



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ : ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ &
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών

**“Προσομοίωση λειτουργίας βιομηχανικού
αντιδραστήρα με απόσταξη για παραγωγή
ΤΑΜΕ των ΕΛΠΕ Ασπροπύργου”**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΤΖΩΡΤΖΗ ΙΩΑΝΝΑ

Επιβλέπων Καθηγητής : Νίκος Παπαγιαννάκος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2018

Ευχαριστίες

Από την αρχή της διαδρομής, μεγάλος συμπαραστάτης υπήρξε ο Καθηγητής μου κ. Νικόλαος Παπαγιαννάκος, Υπεύθυνος της Διπλωματικής Εργασίας, ο οποίος μέσα από την επιστημονική του καθοδήγηση και τις κατευθυντήριες συμβουλές του συνέβαλε σημαντικά στην ολοκλήρωση αυτής της Διπλωματικής. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερος τόσο για την εποικοδομητική συνεργασία που είχαμε στα πλαίσια της επίβλεψης μιας διπλωματικής εργασίας αλλά και για την ηθική παρότρυνση και την ευρύτερη υποστήριξη του στην ακαδημαϊκή μου διαδρομή.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Βουτσά, συνεπιβλέποντα Καθηγητή της Διπλωματικής μου για τις σημαντικές επιστημονικές και τεχνικές του συμβουλές, τη συμπαράσταση και την άμεση ανταπόκρισή του κάθε φορά που χρειαζόμουν τη βοήθειά του και τις επιστημονικές γνώσεις του. Ακόμα, θα ήταν παράλειψη μου να μην τον ευχαριστήσω για την αδιάκοπη έκφραση της εμπιστοσύνης του προς τις ικανότητες μου και την υπενθύμιση από μέρους του (ιδιαίτερα όταν οι δυσκολίες έμοιαζαν ανυπέρβλητες) ότι τα όρια και οι δυσκολίες υπάρχουν για να ξεπερνιούνται.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τους ερευνητικούς συνεργάτες του εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών Χρυσοβαλάντη Τεμπλή και Σταμάτη Σαρρή για την αμέριστη υπομονή, τη διαρκή τους στήριξη και τις ώρες που αφιέρωσαν, όχι μόνο για να με βοηθήσουν στα τεχνικά θέματα της Διπλωματικής αλλά και να με ενθαρρύνουν να υπερβώ κάθε δυσκολία που παρουσιάζονταν μέχρι να ολοκληρωθεί αυτή η εργασία. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια Διδάκτορα Ειρήνη Πετροπούλου του Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς για όλη τη βοήθεια και τις ώρες που αφιέρωσε στο να τεθούν οι θεμελιώδεις βάσεις που αφορούν στο κομμάτι της θερμοδυναμικής μοντελοποίησης.

Αισθάνομαι επίσης την ανάγκη να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ προς το Διευθυντή Τεχνικών Υπηρεσιών Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου του Ομίλου Ελληνικών Πετρελαίων κ.Πλέλλη, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στις ικανότητές μου και την ενθάρρυνσή του να αναλάβω ένα απαιτητικό ερευνητικό θέμα αλλά και για το μεγάλο εύρος των επαγγελματικών γνώσεων που μου μετέδωσε κατά τη διάρκεια της Πρακτικής μου Άσκησης στον Όμιλο Ελληνικών Πετρελαίων στις Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Ασπροπύργου (BEA).

Τις θερμές ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω και προς όλη την ομάδα των Χημικών Μηχανικών και συνεργατών με τους οποίους συνεργάστηκα κατά τη διάρκεια της Πρακτικής μου Άσκησης στις Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Ασπροπύργου (BEA) και με βοήθησαν να αποκομίσω σημαντικά οφέλη για την πρόοδο της Διπλωματικής Εργασίας μου.

Θα ήθελα ακόμη, να ευχαριστήσω από καρδιάς όλους τους συμφοιτητές μου, φίλους και φίλες, που με στήριξαν σε όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου και που κατέστησαν αυτή την 5ετή φοιτητική μου πορεία ένα πολύ όμορφο και μοναδικό ταξίδι. Μεγάλα δώρα αυτής της σχολής πέρα από τη ποιότητα της γνώσης και την επιστημονική μου κατάρτιση, αποτέλεσε η γνωριμία μου με τις δύο πλέον υπέροχες φίλες μου Κυριακή Τζόκα και Ζωή Λαμπράκου όπου σίγουρα χρωμάτισαν πολύ μοναδικά τη φοιτητική μου πορεία αλλά και τη ζωή μου στο σύνολο της . Τις ευχαριστώ για την αμέριστη υποστήριξη , το αμείωτο ενδιαφέρον τους , για την ανεξάντλητη υπομονή τους να ακούνε τις σκέψεις μου και τους προβληματισμούς μου αλλά και για την ανελλιπή τους ενθάρρυνση ότι είμαι ικανή να ξεπεράσω και να διαχειριστώ κάθε παρουσιαζόμενη δυσκολία. Ακόμα , θα ήθελα να ευχαριστήσω έναν ακόμη φίλο το Χρήστο Ζυγγιρίδη για τις αμέτρητες ώρες γέλιου και ευχάριστων στιγμών που ζήσαμε σε αυτή τη σχολή οι οποίες σίγουρα θα μείνουν αξέχαστες και στους δύο. Τέλος , θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον φίλο και βασικό συνεργάτη στις ακαδημαϊκές μας υποχρεώσεις Διονύση Σέμα για την συνεργασία του, την επιμονή και την υπομονή του στις αμέτρητες ώρες που χρειάστηκε να αφιερώσουμε ώστε να εκπονήσουμε όλες τις εργασίες που είχαμε αναλάβει.

Τέλος, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, Βασίλη και Αϊντα, για τη συμβολή και τη στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια στη γενικότερη πορεία της ζωής μου και συγκεκριμένα στο τομέα της εκπαίδευσης όπου μου παρείχαν όλα τα απαραίτητα εφόδια για να φτάσω στο σημείο της ολοκλήρωσης των σπουδών μου . Τους ευχαριστώ επίσης γιατί δεν έπαψαν να πιστεύουν στις δυνατότητές μου, να με εμπυχώνουν και να βρίσκονται εκεί, όχι μόνο στις ευχάριστες στιγμές αλλά και στις δύσκολες. Ευχαριστώ και την μικρή μου αδερφή Ηλιάνα και τον παιδικό μου φίλο Μιχάλη για την στήριξη ,την κατανόηση και τις αμέτρητες ώρες που αφιέρωσαν να με ακούνε να εκφράζω την αγωνία μου και την ανησυχία μου για την εκπόνηση αυτής της Διπλωματικής και που μου υπενθύμιζαν κάθε φορά ότι στο τέλος ότι και να γίνει εγώ θα τα καταφέρω.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	1
Κατάλογος Σχημάτων.....	5
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	7
Κατάλογος Πινάκων.....	20
Περίληψη.....	22
Abstract.....	24
1. Εισαγωγή.....	26
2. Θεωρητικό Μέρος.....	35
2.1. Περιγραφή Εργαλείων Υπολογισμού.....	35
2.1.1. Το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac.....	38
2.1.2. Το θερμοδυναμικό μοντέλο Unifac.....	39
2.1.3. Το θερμοδυναμικό μοντέλο Redlich-Kwong.....	41
2.1.4. Τάσεις ατμών καθαρών συστατικών.....	42
2.2. Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση.....	43
2.2.1. Το κλάσμα των C5 υδρογονανθράκων από τον FCC.....	43
2.2.2. Δυαδικά Μείγματα.....	45
Μείγμα 2-μέθυλο-2-βουτένιο/Μεθανόλη P=1.013 bar	46
Μείγμα 2-μέθυλο-2-βουτένιο/TAME P=1 bar	48
Μείγμα 2-μέθυλο-1-βουτένιο/TAME P=0.87 bar	50
Μείγμα 2-μέθυλο-1-βουτένιο/MeOH P=0.87 bar	52
Μείγμα TAME/MeOH P=1.013 bar	55
Μείγμα iC5 /MeOH P=1.013 bar	55
Μείγμα nC5 /MeOH P=1.413 bar	58
2.3. Κινητική Μοντελοποίηση.....	60
2.3.1. Χημικές Αντιδράσεις Παραγωγής TAME.....	60
2.3.2. Καταλύτης των αντιδράσεων αιθεροποίησης.....	64
2.3.2.1. Όξινες ρητίνες Ιοντοεναλλαγής.....	64
2.3.2.2. Απενεργοποίηση Καταλύτη.....	66
2.3.2.3. Δομή του καταλυτικού packing στη Διεργασία Απόσταξης με Χημική Αντίδραση.....	67
3. Υπολογιστικό Μέρος.....	69
3.1. Περιγραφή Διαγράμματος Ροής της Διεργασίας προς Προσομοίωση.....	69
3.2. Μεθοδολογία Δημιουργίας Υπολογιστικού Μοντέλου.....	73

