, με επιταχυνόμενη καθαρότητα MTBE της τάξης του 90%.

Επιπλέον, ενεργειακό όφελος στη συνολική μονάδα προκύπτει από την μείωση της πίεσης λειτουργίας της στήλης εκχύλισης κατά 5 bar, οπότε όλα τα ρεύματα παραμένουν στην υγρή φάση, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια στις αντλίες κατά 61%. Τέλος, φαίνεται ότι μικρότερος αριθμός βαθμίδων είναι αρκετός για να επιφέρει την επιθυμητή καθαρότητα του ρεύματος πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης MTBE.

Συμπερασματικά, ενεργειακά οφέλη που προκύπτουν από την μείωση της πίεσης λειτουργίας της στήλης εκχύλισης, μπορούν να αξιοποιηθούν για αύξηση του λόγου αναρροής της στήλης κλασμάτωσης MTBE προκειμένου να επιτευχθούν μεγαλύτερες καθαρότητες τελικού προϊόντος.

## 8 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η προσομοίωση της συνολικής μονάδας στο υπολογιστικό περιβάλλον, έγινε με επίλυση των αποστακτικών στηλών με βάση το μοντέλο ισορροπίας (equilibrium stage model), το οποίο υποθέτει ότι η υγρή και αέρια φάση σε κάθε βαθμίδα της αποστακτικής στήλης βρίσκονται σε ισορροπία, κάτι που προφανώς δεν ισχύει σε πραγματικές συνθήκες. Προκειμένου, λοιπόν, να ληφθούν ακριβέστερα αποτελέσματα, ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η προσομοίωση της συνολικής μονάδας χρησιμοποιώντας το μοντέλο ρυθμού, το οποίο εφαρμόζει αναλυτικές μεθόδους επίλυσης μεταφοράς μάζας και θερμότητας για πολυσυστατικά μίγματα. Επιπλέον, θα μπορούσε να γίνει και αναλυτικός υπολογισμός των εναλλακτών θερμότητας ούτως ώστε να υπολογίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια η μεταφορά θερμότητας που επιτυγχάνεται σε αυτούς.

Επιπρόσθετα, όπως προαναφέρθηκε, η διεργασία της απόσταξης με παράλληλη χημική αντίδραση (reactive distillation), παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη βιομηχανία σήμερα. Κυρίως, συνίσταται να εφαρμόζεται στις περιπτώσεις εξώθερμων αντιδράσεων, ούτως ώστε να απαιτείται λιγότερο ενεργειακό φορτίο αναβραστήρα καθώς και στις περιπτώσεις όπου υπάρχει περίσσεια του ενός αντιδρώντος ούτως ώστε να εξοικονομούνται κόστη ανακύκλωσης. Δεδομένου ότι η αντίδραση παραγωγής MTBE πληροί αυτές τις προδιαγραφές καθώς και ότι στο διυλιστήριο Ασπροπύργου υπάρχει στήλη απόσταξης στην οποία μπορεί να διεξαχθεί παράλληλα και αντίδραση, μελλοντικά θα μπορούσε να εξεταστεί αυτή η περίπτωση, δηλαδή η παραγωγή MTBE σε στήλη με παράλληλη αντίδραση και να συγκριθεί με την ήδη υφιστάμενη μονάδα.

Επιπλέον, μέσα στα πλαίσια της στροφής προς πιο φιλικά προς το περιβάλλον πρόσθετα, στο διυλιστήριο υπάρχει πιθανότητα να γίνει αντικατάσταση του MTBE με ETBE, δεδομένου ότι η αιθανόλη που είναι η πρώτη ύλη παρασκευής του, μπορεί να προκύψει από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Θα παρουσίαζε λοιπόν, ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη της απόδοσης της υφιστάμενης μονάδας με αντικατάσταση της μεθανόλης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Αυτό βέβαια είναι αρκετά πιο περίπλοκο καθώς η αιθανόλη παρουσιάζει αζεότροπο με το νερό, γεγονός που θα εμποδίζει την ομαλή λειτουργία της αποστακτικής στήλης διαχωρισμού τους.

# Παραρτήματα

#### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι Παράμετροι θερμοδυναμικού μοντέλου

Στο παρόν παράρτημα, παρουσιάζονται οι παράμετροι των μοντέλων που εισήχθησαν στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen Plus, όπως λήφθηκαν από προηγούμενη μελέτη.[4] Στον Πίνακα I-1, παρουσιάζονται οι παράμετροι της UNIQUAC και στον Πίνακα I-2, οι παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης SRK όπως λήφθηκαν από τις βάσεις δεδομένων του Aspen.

Συστατικό i	Συστατικό j	a <sub>ij</sub>	a <sub>ji</sub>	b <sub>ij</sub>	b <sub>ji</sub>
1-βουτένιο	Μεθανόλη	0	0	-629.649	-9.410
	MTBE	0	0	119.768	-157.521
κ-βουτάνιο	MTBE	0	0	114.931	-148.003
Trans-2-βουτένιο	Μεθανόλη	0	0	-577.140	-25.118
Cis-2-βουτένιο	Μεθανόλη	0	0	-663.029	13.976
	MTBE	0	0	114.931	-148.003
Ισοβουτάνιο	1-βουτένιο	0	0	-87.957	74.158
	κ-βουτάνιο	0	0	-99.764	86.198
	Μεθανόλη	0	0	-657.124	-23.904
κ-βουτάνιο	Νερό	6.848	-0.843	-3491.83	-371
Ισοβουτάνιο	Νερό	9.765	-0.839	-4297.01	-294.61
1-βουτένιο	Νερό	4.424	-0.351	-2366.73	-562.29
Προπυλένιο	Μεθανόλη	0	0	-631.2810	-19.654
Ισοβουτυλένιο	Μεθανόλη	0	0	-766.906	41.674
Ισοβουτυλένιο	MTBE	0	0	162.968	-232.667
1-βουτένιο	κ-βουτάνιο	0	0	-85.779	71.053
1-βουτένιο	1,3-βουταδιένιο	0	0	-29.400	24.232
κ-βουτάνιο	trans-2-βουτένιο	0	0	98.632	-128.717
κ-βουτάνιο	cis-2-βουτένιο	0	0	107.545	-146.121
κ-βουτάνιο	1,3-βουταδιένιο	0	0	43.218	-66.059
κ-βουτάνιο	μεθανόλη	0	0	-638.057	-13.160
κ-βουτάνιο	κ-πεντάνιο	0	0	161.601	-241.201
trans-2-βουτένιο	Cis-2-βουτένιο	0	0	-87.260	75.299
1,3-βουταδιένιο	Μεθανόλη	0	0	-692.513	38.426
1,3-βουταδιένιο	MTBE	0	0	86.540	-86.710
1,3-βουταδιένιο	Νερό	0.048	1.356	-1043.540	-731.586
Μεθανόλη	MTBE	0	0	76.163	-431.664
Μεθανόλη	Νερό	-1.066	0.644	432.879	-322.131
Μεθανόλη	DME	0	0	138.285	-391.559
Μεθανόλη	ТВА	0	0	102.163	-103.944

Πίνακας I-1. Παράμετροι UNIQUAC που εισήχθησαν στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen Plus και λήφθηκαν από προηγούμενη μελέτη [4].