3.2.1.	Αδιαβατικός Αντιδραστήρας	73
3.2.1.1.	Προσαρμογή των Κινητικών στα Πειραματικά Δεδομένα	76
3.2.2.	Διεργασία Απόσταξης με Χημική Αντίδραση	102
3.2.2.1.	Επιλογή Εξοπλισμού.....	106
3.2.2.2.	Επιλογή Λειτουργικών Χαρακτηριστικών.....	109
3.2.2.2.1.	Πίεση Λειτουργίας.....	109
3.2.2.2.2.	Λόγος Αναρροής , Παροχή Πυθμένα και Θερμοκρασία Υπόψυξης.....	110
3.2.2.2.3.	Κινητικές και Holdup.....	111
3.2.2.2.4.	Αποδόσεις Δίσκων	112
3.3.	Αποτελέσματα Προσομοίωσης.....	113
3.3.1.	Προσαρμογή της Πίεσης, της ποσότητας του καταλύτη (Holdup) και της Απόδοσης των Δίσκων	113
3.3.2.	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Προσομοίωσης των Λειτουργικών Περιόδων της Μονάδας..	121
3.3.2.1.	Αρχική Περίοδος Λειτουργίας.....	121
3.3.2.2.	Μέση Περίοδος Λειτουργίας	134
3.3.2.3.	Τελική Περίοδος Λειτουργίας.....	141
3.4.	Παραμετρική Ανάλυση.....	151
3.4.1.	Holdup.....	151
3.4.2.	Πίεση.....	156
3.4.3.	Θέση Δίσκου Τροφοδοσίας του Ρεύματος εξόδου από τον Αδιαβατικό Αντιδραστήρα	162
3.4.4.	Θέση Δίσκου Τροφοδοσίας της Μεθανόλης που τροφοδοτείται στην Στήλη της Απόσταξης με Χημική Αντίδραση.....	167
3.4.5.	Λόγος Μεθανόλης προς Ισοαμυλένια.....	168
3.5.	Σύγκριση Αποτελεσμάτων Προσομοίωσης λόγω Διαφορετικού Θερμοδυναμικού Μοντέλου....	169
4.	Συμπεράσματα-Μελλοντική Εργασία.....	173
4.1.	Συμπεράσματα	173
4.2.	Προτάσεις για Μελλοντική εργασία	175
5.	Βιβλιογραφία	177
	Παράρτημα Α.....	179

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1 , Γενικό σχήμα παραγωγής οξυγονούχων σε ένα διυλιστήριο [6].....	29
Σχήμα 2 Διεργασία παραγωγής TAME με διακριτά στάδια διαχωρισμού και αντίδρασης.....	30
Σχήμα 3 Διεργασία παραγωγής TAME με πλάγια απόληψη προϊόντος και ανακυκλοφορία σε αδιαβατικό αντιδραστήρα [6]	31
Σχήμα 4 Διεργασία Παραγωγής TAME με ταυτόχρονη απόσταξη και χημική αντίδραση όπως πραγματοποιείται στα Ε.Λ.Π.Ε.....	32
Σχήμα 5, Σχηματική απεικόνιση των ισοζυγίων και των μεταβλητών στο μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας	36
Σχήμα 6 , Σχηματική απεικόνιση των μεταβλητών και διανυσμάτων που εμπεριέχονται στην επίλυση του μοντέλου βαθμίδας ρυθμού.....	36
Σχήμα 7, Κύριες αντιδράσεις παραγωγής TAME [5]	60
Σχήμα 8, Σχηματική απεικόνιση μηχανισμών αντίδρασης στην καταλυτική επιφάνεια LHHW και Eley-Rideal	62
Σχήμα 9, Χημική Δομή όξινης ρητίνης ιοντοεναλλαγής[5]	65
Σχήμα 10 Μικροπορώδης και μακροπορώδης δομή της ρητίνης ιοντοεναλλαγής[5]	65
Σχήμα 11, Μηχανισμός απενεργοποίησης των όξινων καταλυτικών κέντρων μέσω της υδρόλυσης [6] ..	67
Σχήμα 12 , Μηχανισμός απενεργοποίησης των όξινων καταλυτικών κέντρων μέσω της αλκόλυσης [6] .	67
Σχήμα 13, Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός πληρωτικού υλικού με καταλύτη που περιλαμβάνεται μέσα σε μια στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση	68
Σχήμα 14, , Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός πληρωτικού υλικού με καταλύτη (catalytic packing) περιλαμβάνεται μέσα σε μια στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση με το καταλύτη να βρίσκεται σε κοκκώδη σωματίδια ενσωματωμένος ανάμεσα σε δύο σίτες σε κυβική δομή [24].....	69
Σχήμα 15, Διάγραμμα ροής που προσομοιώθηκε στην παρούσα Διπλωματική εργασία το οποίο περιλαμβάνει έναν αδιαβατικό αντιδραστήρα και μια στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση.....	71
Σχήμα 16, Αδιαβατικός αντιδραστήρας K4901 , μαζί με τα μετρητικά που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση του.....	75
Σχήμα 17, Σχηματική απεικόνιση της συνδεσμολογίας του αντιδραστήρα PSEUDO με τον K4901 όπως μοντελοποιήθηκε στο Aspen Plus V8.8.....	82
Σχήμα 18, Διάγραμμα Ροής της συνδεσμολογίας των N403, N4904 μαζί με όλα τα απαραίτητα μετρητικά ροής ,πίεσης και θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκαν στο σχεδιασμό της προσομοίωσης και στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της.....	104

Σχήμα 19, Σχηματική απεικόνιση της ενοποίησης των δύο ξεχωριστών στηλών N4903, N4904 ως μία μαζί με τα απαραίτητα μετρητικά που χρησιμοποιήθηκαν ως μεταβλητές εισόδου στην προσομοίωση στο AspenPlus V8.8.....	105
Σχήμα 20 , «Προφίλ σύστασης της μεθανόλης κατά μήκος της στήλης N4903-N4904 όπως λαμβάνεται από το εγχειρίδιο λειτουργίας της μονάδας των Ε.Λ.Π.Ε.».....	134

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα 2M2B/μεθανόλη σε P=1.103 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG του Aspen Plus αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)».....	46
Διάγραμμα 2 « % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα 2M2B/μεθανόλη σε P=1.103 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Ogorodnikov με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG του Aspen Plus αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)».....	47
Διάγραμμα 3« % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας φάσης για το μίγμα 2M2B/μεθανόλη σε P=1.103 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Ogorodnikov με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG του Aspen Plus αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)».....	47
Διάγραμμα 4«Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα 2M2B/TAME σε P=1 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-RK , APV88 VLE-IG του Aspen Plus ,NISTV88 NIST-IG αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)».....	48
Διάγραμμα 5« % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα 2M2B/TAME σε P=1 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Reichl με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-RK , APV88 VLE-IG του Aspen Plus ,NISTV88 NIST-IG αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)».....	49
Διάγραμμα 6« % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας φάσης για το μίγμα 2M2B/TAME σε P=1.103 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Reichl με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-RK , APV88 VLE-IG του Aspen Plus ,NISTV88 NIST-IG αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)».....	49
Διάγραμμα 7, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα 2M1B/TAME σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database NISTV88 NIST-IG , την Alexandra Plesu (2013) αλλά και από τον Everson et al. (2001)».....	50
Διάγραμμα 8, « % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα 2M1B/TAME σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database NISTV88 NIST-IG , την Alexandra Plesu (2013) αλλά και από τον Everson et al. (2001)».....	51
Διάγραμμα 9, « % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας φάσης για το μίγμα 2M1B/TAME σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους	

αλληλεπίδρασης από τη database NISTV88 NIST-IG , την Alexandra Plesu (2013) αλλά και από τον Everson et al. (2001))».....	52
Διάγραμμα 10, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα 2M1B/MeOH σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88-IG »	52
Διάγραμμα 11, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα 2M1B/MeOH σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88-IG και με regressed παραμέτρους για τη UNIQUAC/RK »	53
Διάγραμμα 12, « % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα 2M1B/ MeOH σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Everson με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG, APV88 VLE-HOC , APV88 VLE-LIT ,APV88 VLE-RK αλλά και αυτές που προέκυψαν από τη regression».....	54
Διάγραμμα 13, « % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας φάσης για το μίγμα 2M1B/ MeOH σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Everson με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database NISTV88 NIST-IG αλλά και από την Alexandra Plesu (2013))»	54
Διάγραμμα 14 «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα TAME/MeOH σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88-IG»	55
Διάγραμμα 15, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα iC5/MeOH σε P=1.013 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88-IG και με παραμέτρους αλληλεπίδρασης από την Alexandra Plesu (2013) »	56
Διάγραμμα 16, « % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα iC5/MeOH σε P=1.013 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των Rihko-Struckmann με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG, αλλά και αυτές της Alexandra Plesu (2013))».....	57
Διάγραμμα 17, « % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας για το μίγμα iC5/MeOH σε P=1.013 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των Rihko-Struckmann με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG, αλλά και αυτές της Alexandra Plesu (2013))».....	57
Διάγραμμα 18, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα nC5/MeOH σε P=1.41 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88-IG »	58

Διάγραμμα 19, « % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα nC5/MeOH σε P=1.41 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των Blanco et al. με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG »	59
Διάγραμμα 20, « % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας για το μίγμα nC5/MeOH σε P=1.41 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των Blanco et al. με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG »	59
Διάγραμμα 21, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 19-11-2003 όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με τις αυθεντικές κινητικές του Al.Alfraj(2004) ».....	76
Διάγραμμα 22 « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως στις 19-11-2003 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με τις κινητικές του Al.Alfraj(2004) »	77
Διάγραμμα 23 « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως στις 19-11-2003 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με τις προσαρμοσμένες κινητικές Πίνακα 4 »	78
Διάγραμμα 24, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 19-11-2003 όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με τις προσαρμοσμένες κινητικές του Πίνακα 4».....	79
Διάγραμμα 25 « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 19-11-2003 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με τις προσαρμοσμένες κινητικές του Πίνακα 8 έχοντας λάβει υπόψη την απενεργοποίηση του καταλύτη 80% σε σχέση με την αρχική του ενεργότητα »	81
Διάγραμμα 26 « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 19-11-2003 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »	83
Διάγραμμα 27« Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 19-11-2003 όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »	83
Διάγραμμα 28, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 26-11-2003 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »	84

Διάγραμμα 29, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 26-11-2003 όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »	85
Διάγραμμα 30, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 3-12-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »	85
Διάγραμμα 31, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 3-12-2003 όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »	86
Διάγραμμα 32, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 10-12-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »	86
Διάγραμμα 33, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 10-12-2003 όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »	87
Διάγραμμα 34, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 17-12-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »	87
Διάγραμμα 35, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 17-12-2003 όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »	88
Διάγραμμα 36, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 18-11-2009 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 7% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 20% »	91
Διάγραμμα 37, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 18-11-2009 όπως μετριούνται από το χημείο των	

Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 7% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 20%»	92
Διάγραμμα 38, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 25-11-2009 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 7% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 20% »	92
Διάγραμμα 39, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 25-11-2009 όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 7% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 20%»	93
Διάγραμμα 40, «Θερμοκρασιακό προφίλ του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 11-02-2015 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε.».....	94
Διάγραμμα 41, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 11-02-2015 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας ».....	95
Διάγραμμα 42, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 11-02-2015 όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. . σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας»	95
Διάγραμμα 43, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 18-02-2015 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας ».....	96
Διάγραμμα 44, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 18-02-2015 όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. . σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας»	96
Διάγραμμα 45, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 25-02-2015 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας ».....	97
Διάγραμμα 46, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B,MeOH,TAME στις 25-02-2015 όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. . σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας»	97

Διάγραμμα 47,«Καμπύλη απενεργοποίησης του καταλύτη στον PSEUDO αντιδραστήρα που αφορά την αντίδραση παραγωγής TAME από το 2M1B η οποία αναπαρίσταται με τη βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει αυτή την απενεργοποίηση »	98
Διάγραμμα 48, «Καμπύλη απενεργοποίησης του καταλύτη στον PSEUDO αντιδραστήρα που αφορά την αντίδραση παραγωγής TAME από το 2M2B και τον ισομερισμό η οποία αναπαρίσταται με τη βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει αυτή την απενεργοποίηση »	99
Διάγραμμα 49,«Καμπύλη απενεργοποίησης του καταλύτη στον K4901-R αντιδραστήρα που αφορά την αντίδραση παραγωγής TAME από το 2M1B η οποία αναπαρίσταται με τη βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει αυτή την απενεργοποίηση »	99
Διάγραμμα 50, «Καμπύλη απενεργοποίησης του καταλύτη στον K4901-R αντιδραστήρα που αφορά την αντίδραση παραγωγής TAME από το 2M2B και τον ισομερισμό η οποία αναπαρίσταται με τη βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει αυτή την απενεργοποίηση »	100
Διάγραμμα 51, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 ,2 , 3 ,4 »	115
Διάγραμμα 52,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 ,2 , 3 ,4 »	116
Διάγραμμα 53,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 ,2 , 3 ,4 »	116
Διάγραμμα 54, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 1 ,2 , 3,4 »	117
Διάγραμμα 55,«Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 ,5»	119
Διάγραμμα 56,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριόται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 5»	119

Διάγραμμα 57, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 5 »	120
Διάγραμμα 58, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 5 »	120
Διάγραμμα 59, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»	122
Διάγραμμα 60, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριόται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»	122
Διάγραμμα 61, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 »	123
Διάγραμμα 62, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 1 »	123
Διάγραμμα 63, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 3-12-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»	124
Διάγραμμα 64, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 3-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριόται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»	124
Διάγραμμα 65, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 3-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 »	125