Μεθανόλη	κ-πεντάνιο	0	0	1.065	-895.978
MTBE	Νερό	0	0	-748.648	-4.367
MTBE	ТВА	0	0	-309.487	183.810
Νερό	Διισοβουτυλένιο	0	0	-376.060	-805.600
Νερό	DME	0	0	75.344	-417.203
Νερό	ТВА	-3.873	3.610	1209.390	-1345.260
Νερό	κ-πεντάνιο	0	0	-607.990	-1340.700
Διισοβουτυλένιο	ТВА	0	0	-365.000	176.670
1-βουτένιο	Trans-2-βουτένιο	0	0	50.042	-55.568
	cis-2-βουτένιο	0	0	50.042	-55.568
MTBE	Trans-2-βουτένιο	0	0	-53.855	25.257
	Cis-2-βουτένιο	0	0	-53.855	25.257
Ισοβουτάνιο	trans-2-βουτένιο	0	0	1.465	-7.912
	Cis-2-βουτένιο	0	0	1.465	-7.912
1-βουτένιο	Trans-2-βουτένιο	0	0	50.042	-55.568
	cis-2-βουτένιο	0	0	50.042	-55.568
MTBE	Trans-2-βουτένιο	0	0	-53.855	25.257
	Cis-2-βουτένιο	0	0	-53.855	25.257
Ισοβουτάνιο	trans-2-βουτένιο	0	0	1.465	-7.912
	Cis-2-βουτένιο	0	0	1.465	-7.912
Προπυλένιο	Προπάνιο	0	0	27.712	-46.858
	Ισοβουτάνιο	0	0	27.711	-46.857
	Ισοβουτυλένιο	0	0	42.871	-48.555
	1-βουτένιο	0	0	50.244	-55.778
	κ-βουτνάνιο	0	0	27.712	-46.858
	trans-2-βουτένιο	0	0	40.321	-46.214
	cis-2-βουτένιο	0	0	40.321	-46.214
	1,3-βουταδιένιο	0	0	-0.873	-5.793
	MTBE	0	0	-44.877	16.172
	Νερό	0	0	-423.800	-404.090
	Διισοβουτυλένιο	0	0	29.381	-38.119
	DME	0	0	-90.212	24.831
	ТВА	0	0	-222.500	43.870
	κ-πεντάνιο	0	0	27.712	-46.858
Προπάνιο	Ισοβουτάνιο	0	0	54.533	-60.225
	Ισοβουτυλένιο	0	0	-5.915	-1.549
	1-βουτένιο	0	0	-25.958	14.253
	κ-βουτάνιο	0	0	54.529	-60.222

	Trans-2-βουτένιο	0	0	1.658	-8.063
	cis-2-βουτένιο	0	0	1.658	-8.063
	1,3-βουταδιένιο	0	0	-86.020	35.360
	Μεθανόλη	0	0	-697.200	-16.510
	MTBE	0	0	-55.660	19.239
	Νερό	0	0	-1318.000	-300.000
	Διισοβουτυλένιο	0	0	34.867	-39.700
	DME	0	0	-96.122	10.206
	ТВА	0	0	-450.190	139.116
	κ-πεντάνιο	0	0	54.528	-60.220
Ισοβουτάνιο	Ισοβουτυλένιο	0	0	-5.912	-1.551
	1,3-βουταδιένιο	0	0	-86.019	35.359
	MTBE	0	0	-55.661	19.241
	Διισοβουτυλένιο	0	0	34.875	-39.708
	DME	0	0	-96.122	10.208
	ТВА	0	0	-445.5011	131.404
	κ-πεντάνιο	0	0	54.529	-60.221
Ισοβουτυλένιο	1-βουτένιο	0	0	51.487	-56.978
	κ-βουτάνιο	0	0	28.530	-37.683
	trans-2-βουτένιο	0	0	54.872	-60.595
	Cis-2-βουτένιο	0	0	54.872	-60.595
	1,3-βουταδιένιο	0	0	-42.160	24.682
	Νερό	0	0	-551.659	-362.097
	Διισοβουτυλένιο	0	0	45.896	-51.445
	DME	0	0	-92.311	23.231
	ТВА	0	0	-287.683	81.197
	κ-πεντάνιο	0	0	28.524	-37.677
1-βουτένιο	Διισοβουτυλένιο	0	0	37.750	43.931
	DME	0	0	-91.720	24.620
	TBA	0	0	-257.312	59.206
	κ-πεντάνιο	0	0	26.502	-39.232
κ-βουτάνιο	Διισοβουτυλένιο	0	0	34.863	-39.696
	DME	0	0	-96.122	10.206
	ТВА	0	0	-445.585	131.560
trans-2-βουτένιο	1,3-βουταδιένιο	0	0	-45.669	26.229
	Διισοβουτυλένιο	0	0	48.385	-53.907
	DME	0	0	-92.126	22.297
	ТВА	0	0	-295.917	80.155

	κ-πεντάνιο	0	0	30.113	-38.376
cis-2-βουτένιο	1,3-βουταδιένιο	0	0	-45.669	26.229
	Νερό	0	0	-574.256	-356.404
	Διισοβουτυλένιο	0	0	48.385	-53.907
	DME	0	0	-92.126	22.297
	ТВА	0	0	-295.917	80.155
	κ-πεντάνιο	0	0	30.113	-38.376
1,3-βουταδιένιο	Διισοβουτυλένιο	0	0	31.858	-61.884
	DME	0	0	-75.167	9.198
	ТВА	0	0	-129.812	-47.519
	κ-πεντάνιο	0	0	35.362	-86.021
Μεθανόλη	Διισοβουτυλένιο	0	0	-3.556	-709.941
A 4TO F	Διισοβουτυλένιο	0	0	24.920	-55.356
MIBE	DME	0	0	-7.090	-2.524
	κ-πεντάνιο	0	0	19.265	-55.691
Διισοβουτυλένιο	DME	0	0	-93.170	18.444
	κ-πεντάνιο	0	0	41.520	-47.279
DME	ТВА	0	0	-119.076	38.960
	κ-πεντάνιο	0	0	10.206	-96.122
ТВА	κ-πεντάνιο	0	0	126.480	-442.587

Πίνακας Ι-2. Παράμετροι SRK που λήφθηκαν από τις βιβλιοθήκες του Aspen.