Διάγραμμα 66, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 3-12-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 1 »	125
Διάγραμμα 67, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 10-12-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1».....	126
Διάγραμμα 68,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 10-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριόται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1».....	126
Διάγραμμα 69,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 10-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 ».....	127
Διάγραμμα 70, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 10-12-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 1 »	127
Διάγραμμα 71, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1».....	128
Διάγραμμα 72,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριόται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1».....	128
Διάγραμμα 73,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 ».....	129
Διάγραμμα 74, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 1 »	129
Διάγραμμα 75, «Προφίλ γραμμομοριακών συστάσεων των αντιδρώντων 2M1B,2M2B τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 με βάση το Case Study 1 ».....	130

Διάγραμμα 76, «Προφίλ γραμμομοριακών συστάσεων της μεθανόλης τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 με βάση το Case Study 1 ».....	131
Διάγραμμα 77, «Προφίλ γραμμομοριακών συστάσεων των αδρανών nC5,iC5 ,1-pentene τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 με βάση το Case Study 1 ».....	131
Διάγραμμα 78, «Προφίλ γραμμομοριακής σύστασης του TAME τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 με βάση το Case Study 1 ».....	132
Διάγραμμα 79, «Προφίλ μαζικής σύστασης της μεθανόλης τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 με βάση το Case Study 1 »	133
Διάγραμμα 80, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-11-2009 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%»	136
Διάγραμμα 81,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-11-2009 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%».....	137
Διάγραμμα 82,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%».....	137
Διάγραμμα 83, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%».....	138
Διάγραμμα 84, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-11-2009 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%»	138

Διάγραμμα 85,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-11-2009 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%».....	139
Διάγραμμα 86,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-11-2009 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%».....	139
Διάγραμμα 87, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-11-2009 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%»	140
Διάγραμμα 88, «Προφίλ γραμμομοριακών συστάσεων των αντιδρώντων 2M1B,2M2B τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-11-2009 με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30% »	141
Διάγραμμα 89, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 11-02-2015 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 6,7,8,9 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%».....	143
Διάγραμμα 90,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 11-02-2015 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%».....	144
Διάγραμμα 91,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 11-02-2015 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%».....	145
Διάγραμμα 92, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 11-02-	

2015σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»	146
Διάγραμμα 93, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-02-2015 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»	146
Διάγραμμα 94, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-02-2015 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»	147
Διάγραμμα 95,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-02-2015 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριόνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%».....	147
Διάγραμμα 96, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-02-2015σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»	148
Διάγραμμα 97, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-02-2015 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»	148
Διάγραμμα 98, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-02-2015 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»	149
Διάγραμμα 99,«Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-02-2015 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριόνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%».....	149
Διάγραμμα 100, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-02-	

2015σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»	150
Διάγραμμα 101, Θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25,50,250 και 650 kg	153
Διάγραμμα 102 , Προφίλ σύστασης του 2M1B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25,50,250 και 650 kg	154
Διάγραμμα 103, Προφίλ σύστασης της MeOH στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25,50,250 και 650 kg	154
Διάγραμμα 104, Προφίλ σύστασης του n-C5 στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25,50,250 και 650 kg	154
Διάγραμμα 105, Προφίλ σύστασης του 2M2B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25,50,250 και 650 kg	154
Διάγραμμα 106, Παραγόμενο TAME από τη στήλη N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25, 50, 250 και 650 kg σε δύο διαφορετικές πιέσεις την Po και Po corr	155
Διάγραμμα 107 , Φορτίο αναβραστήρα της στήλης N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25, 50, 250 και 650 kg σε δύο διαφορετικές πιέσεις την Po και Po corr	155
Διάγραμμα 108, Απομακρυνόμενο 2M2B από το απόσταγμα της στήλης N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25, 50, 250 και 650 kg σε δύο διαφορετικές πιέσεις την Po και Po corr	155
Διάγραμμα 109, Απομακρυνόμενο 2M1B από το απόσταγμα της στήλης N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25, 50, 250 και 650 kg σε δύο διαφορετικές πιέσεις την Po και Po corr	155
Διάγραμμα 110, Λόγος αναρροής της στήλης N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25, 50, 250 και 650 kg σε δύο διαφορετικές πιέσεις την Po και Po corr	156
Διάγραμμα 111, Θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po.....	159
Διάγραμμα 112 , Προφίλ σύστασης του 2M1B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po	160
Διάγραμμα 113, Προφίλ σύστασης της MeOH στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po	160
Διάγραμμα 114, Προφίλ σύστασης του nC5 στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po	160
Διάγραμμα 115, Προφίλ σύστασης του 2M2B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po	160
Διάγραμμα 116, Απομακρυνόμενο 2M1B από το απόσταγμα τη στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po	161

Διάγραμμα 117, Απομακρυνόμενο 2M2B από το απόσταγμα τη στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po.....	161
Διάγραμμα 118, Παραγόμενο TAME από τη στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po.....	161
Διάγραμμα 119, Φορτίο αναβραστήρα της στήλης N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po.....	161
Διάγραμμα 120, Λόγος αναρροής της στήλης N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po.....	162
Διάγραμμα 121, Θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης N4903-N4904 για για δίσκους τροφοδοσίας	164
Διάγραμμα 122, Προφίλ σύστασης της MeOH στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17 , 37 , 50 , 64.....	165
Διάγραμμα 123, Προφίλ σύστασης του 2M1B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17 , 37 , 50 , 64.....	165
Διάγραμμα 124, Προφίλ σύστασης του 2M2B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17 , 37 , 50 , 64.....	165
Διάγραμμα 125, Προφίλ σύστασης του nC5 στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17 , 37 , 50 , 64.....	165
Διάγραμμα 126, Απομακρυνόμενο 2M1B από το απόσταγμα τη στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17 , 37 , 50 , 64.....	166
Διάγραμμα 127, Απομακρυνόμενο 2M2B από το απόσταγμα τη στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17 , 37 , 50 , 64.....	166
Διάγραμμα 128, Παραγόμενο TAME από τη στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17 , 37 , 50 , 64.....	166
Διάγραμμα 129, Φορτίου του αναβραστήρα της στήλης N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17 , 37 , 50 , 64.....	166
Διάγραμμα 130, Λόγος αναρροής της στήλης N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17 , 37 , 50 , 64.....	167
Διάγραμμα 131, Προφίλ σύστασης του 2M1B,2M2B στην υγρή φάση και στην αέρια φάση στην στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 64	167
Διάγραμμα 132, Μετατροπή ισορροπίας ισοαμυλενίων ως προς το λόγο μεθανόλης προς το λόγο μεθανόλης προς ισοαμυλενια.....	169
Διάγραμμα 133, Κατανομή Θερμοκρασιακού προφίλ της στήλης N4903-N4904 σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των Ε.Λ.Π.Ε. για της 26-11-2003 όπως προβλέπεται από το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac/RK σε σχέση με το Wilson/RK.....	171

Διάγραμμα 134, Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1, το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac/RK και το Wilson/RK 171

Διάγραμμα 135, Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1, το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac/RK και το Wilson/RK 172

Διάγραμμα 136, Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-26-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B,2M2B ,MeOH ,TAME ,nC5 ,iC5 ,1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1, το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac/RK και το Wilson/RK..... 172

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1, Ιδιότητες οξυγονούχων συστατικών [5].....	28
Πίνακας 2 , Τυπική σύσταση του ρεύματος τροφοδοσίας στην μονάδα παραγωγής TAME των Ε.Λ.Π.Ε. από τον FCC , πριν και μετά την υδρογόνωση.....	43
Πίνακας 3, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law όπως είναι διατυπωμένες από τον Al.Alfraj (2004) [21].....	63
Πίνακας 4 , Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law ύστερα από προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα σύστασης εξόδου του αντιδραστήρα	79
Πίνακας 5 , Γραμμομοριακές καταναλώσεις και παραγωγή των ισοαμυλενίων και του TAME αντίστοιχα στον K4901 , στις 18-11-2009	89
Πίνακας 6 , Γραμμομοριακές καταναλώσεις και παραγωγή των ισοαμυλενίων και του TAME αντίστοιχα στον K4901 , στις 18-11-2009	89
Πίνακας 7 , % κατά βάρος σύσταση της περιεκτικότητας του ρεύματος C5-Raffinates σε DME στις 19-11-2003 και 18-11-2009.....	90
Πίνακας 8, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law στην αρχική περίοδο λειτουργίας της μονάδας (S.O.R.) για τον αντιδραστήρα PSEUDO	100
Πίνακας 9, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law στην μέση περίοδο λειτουργίας της μονάδας (M.O.R.) για τον αντιδραστήρα PSEUDO	100

Πίνακας 10, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law στην αρχική περίοδο λειτουργίας της μονάδας (S.O.R.) για τον αντιδραστήρα K4901-R.....	101
Πίνακας 11, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law στην μέση περίοδο λειτουργίας της μονάδας (M.O.R.) για τον αντιδραστήρα K4901-R.....	101
Πίνακας 12,Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law στην τελική περίοδο λειτουργίας της μονάδας (E.O.R.) για τον αντιδραστήρα K4901-R.....	102
Πίνακας 13 , Βασικά χαρακτηριστικά διαστασιολόγησης του εξοπλισμού των πύργων N4903 , N4904 όπως η διάμετρος , ο αριθμός των δίσκων και τα είδη των δίσκων των δύο στηλών.....	106
Πίνακας 14, Βασικά χαρακτηριστικά διαστασιολόγησης του εξοπλισμού των πύργων N4903 , N4904 όπως η απόσταση των δίσκων και ο αριθμός των περασμάτων σε κάθε δίσκο των δύο στηλών.....	106
Πίνακας 15 , Βασικά χαρακτηριστικά των καταλυτικών κλινών του πύργου N4904.....	107
Πίνακας 16 , Βασικά χαρακτηριστικά της ενσωμάτωσης των δύο στηλών N4903,N4904 σε μία όπως συμπεριλήφθηκε στη προσομοίωση.....	108
Πίνακας 17, Δεδομένα για την πτώση πίεσης των στηλών N4903 ,N4904 όπως παρουσιάζονται στο εγχειρίδιο λειτουργίας της μονάδας.....	109
Πίνακας 18, Πτώση πίεσης κατά μήκος της στήλης N4903-N4904 όπως συμπεριλήφθηκε στην προσομοίωση λαμβάνοντας υπόψη τα μετρητικά πίεσης και συνολική πτώση πίεσης κατά μήκος των δύο στηλών.....	110
Πίνακας 19, Χρησιμοποιούμενες κινητικές του μοντέλου Power-law για τις αντιδράσεις των καταλυτικών κλινών του N4903-N4904 για το M.O.R.....	135
Πίνακας 20, Χρησιμοποιούμενες κινητικές του μοντέλου Power-law για τις αντιδράσεις των καταλυτικών κλινών του N4903-N4904 για το E.O.R.....	150
Πίνακας 21, Αποτελέσματα παραμετρικής ανάλυσης αναφορικά με το φορτίο του αναβραστήρα , το παραγόμενο TAME και τις απώλειες των αντιδρώντων στο απόσταγμα της στήλης N4903-N4904	168
Πίνακας 22, Ποσοστιαία αύξηση της μετατροπής των ισοαμυλενίων ως προς το λόγο μεθανόλης προς ισοαμυλένια.....	169

Περίληψη

Ο στόχος της παρούσας Διπλωματικής εργασίας, είναι να παράγει ένα υπολογιστικό μοντέλο προσομοίωσης του τμήματος της Απόσταξης με Χημική Αντίδραση της μονάδας παραγωγής Τριτοταγή-Άμυλο- Μέθυλ Αιθέρα, (TAME), του διυλιστηρίου Ασπροπύργου της Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε. Ασπροπύργου για τρεις λειτουργικές περιόδους σε διάρκεια 11 χρόνων (αρχή [S.O.R.]-2003, μέση [M.O.R.]-2009, και τέλος [E.O.R.]-2015) και να χρησιμοποιήσει το μοντέλο αυτό για την εξήγηση της λειτουργίας της μονάδας και να μελετήσει την επίδραση διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας στην παραγωγικότητάς της. Το υπολογιστικό μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε στο περιβάλλον Aspen Plus V8.8.

Για το σχεδιασμό αυτής της προσομοίωσης λήφθηκαν λειτουργικά δεδομένα από το διυλιστήριο (τα οποία αναφέρονται στο κείμενο ως πειραματικά δεδομένα). Προκειμένου να αναπτυχθεί ένα μοντέλο που να προσομοιώνει με ακρίβεια τη λειτουργία της στήλης, βασική προϋπόθεση είναι να υπάρχει ένα θερμοδυναμικό μοντέλο ικανό να περιγράψει το κομμάτι του διαχωρισμού και ένα κινητικό μοντέλο για να περιγράψει το κομμάτι της αντίδρασης στις καταλυτικές κλίνες του N4904 . Για την επιλογή του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου εξετάστηκαν τόσο η Uniquac όσο και η Wilson με βάση την ικανότητα τους να περιγράψουν τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων δυαδικών μειγμάτων των βασικών συστατικών της τροφοδοσίας . Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής υπέδειξαν ότι η κατάλληλότερη επιλογή ήταν το συνδυαστικό μοντέλο UNIQUAC-RK .Όσον αφορά στην επιλογή του κατάλληλου κινητικού μοντέλου για την περιγραφή των κινητικών των αντιδράσεων των καταλυτικών κλινών του N4904 , υπογραμμίζονται δύο βασικά σημεία . Το πρώτο αφορά την αξιοποίηση του αδιαβατικού αντιδραστήρα πριν από τη στήλη της Απόσταξης με Χημική Αντίδραση ώστε να ελεγχθεί το εκάστοτε κινητικό μοντέλο αξιοποιώντας τα δεδομένα σύστασης εισόδου-εξόδου από αυτόν καθώς και τη θερμοκρασιακή του κατανομή . Το δεύτερο αφορά το περιορισμό που υπήρχε γύρω από την επιλογή του κινητικού μοντέλου καθώς το Aspen Plus V8.8, δεν έχει ως διαθέσιμη προεπιλογή την εφαρμογή των κινητικών LHHW και Eley-Rideal σε μια στήλη απόσταξης με Χημική Αντίδραση , με αποτέλεσμα ένα τέτοιο εγχείρημα να απαιτούσε τη συγγραφή ενός εξωτερικού κώδικα το οποίο ξέφευγε από τα πλαίσια αυτής της διπλωματικής. Στη βάση αυτή αξιοποιώντας ένα μοναδικό σετ κινητικών παραμέτρων που υπήρχε διαθέσιμο στη βιβλιογραφία για το μοντέλο Power-Law έγινε προσαρμογή των παραμέτρων του στα πειραματικά δεδομένα του διυλιστηρίου ώστε να προβλεφθούν σωστά οι μετατροπές των αντιδρώντων και η θερμοκρασιακή κατανομή του αδιαβατικού αντιδραστήρα. Επιπλέον , δεδομένου ότι η προσομοίωση πρέπει να ανταποκρίνεται σε 11 χρόνια λειτουργίας και λόγω του γεγονότος ότι οι αντιδράσεις είναι καταλυτικές, εξετάστηκαν επίσης μεταβλητές όπως η γήρανση του καταλύτη ή η πιθανή του δηλητηρίαση από τα προπανονιτρίλια της τροφοδοσίας. Έτσι , στα αποτελέσματα συμπεριλήφθηκαν τόσο οι σταθερές

των κινητικών που περιγράφουν τη λειτουργία 11 χρόνων του αδιαβατικού αντιδραστήρα καθώς επίσης και οι καμπύλες απενεργοποίησης του καταλύτη που περιέχονται σε αυτόν.