Συστατικό i	Συστατικό j	K <sub>ij</sub> (=k <sub>ji</sub> )
προπυλένιο	προπάνιο	0.003
	ισοβουτάνιο	-0.0213
	1-βουτένιο	0.0036
προπάνιο	ισοβουτάνιο	-0.0029
	κ-βουτάνιο	-0.0021
	κ-πεντάνιο	-0.0043
ισοβουτάνιο	κ-βουτάνιο	-0.0038
1-βουτένιο	κ-βουτάνιο	-0.0022
	1,3- βουταδιένιο	0.0008
κ-βουτάνιο	1,3- βουταδιένιο	0.0129
	κ-πεντάνιο	0.0382
#### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ Πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από το διυλιστήριο

Στο παρόν παράρτημα, παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από το διυλιστήριο ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου. Συγκεκριμένα, λήφθηκαν οκτώ πειραματικά σετ μετρήσεων λειτουργικών δεδομένων μόνιμης κατάστασης σε ένα διάστημα οκτώ ωρών σε οκτώ διαφορετικές ημερομηνίες.

Στους πιο κάτω πίνακες παρουσιάζονται οι ημερήσιες ογκομετρικές ροές και συστάσεις των ρευμάτων τροφοδοσίας (βουτενίων και μεθανόλης) καθώς και των ρευμάτων εξόδου της αποστακτικής στήλης κλασμάτωσης MTBE (C4RAFF και MTBE), ως μέσος όρος οκτώ σετ μετρήσεων μόνιμης κατάστασης.

Πίνακας ΙΙ-1. Πειραματικές μετρήσεις ημερήσιων ογκομετρικών ροών ρευμάτων εισόδου τροφοδοσίας (βουτενίων και μεθανόλης) και ρευμάτων εξόδου (C4-RAFF και MTBE προϊόντος).

	Ογκομετρικές Ροές (m³/hr)											
	23-Mar	16-Mar	9-Mar	16-Feb	9-Feb	1-Oct	1-Dec	17-Nov				
BOYTENIA	58.00	57.99	58.03	58.01	57.90	55.14	57.95	54.02				
ΜΕΘΑΝΟΛΗ	5.40	5.40	5.40	5.39	5.39	5.40	5.5	4.64				
C4-RAFF	47.03	47.14	47.33	46.47	46.19	44.68	47.57	44.28				
MTBE προϊόν	14.48	14.58	14.47	15.05	15.22	14.27	14.63	13.06				

Πίνακας ΙΙ-2. Πειραματικές μετρήσεις συστάσεων κ.β. ρευμάτων τροφοδοσίας (βουτενίων και μεθανόλης).

	Σύσταση Βουτενίων Τροφοδοσίας (% w.t)										
	23-Mar	16-Mar	9-Mar	16-Feb	9-Feb	1-Oct	1-Dec	17-Nov			
METHANE	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
ETHANE	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
ETHYLENE	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
PROPANE	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.9	0.8	0.7			
PROPYLENE	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5			
ISOBUTANE	29.1	29.9	30.2	28.7	28.3	29.6	30.7	30.6			
N-BUTANE	7.2	7.2	7.2	7.1	6.8	7.4	6.9	7.2			
ISOBUTYLENE	19.7	19.4	19.3	20.2	20.7	19.4	19.9	18.6			
1-BUTENE	14.4	14.3	14.1	14.3	14.5	13.7	14.1	13.5			
<b>1.3 BUTADIENE</b>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			
CIS-2-BUTENE	10.8	10.5	10.4	10.8	10.8	10.7	10.3	10.5			
TRANS-2-BUTENE	15.7	15.4	15.2	16.0	16.0	15.7	15.4	15.3			
ISOPENTANE	1.1	1.3	1.3	1.1	0.9	1.2	0.8	1.8			
N-PENTANE	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1			
	Σ	ύσταση Μεθ	ανόλης Τ	ροφοδοσία	; (mg/kg)						
WATER	90.0	1500	90.0	60.0	25.0	90.0	160.0	160.0			

#### Πίνακας ΙΙ-3. Πειραματικές μετρήσεις σύστασης κ.β. του ρεύματος ΜΤΒΕ προϊόντος

Σύσταση ΜΤΒΕ ρεύματος (% w.t)										
23-Mar 16-Mar 9-Mar 16-Feb 9-Feb 1-Oct 1-Dec 17-No										
1-PENTENE	0.19	0.24	0.23	0.24	0.19	0.21	0.19	0.34		
2.2.4.6.6-PENTAMETHYL- 3-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		

HEPTANE								
2.3.4-TRIMETYHL- 2-PENTANE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.3-DIMETHYL-1-BUTENE	0.03	0.04	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.06
2.4.4-TRIMETYHL-1 PENTANE	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01
2.4.4-TRIMETYHL-2 PENTANE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2-METHYL-1 BUTANE	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.06
2-METHYL-2 BUTANE	0.38	0.50	0.47	0.51	0.42	0.41	0.35	0.84
2-METHYLPENTANE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2-PROPANOL	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3.4.4-TRIMETYHL-TRANS 2								
PENTANE	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
3.5-DIMETHYL-1-HEXENE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3-METHYL-1-BUTENE	0.31	0.39	0.37	0.39	0.31	0.37	0.35	0.49
4.4-DIMETYHL 2 NEOPENTYL	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1 PENTANE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
CIS-2-BUTANE	1.61	2.07	1.52	2.16	1.65	2.12	2.71	1.21
CIS-2-PENTANE	0.12	0.16	0.15	0.16	0.12	0.13	0.12	0.24
	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
	0.00	0.03	0.03	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00
	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
HEAVYCOMPOUNDS	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ISOBUTANE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ISOBUTYLENE	0.08	0.11	0.08	0.12	0.09	0.12	0.26	0.06
ISOPENTANE	2.23	2.96	2.80	2.57	1.99	2.67	2.32	4.31
METHANOL	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08	0.01
MTBE	92.5	90.3	91.5	90.6	92.5	90.8	90.1	89.3
n-BUTANE	0.16	0.22	0.16	0.22	0.16	0.25	0.30	0.13
n-PENTANE	0.12	0.16	0.15	0.14	0.11	0.14	0.11	0.25
SEC-BUTYLMETHYLETHER	0.08	0.07	0.07	0.09	0.12	0.10	0.24	0.06
Sulfur	3.70	3.90	4.60	3.20	5.20	7.90	2.60	4.30
TRANS-2-BUTENE	0.95	1.26	0.89	1.32	0.99	1.29	1.70	0.67
TRANS-2-PENTENE	0.23	0.31	0.29	0.29	0.23	0.25	0.22	0.45
METHYLTERTIARYAMYLETHER	0.82	0.97	1.10	0.92	0.85	0.91	0.71	1.31
TERTIARY BUTYL ALCOHOL	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.12	0.10
WATER (mg/Kg)	25.0	60.0	20.0	30.0	26.0	22.0	50.0	160.0

Πίνακας ΙΙ-4. Πειραματικές μετρήσεις σύστασης κ.β. του ρεύματος των ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων (C4RAFF).