Αναφορικά με το σχεδιασμό της προσομοίωσης της στήλης N4903-N4904 έχοντας ως δεδομένα τον αριθμό των δίσκων , τη διάμετρο της στήλης , το ύψος του πληρωτικού υλικού με το καταλύτη και τις ενδείξεις όλων των μετρητικών πίεσης και ροών εισόδου-εξόδου από τη στήλη , βρέθηκε με δοκιμή και σφάλμα η συνολική ποσότητα του καταλύτη που περιέχεται στις καταλυτικές κλίνες της στήλης η οποία ήταν 2 tn. Η διαδικασία αυτή βασίστηκε αφενός στα λειτουργικά δεδομένα του S.O.R. και αφετέρου στην προσπάθεια ακριβούς πρόβλεψης της σύστασης του αποστάγματος και του προϊόντος πυθμένα. Στη συνέχεια, με βάση τις προβλεπόμενες από το μοντέλο θερμοκρασίες σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές του διυλιστηρίου κατά μήκος της στήλης , διαπιστώθηκε πως οι πρώτες ήταν σημαντικά χαμηλότερες από τις δεύτερες με αποτέλεσμα να ήταν απαραίτητη η διόρθωση της πίεσης λειτουργίας.

Στη συνέχεια , βασιζόμενοι στα λειτουργικά δεδομένα της πρώτης διαθέσιμης διυλιστηριακής ημέρας του S.O.R. , στις 19-11-2003, έχοντας γνωστό τον αριθμό των δίσκων της στήλης N4903-N4904, τη διάμετρο της στήλης , το ύψος του πληρωτικού υλικού με το καταλύτη και τις ενδείξεις όλων των μετρητικών πίεσης και ροών εισόδου-εξόδου από τη στήλη , βρέθηκε με δοκιμή και σφάλμα η συνολική ποσότητα του καταλύτη που περιέχεται στις καταλυτικές κλίνες της στήλης με βάση τη σύσταση του αποστάγματος και του προϊόντος πυθμένα . Έπειτα , με βάση το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης που υποδεικνύουν τα μετρητικά πραγματοποιήθηκε μια διόρθωση στη πίεση λειτουργίας σε σχέση με τις εγγενείς τιμές των μετρητικών της πίεσης της στήλης με απώτερο στόχο την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα της θερμοκρασιακής κατανομής. Η διαδικασία αυτή υπέδειξε ότι η πίεση του μοντέλου πρέπει να είναι αυξημένη σε σχέση με τις ενδείξεις των μετρητικών της πίεσης ενώ επίσης έγινε επιλογή ενός συντελεστή απόδοσης των δίσκων βασιζόμενη στο θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης. Έτσι , διαμορφώθηκε ένα Case Study το οποίο συσχέτιζε τη πίεση του μοντέλου σε σχέση με τη πειραματική κάθε διυλιστηριακής ημέρας , τη δεδομένη μάζα του καταλύτη στις καταλυτικές κλίνες και τις αποδόσεις των δίσκων. Στη συνέχεια, με βάση την ικανότητα του μοντέλου να προβλέψει όλα τα πειραματικά δεδομένα του S.O.R. (θερμοκρασιακή κατανομή και σύσταση αποστάγματος/προϊόντος πυθμένα) κρίθηκε ότι ο σχεδιασμός της προσομοίωσης ήταν επιτυχής. Στην συνέχεια , στο M.O.R. αξιολογήθηκε ότι υπάρχει πρόβλημα με τη πειραματική σύσταση της μεθανόλης παρουσιάζοντας ασυμφωνία η μετατροπή της με αυτή των ισοαμυλενίων , ωστόσο , έγινε προσπάθεια διαμόρφωσης μιας προσομοίωσης ικανή να προβλέψει τα πειραματικά δεδομένα βασιζόμενα στο Case Study του 2003 , το οποίο εν τέλει κατάφερε να προσομοιώσει με κάποιες αποκλίσεις τη θερμοκρασιακή κατανομή αλλά και τη σύσταση του αποστάγματος και του πυθμένα. Στην τελευταία λειτουργική περίοδο που μελετήθηκε το Case Study του 2003 το οποίο προέβλεπε ομοιόμορφη απόδοση στους δίσκους δεν κατάφερε να περιγράψει τα πειραματικά

δεδομένα του διυλιστηρίου με αποτέλεσμα να εξετάστηκε το σενάριο της κατανομής του συντελεστή Murphree το οποίο τελικώς ήταν επιτυχές ως προς τη δυνατότητα πρόβλεψης των πειραματικών δεδομένων . Κατόπιν , πραγματοποιήθηκε μια παραμετρική ανάλυση κάποιων λειτουργικών παραμέτρων της Διεργασίας της απόσταξης με Χημική Αντίδραση με σκοπό την κατανόηση του πως οι μεταβλητές αυτές επηρεάζουν αφενός τα φαινόμενα του διαχωρισμού και της αντίδρασης μέσα στη στήλη και αφετέρου πως επηρεάζουν την καθαρότητα του παραγόμενου TAME αλλά και του απαιτούμενου ενεργειακού κόστους. Οι μεταβλητές που εξετάστηκαν ήταν η πίεση λειτουργίας , η θέση τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα , η θέση τροφοδοσίας της μεθανόλης στη στήλη και η ποσότητα του καταλύτη στις καταλυτικές κλίνες της στήλης. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια παραμετρική ανάλυση σε σχέση με το λόγο της μεθανόλης προς τα ισοαμυλένια στον αδιαβατικό αντιδραστήρα K4901 και παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα της μεθανόλης επηρεάζει πολύ την μετατροπή ισορροπίας των αντιδράσεων και ότι από κάποιους λόγους και πάνω η ποσοστιαία αύξηση της μετατροπής είναι πολύ μικρή και λόγου αύξησης του κόστους στο τμήμα της ανάκτησης της μεθανόλης κάτι τέτοιο δεν θα ήταν επωφελές. Τέλος , πραγματοποιήθηκε μια συγκριτική ανάλυση ως προς τα χρησιμοποιούμενα θερμοδυναμικά μοντέλα Uniquac και Wilson έχοντας ως βάση αναφοράς την ίδια προσομοίωση και τα αποτελέσματα υπέδειξαν μεγάλες διαφορές μεταξύ των δύο μοντέλων υποδεικνύοντας έτσι τη σημασία της επιλογής του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου.

Abstract

The aim of this Thesis is to develop a computation model to simulate a reactive distillation unit that produces TAME. The reactive distillation unit under consideration is installed in the Aspropyrgos oil refinery of the Greek Petroleum Company and the operation of the unit has been studied over 11 years, divided as three distinct operational ranges (starting [S.O.R.]-2003, middle [M.O.R.], and final [E.O.R.]-2015). The purpose of the model is to provide a mechanistic understanding of the reactive distillation unit and to allow the investigation of the effect of multiple parameters on the productivity of the unit. The computational model was developed on Aspen Plus, version 8.8. The development of the simulation was based on operational/experimental data of the reactive distillation unit, located in the aforementioned refinery. The fundamental prerequisites to develop a robust model of the unit is the selection of a thermodynamic and kinetic model that are appropriate to describe the separation processes and the chemical reactions respectively, that are taking place within the unit.

As far as the thermodynamic model is concerned, both Uniquac and Wilson were assessed with respect to their capacity to describe the available experimental data on the phase equilibria of two-component

mixtures consisting of the components of the feed stream of the unit. Based on that assessment, it was concluded that the most appropriate thermodynamic model is the UNIQUAC-RK.

Regarding the selection of a kinetic model to describe the kinetics of the reactions within the catalyst packing of the reactive distillation unit, there are two main points that were taken into consideration. Firstly, the experimental data on the inlet/outlet composition and the temperature distribution of the adiabatic reactor, which is located upstream of the reactive distillation unit, were used to assess the capacity of the candidate kinetic models to describe these data. Secondly, the selection of the candidate kinetic models was limited by the available models in Aspen Plus V8.8, which does not support the application of the kinetic models LHHW and Eley-Rideal to simulate a reactive distillation column. Consequently, an external computational code would be required to include these models in a simulation within Aspen Plus V8.8, which was outside the scope of the current Thesis. Based on the available data and kinetic models, a unique set of parameters for the Power-Law model were found in the literature and these were fitted to the experimental data of the aforementioned adiabatic reactor. Moreover, considering that the operation range of the reactive distillation unit spans across 11 years, the aging and the poisoning due to propionitriles of the catalyst. Consequently, in the analysis both the reaction kinetics for the 11 years of operation of the adiabatic reactor, and the models describing the deactivation of the catalyst were considered.

As far as the development of the simulation of the reactive distillation is concerned, the inputs of the model were the disk number, the column diameter, the catalyst packing height, and the experimental data on pressure and input/output flows. Based on these inputs and a trial and error process, the total amount of active catalyst within the reactive distillation unit was found to be equal to 2 tones. Overall, this process was based firstly on the operational data of the S.O.R. and secondly on the accuracy of the predicted compositions of the top and bottom products of the reactive distillation column. Subsequently, by considering the predicted and experimental temperature profiles across the column, it was deduced that the former was significantly lower than the latter, necessitating the adjustment of the operational pressure.

Next, based on the operational data from the first day of the S.O.R. (i.e. on 19/11/2003), the disk number, the column diameter, the catalyst packing height, and the pressure and input/output flows were all determined, which allowed to find by trial and error the entire amount of catalyst within the reactive distillation column on the first day, based on the composition of the top and bottom products of the column. Then, based on the experimental temperature profile along the column, the operational pressure was adjusted in accordance with the experimental pressure data, so that the computational model was predicted the experimental temperature profile. As a result, it was found that the pressure of the model should have been higher compared to the experimental pressure data, while the efficiency coefficient of the disks was selected based on the temperature profile of the column. Consequently, a case study was developed relating

the pressure of the model to the experimental pressure data from every day of operation of the reactive distillation column, to the given catalyst mass, and to the efficiency of the disks. The capacity of the model to predict the experimental data of the S.O.R. (i.e. temperature profile and composition of outlet streams) was evaluated and deemed successful. After this point, during M.O.R. it was concluded that the experimental data on the composition of the methanol were inaccurate, as its conversion was in discordance with the conversion of isoamylenes. However, it was attempted to adjust the simulation so that the experimental data of the 2003 case study were predicted, which finally was successful to model the temperature profile and the composition of the outlet streams of the column, within a range of error. The 2003 case study was also used to simulate the final operation period, which assumed uniform distribution of disk efficiency, was not able to describe the experimental data from the refinery. To resolve that, the suitability of a distributed Murphree coefficient was assessed, which was successful in predicting the experimental data. Next, a parametric analysis of some operational parameters of the reactive distillation column was conducted to provide a mechanistic understanding of how these parameters affect on the one hand the separation and reaction processes and on the other hand the purity of the produced TAME and of the energy requirements of the process. The parameters that were included in the analysis were the operation pressure, the position of the outlet stream of the adiabatic reactor, the position of the methanol inlet stream of the column, and finally the amount of catalyst in the column. Furthermore, the ratio of the amount of the methanol over the amount of isoamylenes in the adiabatic reactor was also investigated in a parametric analysis, which revealed that the amount of methanol affects significantly the equilibrium conversion of the reactions and that a threshold existed above which the percentage increase of conversion is negligible, which in combination with the higher cost of methanol recovery, implied that such an operation would not be profitable. Finally, a comparison analysis was conducted between the thermodynamic models that were used in the simulations (i.e. Uniquac and Wilson) with respect to their performance under the same simulation and results, which suggested that there are substantial discrepancies on the capacity of each model to predict the operation of the reactive distillation column, implying the significance of the selection of an appropriate thermodynamic model.

1. Εισαγωγή

Οι σύγχρονοι υψηλής απόδοσης βενζινοκινητήρες απαιτούν καύσιμα υψηλού αριθμού οκτανίων για να διασφαλιστεί η αποδοτική και ασφαλής λειτουργία τους. Όπως είναι γνωστό, η πρωτογενής νάφθα που προκύπτει από την ατμοσφαιρική απόσταξη κατά το στάδιο της διύλισης του αργού πετρελαίου έχει χαμηλό αριθμό οκτανίων (δείκτης RON 65-85) οπότε στη συνήθη διεργασία της διύλισης αναμορφώνεται σε