Σύσταση ρεύματος C4RAFF (% w.t.)												
23-Mar 16-Mar 9-Mar 16-Feb 9-Feb 1-Oct 1-Dec 17-N												
1.3 BUTADIENE	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3				
1-BUTENE	18.1	18.0	17.8	18.1	18.4	17.0	17.6	16.8				
METHANE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
ETHANE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				

ETHYLENE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CIS-2-BUTENE	12.8	12.5	12.6	12.9	13.3	12.8	12.6	12.7
PROPANE	0.73	0.80	0.82	0.93	0.87	1.14	1.01	0.91
PROPYLENE	0.45	0.50	0.53	0.61	0.56	0.78	0.66	0.60
ISOBUTANE	37.4	37.8	37.9	36.6	35.5	37.7	38.2	38.4
ISOBUTYLENE	1.09	1.07	1.06	1.24	1.35	0.98	1.01	1.40
ISOPENTANE	0.52	0.62	0.64	0.50	0.47	0.60	0.45	0.83
N-BUTANE	9.1	9.1	9.1	8.8	8.7	9.4	8.7	9.0
N-PENTANE	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
TRANS-2-BUTENE	19.2	19.0	18.9	19.8	20.3	19.2	19.3	18.9

Πίνακας ΙΙ-5. Πειραματικές μετρήσεις σύστασης κ.β. του ρεύματος ανακύκλωσης μεθανόλης.

		Σ	Εύσταση ρ	εύματος α	νακύκλωο	σης MeOH			
WATER	mg/Kg	65.0	45.0	55.0	50.0	50.0	48.0	80.0	130.0

Επιπλέον, στο Πίνακα ΙΙ-6, παρουσιάζονται οι ημερήσιες πειραματικές πυκνότητες του ρεύματος βουτενίων τροφοδοσίας καθώς και του ρεύματος των ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων (C4RAFF).

Πίνακας ΙΙ-6. Πειραματικές πυκνότητες του ρεύματος τροφοδοσίας βουτενίων και του ρεύματος των ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων (C4RAFF).

Πειραματική Πυκνότητα (kg/m³)										
23-Mar 16-Mar 9-Mar 16-Feb 9-Feb 1-Oct 1-Dec 17-N										
BOYTENIA	595.5	594.3	595.4	593.7	593.7	593.5	591.8	596.5		
C4FRAFF	589.6	589.4	589.5	589.3	589.8	588.3	588.2	588.7		

Στο Πίνακα ΙΙ-7, παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες και πιέσεις των αντιδραστήρων Κ4401 και Κ4402.

Πίνακας ΙΙ-7. Πειραματικές μετρήσεις πιέσεων και θερμοκρασιών εισόδου και εξόδου στους αντιδραστήρες K4401 και K4402.

	23-Mar	16-Mar	9-Mar	16-Feb	9-Feb	1-Oct	1-Dec	17-Nov
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ Κ4401								
Θερμοκρασία εισόδου (°C)	55.99	56.01	55.97	56.02	56.02	55.95	55.97	60.50
Ρεξόδου (kg/cm² g)	15.13	15.05	15.02	15.32	15.33	14.56	14.79	14.80
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ Κ4402								
Θερμοκρασία εισόδου (°C)	49.04	49.03	48.94	49.01	49.01	49.03	49.02	49.68
Διαφορά θερμοκρασίας (°C)	2.40	2.40	2.26	1.59	1.52	0.97	0.49	5.57
Πίεση εξόδου (kg/cm²g)	14.89	14.83	14.90	15.22	15.27	14.50	14.79	14.75

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ Υπολογισμός μέσων θερμοχωρητικοτήτων (*Cp*) του ρεύματος εισόδου της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα Κ4402

Στο παρόν παράρτημα παρουσιάζεται η διαδικασία υπολογισμού της μέσης θερμοχωρητικότητας  $(\overline{Cp})$  του ρεύματος τροφοδοσίας του αντιδραστήρα K4402, (βάσει της σχέσης (4.9)), η οποία απαιτείται για την εφαρμογή του ισοζυγίου ενέργειας (4.7).

Προκειμένου να βρεθούν οι συστάσεις του ρεύματος εισόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4402, κατασκευάστηκε μια προκαταρτική προσομοίωση του τμήματος αντίδρασης στο πρόγραμμα Aspen με την κινητική Parra et al.[1], οι παραμέτροι της οποίας λήφθηκαν από την αντίστοιχη δημοσίευση [1].

Αποτελέσματα λήφθηκαν για τις οκτώ ημερήσιες πειραματικές ογκομετρικές ροές και συστάσεις τροφοδοσίας σε μεθανόλη και βουτένια καθώς και τις πιέσεις και θερμοκρασίες που μετρήθηκαν στους δύο αντιδραστήρες. Τα δεδομένα αυτά δίνονται στους Πίνακες ΙΙ-1-ΙΙ-7 του παρατήματος ΙΙ.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των συστάσεων του ρεύματος εισόδου του αντιδραστήρα K4402 παρουσιάζονται στον πίνακα III.1.

Πίνακας ΙΙΙ-1. Συστάσεις κ.β. του ρεύματος τροφοδοσίας του δεύτερου αντιδραστήρα K4402 που προέκυψαν από την προσομοίωση του τμήματος αντίδρασης στο Aspen Plus για τα οκτώ σετ μετρήσεων.

	Σύσταση Τροφοδοσίας Κ4402 (% w.t.)											
	23-Mar	16-Mar	9-Mar	16-Feb	9-Feb	1-Oct	1-Dec	17-Nov				
PROPY-01	0.0037	0.0037	0.0039	0.0042	0.0042	0.0051	0.0047	0.0043				
PROPA-01	0.0057	0.0058	0.0060	0.0062	0.0065	0.0075	0.0070	0.0065				
ISOBU-01	0.2590	0.2663	0.2691	0.2547	0.2516	0.2619	0.2717	0.2760				
ISOBU-02	0.0081	0.0076	0.0075	0.0090	0.0100	0.0064	0.0076	0.0085				
1-BUT-01	0.1284	0.1269	0.1261	0.1269	0.1288	0.1211	0.1248	0.1214				
N-BUT-01	0.0640	0.0643	0.0643	0.0626	0.0606	0.0654	0.0608	0.0645				
TRANS-01	0.1397	0.1371	0.1358	0.1421	0.1423	0.1385	0.1367	0.1377				
CIS-2-01	0.0962	0.0937	0.0931	0.0958	0.0958	0.0947	0.0912	0.0945				
1:3-B-01	0.0027	0.0027	0.0027	0.0028	0.0030	0.0027	0.0025	0.0024				
METHA-01	0.0198	0.0212	0.0214	0.0177	0.0161	0.0267	0.0216	0.0169				
METHY-01	0.2629	0.2588	0.2588	0.2681	0.2733	0.2588	0.2643	0.2505				
WATER	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000				
2:4:4-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000				
1:2-D-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000				
TERT01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000				
N-PEN-01	0.0003	0.0004	0.0004	0.0000	0.0000	0.0004	0.0000	0.0005				

Οι τιμές των Cp<sub>i</sub> των καθαρών συστατικών λήφθηκαν από τον DIPPR[4] στην θερμοκρασία εισόδου (49°C) και παρουσιάζονται στον Πίνακα III-2.

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	10 <sup>−5</sup> ·Cp <sub>i</sub>
PROPY-01	0.91
PROPA-01	1.33
ISOBU-01	1.51
ISOBU-02	1.38
1-BUT-01	1.21
N-BUT-01	1.50
TRANS-01	1.22
CIS-2-01	1.37
1:3-B-01	1.31
METHA-01	0.86
METHY-01	1.96
WATER	0.75
2:4:4-01	2.27
1:2-D-01	1.92
TERT01	2.39
N-PEN-01	1.68
2-MET-01	1.58

Πίνακας ΙΙΙ-2. Cp<sub>i</sub> καθαρών συστατικών που λήφθηκαν από τον DIPPR.[4]

Με πολλαπλασιασμό των συστάσεων τροφοδοσίας του αντιδραστήρα K4402 του Πίνακα III-1, και των Cp<sub>i</sub> των καθαρών συστατικών του Πίνακα III-2, προκύπτει η μέση θερμοχωρητικότητα βάση την σχέση (4.9). Η ροή της τροφοδοσίας που απαιτείται επίσης για την εφαρμογή του ισοζυγίου ενέργειας (4.7), λήφθηκε από το Aspen. Οι μέσες θερμοχωρητικότητες ( $\overline{Cp}$ ) του ρεύματος τροφοδοσίας του αντιδραστήρα K4402 για κάθε μέρα καθώς και οι μαζικές ροές εισόδου της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα (m) όπως προέκυψαν από την προσομοίωση στο Aspen παρουσιάζονται στον Πίνακα III-3.

Πίνακας ΙΙΙ-3. Μέσες θερμοχωρητικότητες (Cp) και μαζικές ροές του ρεύματος τροφοδοσίας (m) του αντιδραστήρα K4402.

	23-Mar	16-Mar	9-Mar	16-Feb	9-Feb	1-Oct	1-Dec	17-Nov
$\overline{\textit{Cp}}$ (kcal/kg·K)	55.99	56.01	55.97	56.02	56.02	55.95	55.97	60.50
m (kg/hr)	35331.23	35302.25	35318.69	35334.06	35281.15	33764.51	35288.45	32202.66

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV Προσαρμογή σταθερών κινητικής Parra et al. [1] στο τμήμα αντίδρασης

Στον παρόν παράρτημα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έδωσε η ανάλυση ευαισθησίας στο τμήμα αντίδρασης για διαφορετικές τιμές των σταθερών A<sub>1</sub>,B<sub>1</sub>,A<sub>2</sub>,B<sub>2</sub> της κινητικής Parra et al.[1] Συγκεκριμένα, για διαφορετικές τιμές των σταθερών, εξετάστηκε η μετατροπή που επιτυγχάνεται στους δύο αντιδραστήρες καθώς και στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα.

• Έλεγχος ευαισθησίας για τις σταθερές Α<sub>1</sub>, Β<sub>1</sub> της σταθεράς ρόφησης Κ<sub>1</sub>

Πίνακας IV-1. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη αλλαγή της σταθεράς A<sub>1</sub> της κινητικής Parra et al[1]. με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[1]

lnA <sub>1</sub>	% ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ		
	K4401	ΚΕΦΑΛΗ Κ4401	K4402
-10.1	60.96	81.12	94.08
-10.14	64.62	83.96	94.50
-10.18	67.40	85.79	94.77
-10.2	69.24	86.87	94.92
-10.34	80.13	91.46	95.51
-10.41	85.04	92.85	95.66
-10.46	87.77	93.49	95.75
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

Πίνακας IV-2. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη αλλαγή της σταθεράς B<sub>1</sub> της κινητικής Parra et al.[1], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν τη τιμή της σχετικής δημοσίευσης. [1]

B <sub>1</sub>	% МЕТАТРОПН			
	K4401	КЕФАЛН К4401	K4402	
5000	94.59	94.78	95.87	
5050	93.39	94.61	95.85	
5125	84.98	92.83	95.66	
5200	67.77	86.12	94.80	
5222.2	62.16	82.30	94.24	
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92	

Πίνακας IV-3. Μετατροπές που προέκυψαν με ταυτόχρονη ομοιόμορφη αλλαγή των σταθερών A<sub>1</sub> και B<sub>1</sub> της κινητικής Parra et al.[1], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν τη τιμή της σχετικής δημοσίευσης. [1]

lnA <sub>1</sub>	<b>B</b> <sub>1</sub>	% ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ		
		K4401	КЕФАЛН К4401	K4402
-10.2	5000	91.08	94.19	95.81
-10.2	5050	83.59	92.46	95.64
-10.2	5175	53.53	74.04	92.87
-10.24	5150	63.31	83.07	94.35
-10.29	5225	48.72	68.50	91.70
-10.47	5175	75.34	89.77	95.29
-10.56	5225	70.22	87.52	94.99
-10.2	5000	91.08	94.19	95.81
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ	ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

lnA <sub>2</sub>	% ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ		
	K4401	КЕФАЛН К4401	K4402
-12.89	50.75	58.82	69.21
-13.78	64.85	74.91	85.33
-13.98	67.73	78.02	87.92
-14.24	71.30	81.71	90.66
-14.33	72.41	82.81	91.39
-14.51	74.52	84.82	92.61
-14.6	75.52	85.73	93.12
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

Πίνακας IV-4. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη αλλαγή της σταθεράς A<sub>2</sub> της κινητικής Parra et al.[1], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης. [1]

Πίνακας IV-5. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη αλλαγή της σταθεράς B₂ της κινητικής Parra et al.[1], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης. [1]

B <sub>2</sub>	% МЕТАТРОПН			
	K4401	КЕФАЛН К4401	K4402	
6000	89.76	94.09	95.80	
6400	88.87	93.87	95.79	
6800	85.97	92.89	95.66	
7200	77.95	87.89	94.09	
7288.89	75.14	85.49	92.85	
7377.78	71.95	82.50	90.96	
7466.67	68.40	78.90	88.27	
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92	

Πίνακας IV-6. Μετατροπές που προέκυψαν με ταυτόχρονη ομοιόμορφη αλλαγή των σταθερών A<sub>2</sub> και B<sub>2</sub> της κινητικής Parra et al.[1], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης. [1]

lnA <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	% ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ		
		K4401	КЕФАЛН К4401	K4402
-16	7200	73.30	83.77	91.84
-16	7288.89	69.89	80.41	89.50
-16.44	7200	78.09	88.01	94.14
-16.44	7288.89	75.30	85.64	92.93
-16.44	7377.78	72.13	82.68	91.08
-16.89	7466.67	74.22	84.68	92.33
-16.89	7555.56	70.92	81.51	90.20
-16.89	7644.44	67.27	77.74	87.25
-16.89	7733.33	63.31	73.45	83.45
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ	ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

Πίνακας IV-7. Μετατροπές που προέκυψαν με ταυτόχρονη ομοιόμορφη αλλαγή των σταθερών Β<sub>1</sub> και Α<sub>2</sub>της κινητικής Parra et al.[1], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[1]

$B_1$	$lnA_2$	% ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ		
		K4401	ΚΕΦΑΛΗ Κ4401	K4402

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ		87	87-88	5
5000.89	-14.09	79.97	86.37	92.11
5000.89	-14.04	79.26	85.79	91.72
5000.89	-14.02	78.91	85.49	91.52
5000.89	-14	78.55	85.18	91.32
5000.78	-14.2	81.67	87.74	92.96
5000.78	-14.18	81.34	87.48	92.80
5000	-14.2	81.72	87.77	92.97
5000	-14.05	79.68	86.12	91.94

Πίνακας IV-8. Μετατροπές που προέκυψαν με ομοιόμορφη ταυτόχρονη αλλαγή των σταθερών A<sub>1</sub> και B<sub>2</sub> της κινητικής Parra et al.[1], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[1]

lnA <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	% ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ			
		K4401	КЕФАЛН К4401	K4402	
-10.2	7200	63.18	78.98	91.55	
-10.2	7288.89	61.34	76.43	89.76	
-10.24	7200	66.10	81.07	92.17	
-10.24	7288.89	64.04	78.48	90.48	
-10.29	7288.89	66.66	80.31	91.12	
-10.38	7200	74.16	85.94	93.55	
-10.56	7377.78	76.21	85.05	91.96	
-10.6	7466.67	73.84	82.47	89.90	
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ	ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92	

Πίνακας IV-9. Μετατροπές που προέκυψαν με ταυτόχρονη ομοιόμορφη αλλαγή των σταθερών Α<sub>1</sub> και Α<sub>2</sub> της κινητικής Parra et al.[1], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[1]

lnA <sub>1</sub>	lnA <sub>2</sub>	% МЕТАТРОПН			
		K4401	КЕФАЛН К4401	K4402	
-10.2	-19.11	71.08	88.95	95.30	
-10.27	-16.89	75.54	90.17	95.39	
-10.73	-14	77.24	84.38	90.93	
-10.73	-14.22	80.67	87.25	92.80	
-10.73	-14.07	78.38	85.37	91.61	
-10.73	-14.20	80.26	86.93	92.61	
-10.73	-14.22	80.62	87.22	92.79	
-10.8	-14	78.84	85.37	91.39	
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ	Δεδομένα	87	87-88	92	

Πίνακας IV-10. Μετατροπές που προέκυψαν με ομοιόμορφη ταυτόχρονη αλλαγή των σταθερών A<sub>1</sub>,A<sub>2</sub> και B<sub>2</sub> της κινητικής Parra et al.[1], με την σταθερά B<sub>2</sub> να έχει την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[1]

lnA <sub>1</sub>	lnA <sub>2</sub>	$B_1$	% МЕТАТРОПН		
			K4401	КЕФАЛН К4401	K4402
-10.3	-16	6000	79.38	91.82	95.59
-10.3	-16.44	7333.33	66.17	79.43	90.36
-10.3	-16.67	7333.33	68.21	81.79	91.91

-10.3	-17.11	7555.56	66.09	79.39	90.25
-10.3	-17.56	7555.56	69.95	83.78	92.99
-10.33	-16	7111.11	70.21	83.03	92.37
-10.37	-16	7111.11	72.07	84.14	92.72
-10.53	-17.11	7555.56	77.20	86.19	92.72
-10.6	-16.89	7555.56	76.64	85.00	91.64
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ		87	87-88	92	

• Έλεγχος ευαισθησίας για τις παραμέτρους  $C_1$ ,  $C_2$  της σταθεράς ισορροπίας ( $K_{eq}$ )

Πίνακας IV-11. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη αλλαγή της παραμέτρου C<sub>1</sub>της σταθεράς ισορροπίας (K<sub>eq</sub>) της κινητικής Parra et al.[1], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[1]

lnC <sub>1</sub>	% МЕТАТРОПН		
	K4401	КЕФАЛН К4401	K4402
-8.22	88.15	95.01	97.15
-9.11	86.15	91.59	94.15
-9.33	85.37	90.40	93.08
-9.56	84.44	89.06	91.87
-9.78	83.35	87.53	90.48
-10	82.07	85.84	88.90
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

Πίνακας IV-12. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη αλλαγή της παραμέτρου C<sub>2</sub>της σταθεράς ισορροπίας (K<sub>eq</sub>) της κινητικής Parra et al.[1], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[1]

<i>C</i> <sub>2</sub>	% МЕТАТРОПН		
	K4401	ΚΕΦΑΛΗ Κ4401	K4402
3900	83.77	88.16	90.93
3933.33	84.26	88.84	91.57
3966.67	84.72	89.48	92.16
4000	85.14	90.09	92.73
4033.33	85.53	90.67	93.26
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

#### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V Προσαρμογή σταθερών κινητικής Hoffmann et al. [2] στο τμήμα αντίδρασης

Στον παρόν παράρτημα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έδωσε η ανάλυση ευαισθησίας στο τμήμα αντίδρασης για διαφορετικές τιμές των σταθερών k(T<sub>o</sub>) και Ε της κινητικής Hoffmann et al.[2]. Συγκεκριμένα, για διαφορετικές τιμές των σταθερών, εξετάστηκε η μετατροπή που επιτυγχάνεται στους δύο αντιδραστήρες καθώς και στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα.

Πίνακας V-1. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη αλλαγή της τιμής της προεκθετικής σταθεράς k(T<sub>o</sub>) της κινητικής Hoffman et al.[2], με την ενέργεια ενεργοποίησης (Ε) να έχει την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[2]

10 <sup>4</sup> ·k(T <sub>o</sub> ) $\left(\frac{kmol}{kgs}\right)$	% МЕТАТРОПН		
	K4401	КЕФАЛН К4401	K4402
3	45.63	66.19	92.35
3.4	50.92	73.20	93.66
3.7	53.45	76.26	94.12
4.8	64.79	86.63	95.47
6.3	77.37	92.06	96.08
7	81.59	93.11	96.18
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

Πίνακας V-2. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη αλλαγή της τιμής της ενέργειας ενεργοποίησης (Ε) της κινητικής Hoffman et al. [2], με την προεκθετική σταθερά ρυθμού k(T<sub>o</sub>) να έχει την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[2]

E (cal/mol)	% МЕТАТРОПН		
	K4401	ΚΕΦΑΛΗ Κ4401	K4402
22069.36	94.53	95.27	96.37
23884.59	90.78	94.77	96.33
25948.69	80.73	93.19	96.16
26538.43	77.13	92.56	96.08
27512.81	70.92	91.34	95.89
28000	67.78	90.63	95.74
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

Πίνακας V-3. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη ταυτόχρονη αλλαγή της τιμής της ενέργειας ενεργοποίησης (Ε) και της τιμής της προεκθετικής σταθεράς k(T<sub>o</sub>) της κινητικής Hoffman et al.[2]

$10^4 \cdot k(T_o) (\frac{kmol}{kg s})$	E (cal/mol)		% МЕТАТРОПН	
		K4401	КЕФАЛНК4401	K4402
20	21761.52	95.35	95.35	96.38
4	23884.59	46.66	68.81	92.62
4	23884.59	46.66	68.81	92.62
6.89	21496.13	84.20	93.63	96.24
6.90	23884.59	69.54	89.84	95.79
9.78	23884.59	84.51	93.77	96.24
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΖ	<b>JOMENA</b>	87	87-88	92

#### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI Προσαρμογή σταθερών κινητικής Caetano et al.[3] στο τμήμα αντίδρασης

Στον παρόν παράρτημα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έδωσε η ανάλυση ευαισθησίας στο τμήμα αντίδρασης για διαφορετικές τιμές των σταθερών  $k(T_o)$ , E, D<sub>o</sub> και E<sub>A</sub> της κινητικής Caetano et al.[3]. Συγκεκριμένα, για διαφορετικές τιμές των σταθερών, εξετάστηκε η μετατροπή που επιτυγχάνεται στους δύο αντιδραστήρες καθώς και στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα.

Πίνακας VI-1. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη αλλαγή της τιμής της προεκθετικής σταθεράς (k(T<sub>o</sub>)) της κινητικής Caetano et al.[3], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[3]

$10^{-15} \cdot k(T_o) (1/s)$	% МЕТАТРОПН		
	K4401	КЕФАЛН К4401	K4402
1.52	65.77	82.40	89.78
1.69	69.32	84.36	90.57
1.85	72.43	85.92	91.15
2.18	77.56	88.15	91.91
2.34	79.61	88.97	92.16
2.51	81.43	89.66	92.35
3.00	85.60	91.06	92.67
152	92.85	92.85	92.93
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

Πίνακας VI-2.Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη αλλαγή της τιμής της ενέργειας ενεργοποίησης (Ε) της κινητικής Caetano et al.[3], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[3]

E (cal/mol)	% МЕТАТРОПН		
	K4401	КЕФАЛН К4401	K4402
35030	89.14	92.13	92.83
35090	87.80	91.77	92.76
35150	86.17	91.32	92.66
35240	83.20	90.45	92.42
35300	80.88	89.71	92.19
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

Πίνακας VI-3. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη αλλαγή της παραμέτρου Do της κινητικής Caetano et al.[3], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[3]

lnD <sub>0</sub>	% МЕТАТРОПН		
	K4401	КЕФАЛН К4401	K4402
31	92.85	92.85	92.93
33.6	88.74	90.72	92.53
33.644	88.42	90.51	92.47
33.69	88.09	90.28	92.39
33.73	87.75	90.05	92.31
33.78	87.40	89.80	92.23
33.82	87.01	89.53	92.13
33.87	86.63	89.25	92.02

31	92.85	92.85	92.93
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

Πίνακας VI-4. Μετατροπές που προέκυψαν από	ομοιόμορφη αλλαγή της σταθεράς Ε <sub>Α</sub> της κινητικής
Caetano et al.[3], με τις υπόλοιπες σταθερές να ε	έχουν τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[3]

E <sub>A</sub> (cal/mol)		% МЕТАТРОПН	
	K4401	КЕФАЛН К4401	K4402
-5666.67	85.14	88.19	91.22
-5777.78	88.08	90.30	92.22
-5888.89	90.26	91.69	92.71
-6000	91.67	92.44	92.89
-9237.43	92.85	92.85	92.93
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87	87-88	92

Πίνακας VI-5. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη ταυτόχρονη αλλαγή των σταθερών D<sub>o</sub> και E<sub>A</sub> της κινητικής Caetano et al.[3], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[3]

lnD <sub>o</sub>	E <sub>A</sub> (cal/mol)	% МЕТАТРОПН		
		K4401	КЕФАЛН К4401	K4402
30	-8000	87.54	89.91	92.19
30	-8166.67	90.75	91.97	92.82
30	-8333.33	92.32	92.71	92.92
32.22	-8833.33	89.71	91.35	92.69
30	-7966.67	86.68	89.30	91.95
30.11	-8000	86.59	89.24	91.92
30.11	-8033.33	87.46	89.86	92.17
36.11	29192.28	93.32	93.89	92.44
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙ	κα δεδομένα	87	87-88	92

Πίνακας VI-6. Μετατροπές που προέκυψαν από ταυτόχρονη ομοιόμορφη ταυτόχρονη αλλαγή της τιμής της προεκθετικής σταθεράς (k(T<sub>o</sub>)) και της τιμής της ενέργειας ενεργοποίησης (E) της κινητικής Caetano et al.[3], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[3]

$10^{-15} \cdot k(T_o) (1/s)$	E (cal/mol)	% МЕТАТРОПН			
		K4401	КЕФАЛН К4401	K4402	
1.68	31000	74.17	86.70	91.44	
1.73	31000	75.16	87.13	91.59	
1.79	31000	76.10	87.53	91.72	
1.84	31000	76.99	87.90	91.84	
1.89	31000	77.84	88.26	91.95	
2.00	31000	79.37	88.87	92.13	
2.00	31022.22	78.41	88.50	92.02	
3.00	31200	82.03	89.88	92.40	
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ		87	87-88	92	

Πίνακας VI-7. Μετατροπές που προέκυψαν από ομοιόμορφη ταυτόχρονη αλλαγή της τιμής της ενέργειας ενεργοποίησης (Ε) και της παραμέτρου D<sub>o</sub> της κινητικής Caetano et al.[3], με τις υπόλοιπες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[3]

E(cal/mol)	lnD <sub>0</sub>	% МЕТАТРОПН			
		K4401	КЕФАЛН К4401	K4402	
31800	32.89	85.73	88.58	91.71	
31800	32.67	87.65	89.99	92.27	
31833.33	32.67	87.23	89.69	92.16	
31833.33	32.89	85.23	88.21	91.54	
31900	32.67	86.35	89.05	91.91	
31900	32.89	84.20	87.42	91.16	
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ		87	87-88	92	

#### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VII Νέα προσαρμογή παραμέτρων της κινητικής Parra et al.[1] χωρίς την κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα

Στον παρόν παράρτημα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έδωσε η ανάλυση ευαισθησίας στο τροποποιημένο τμήμα αντίδρασης, δηλαδή χωρίς την προσομοίωση της κεφαλής του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, για διαφορετικές τιμές των σταθερών A<sub>1</sub>,B<sub>1</sub> και A<sub>2</sub> της κινητικής Parra et al.[1]. Συγκεκριμένα, για διαφορετικές τιμές των σταθερών, εξετάστηκε η μετατροπή που επιτυγχάνεται στους δύο αντιδραστήρες.

Πίνακας VII-1.Μετατροπές που προέκυψαν με ομοιόμορφη ταυτόχρονη προσαρμογή των σταθερών A<sub>2</sub> και B<sub>1</sub> της κινητικής Parra et al.[1] στο τμήμα αντίδρασης χωρίς κεφαλή, με τις άλλες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[1]

lnA <sub>2</sub>	<i>B</i> <sub>1</sub>	% МЕТАТРОПН		
		K4401	K4402	ΣΥΝΟΛΙΚΗ
5000	-14.055	85.21	6.43	91.64
5016.67	-14.11	85.13	6.66	91.78
5027.78	-14.11	84.50	7.03	91.53
5044.44	-14.22	84.97	7.10	92.08
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ		87	5	92

Ακολούθως, εξετάστηκε η συμπεριφορά των προσαρμογών του Πίνακα VII-1 στην συνολική προσομοίωση χωρίς την κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα VII-2.

Πίνακας VII-2.Μετατροπές που προέκυψαν με ομοιόμορφη προσαρμογή των σταθερών A<sub>2</sub> και B<sub>1</sub> της κινητικής Parra et al.[1] στη συνολική προσομοίωση χωρίς κεφαλή, με τις άλλες σταθερές να έχουν την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[1]

$lnA_2$	$B_1$	% МЕТАТРОПН			
		K4401	K4402	ΣΥΝΟΛΙΚΗ	
5000	-14.0	85.57	6.62	92.19	
5016.67	-14.11	85.43	6.87	92.31	
5027.78	-14.11	84.77	7.27	92.04	
5044.44	-14.22	85.18	7.37	92.55	
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ		87	5	92	

Εφόσον σε όλες τις δοκιμές η μετατροπή που προκύπτει στον αδιαβατικό αντιδραστήρα είναι μεγαλύτερη από 5% επιχειρήθηκε να μεταβληθεί ταυτόχρονα και η τιμή της σταθεράς  $A_1$ . Οι μετατροπές που προέκυψαν με ταυτόχρονη αλλαγή των σταθερών  $A_1, A_2$  και  $B_1$ παρουσιάζονται στον Πίνακα VII-3.

Πίνακας VII-3.Μετατροπές που προέκυψαν με ομοιόμορφη προσαρμογή των σταθερών A<sub>1</sub>,A<sub>2</sub> και B<sub>1</sub> της κινητικής Parra et al.[1] στο τμήμα αντίδρασης χωρίς κεφαλή, με τη σταθερά B<sub>2</sub> να έχει την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[1]

lnA <sub>1</sub>	lnA <sub>2</sub>	<b>B</b> <sub>1</sub>	% МЕТАТРОПН		
			K4401	K4402	ΣΥΝΟΛΙΚΗ
5000	-14.11	-10.56	92.72	5.25	87.47
5005.56	-14	-10.78	92.74	4.56	88.18

5005.56	-14.22	-10.3	92.09	7.08	85.01
5016.67	-14.056	-10.56	91.98	5.94	86.05
5022.22	-14	-10.78	92.53	4.81	87.72
5022.22	-14.17	-10.56	92.79	5.51	87.28
5027.78	-14	-10.78	92.46	4.91	87.55
5027.78	-14.11	-10.56	92.25	5.94	86.31
5027.78	-14.17	-10.56	92.69	5.66	87.03
5033.33	-14	-10.78	92.38	5.00	87.38
5037	-14	-10.78	92.33	5.07	87.26
5038.89	-14	-10.78	92.31	5.10	87.20
5000	-14.11	-10.33	91.29	7.43	83.86
5038.89	-14.39	-10.33	92.50	7.77	84.73
5044.44	-14.17	-10.56	92.38	6.14	86.24
5050	-14	-10.78	92.15	5.32	86.83
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			87	5	92

Ακολούθως, κάποιες από τις παραπάνω προσαρμογές εξετάστηκαν στη συνολική προσομοίωση και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα VII-4.

Πίνακας VII-4. Αποτελέσματα ομοιόμορφης προσαρμογής των σταθερών A<sub>1</sub>,A<sub>2</sub>,B<sub>1</sub> της κινητικής Parra et al.[1] χωρίς την κεφαλή στη συνολική προσομοίωση με τη σταθερά B<sub>2</sub> να έχει την τιμή της σχετικής δημοσίευσης.[1]

lnA <sub>1</sub>	<b>B</b> <sub>1</sub>	lnA <sub>2</sub>	% МЕТАТРОПН		
			K4401	K4402	ΣΥΝΟΛΙΚΗ
-10.33	5000	-14.11	84.08	7.68	91.76
-10.78	5038.89	-14	87.76	5.21	92.98
-10.78	5050	-14	87.36	5.44	92.80
-10.56	5016.67	-14.05	86.47	6.10	92.57
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ		87	5	92	

# Βιβλιογραφία

[1] Parra, D., et al., *Kinetic study of mtbe liquid-phase synthesis using C4 olefinic cut.* Chemical Engineering Science, 1994. 49(24, Part A): p. 4563-4578.

[2] Rehfinger, A. and U. Hoffmann, *Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin—I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities*. Chemical Engineering Science, 1990,45(6): p. 1605-1617.

[3] Caetano, N.S., J.M. Loureiro, and A.E. Rodrigues, *MTBE synthesis catalysed by acid ion exchange resins: Kinetic studies and modeling of multiphase batch reactors*. Chemical Engineering Science, 1994. 49(24): p. 4589-4604.

[4] Μυλωνά Π., Αριστοποίηση μονάδας διαχωρισμού MTBE διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus, Διπλωματική εργασία, 2016: p.40-56.