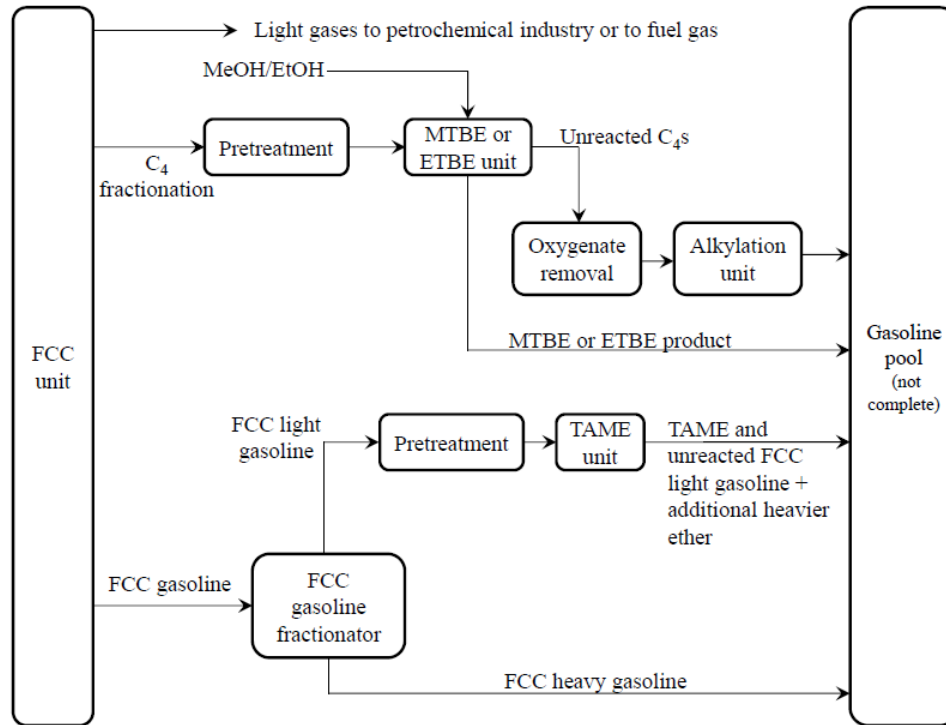
προϊόντα υψηλότερου αριθμού οκτανίων, όπως για παράδειγμα, μέσω των διεργασιών καταλυτικής πυρόλυσης, αναμόρφωσης και καταλυτικής αποθείωσης. Ωστόσο, οι διεργασίες αυτές δεν επαρκούν για να επιτευχθούν οι επιθυμητές αντικροτικές ιδιότητες του τελικού καυσίμου, με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η προσθήκη οξυγονούχων προσθέτων. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν τετρααιθυλιούχος μόλυβδος, ο οποίος παρά τις καλές του αντικροτικές ιδιότητες, είναι ιδιαίτερα τοξικός και απενεργοποιεί γρήγορα τους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων. 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.[1] Συνεπώς, στους κινητήρες νέας γενιάς συνήθως χρησιμοποιούνται αιθέρες όπως είναι ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE), ο τριτοταγής-αμυλο-μεθυλαιθέρας (TAME), ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) και μίγματά τους. Το MTBE (μεθυλο-τριτοταγής βουτυλ-αιθέρας ή 2-μεθοξυ-2-μεθυλοπροπάνιο) είναι πιο διαδεδομένο και παράγεται από αντίδραση μεθανόλης και ισοβουτυλενίου, ενώ το ETBE αποτελεί προϊόν της αντίδρασης αιθανόλης με ισοβουτυλένιο. Αν και το ETBE όπως και το TAME είναι ακριβότερο αυτή τη χρονική στιγμή, έχει αυξανόμενη ζήτηση καθώς μπορεί να παραχθεί και με αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Εκτός από τις αντικροτικές ιδιότητες, τα πρόσθετα αυτά επίσης μειώνουν τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα (CO) κατά την καύση.[2] Κάποιες από τις ιδιότητες των παραπάνω προαναφερθέντων αιθέρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Επιπλέον, είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα στη βενζίνη και άλλοι αιθέρες με παραπάνω από έξι άτομα άνθρακα, απλώς η αξιοποίησή τους είναι πιο περιορισμένη. Μεταξύ αυτών οι πιο γνωστοί είναι ο μεθυλ-2-πεντυλ-αιθυλαιθέρας (THxEE1), ο 2,3-διμέθυλ-2-βουτυλαιθυλαιθέρας (THxEE2), ο 3-μέθυλ-3-πέντυλ-αιθυλαιθέρας (THxEE3), ο 3-μέθυλ-3-έξυλ-αιθυλαιθέρας (THpEE), ο 3-μέθυλ-3-έξυλ-αιθυλαιθέρας (THpME) και ο 3-μέθυλ-3-πέντυλ-μεθυλαιθέρας (THxME). [3] Τέλος, άλλα οξυγονούχα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της βενζίνης είναι οι αλκοόλες η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) καθώς και μίγματά τους. (Από όλα όμως τα οξυγονούχα πρόσθετα, η πετρελαϊκή βιομηχανία, δείχνει περισσότερο ενδιαφέρον στους αιθέρες έναντι των αλκοολών εξαιτίας του γεγονότος ότι οι αλκοόλες, και ειδικότερα η μεθανόλη, σχηματίζει αζεότροπο με τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες της βενζίνης μεταβάλλοντας έτσι την τάση ατμών της. [4]

Πίνακας 1, Ιδιότητες οξυγονούχων συστατικών [5]

Ιδιότητα/Εμπορική Ονομασία	MTBE	ETBE	TAME	TAAE
Μοριακός τύπος	C ₅ H ₁₂ O	C ₆ H ₁₄ O	C ₆ H ₁₄ O	C ₇ H ₁₆ O
Μοριακός βάρος (g/mol)	88.15	102.17	102.17	116.2
Πυκνότητα στους 298 K (kg/m ³)	735.2	735.3	763.6	760.5
Τάση ατμών στους 298 K (kPa)	33.3	16.7	10	5.3
Κανονικό σημείο βρασμού (K)	328.32	345.86	359.39	374.7
Διαλυτότητα στο νερό στους 298K	5	1.2	1.15	0.4
RON (ανάμειξης)	118	119	112	106
MON (ανάμειξης)	102	103	99	94
Τάση ατμών Reid στους 311 K (kPa)	53.7	27.6	17.2	8.3

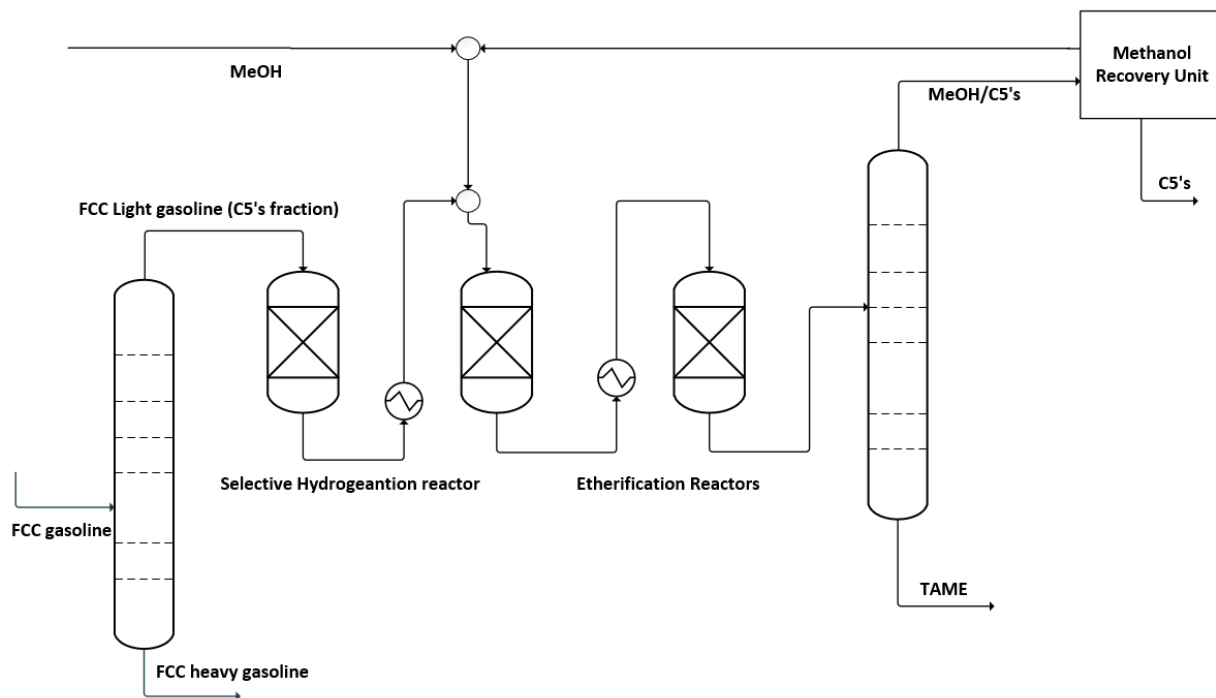
Η επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε οξυγονούχα συστατικά, κυμαίνεται περίπου στο 3% για την μεθανόλη, έως και 15% κυρίως για τους αιθέρες. Ο λόγος που υπάρχουν αυτά τα όρια, είναι γιατί μεγαλύτερες ποσότητες οξυγονούχων στην βενζίνη θα είχαν ως αποτέλεσμα την μείωση της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου, λόγω της παρουσίας του οξυγόνου, καθώς και ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις με τα υλικά του συστήματος τροφοδοσίας του.[4]

Στη συνέχεια , όσον αφορά στους βιομηχανικούς τρόπους παραγωγής των τριτοταγών αλειφατικών αιθέρων το γενικό σχήμα παραγωγής τους που στα πλαίσια ενός διυλιστηρίου απεικονίζεται στο Σχήμα 1.



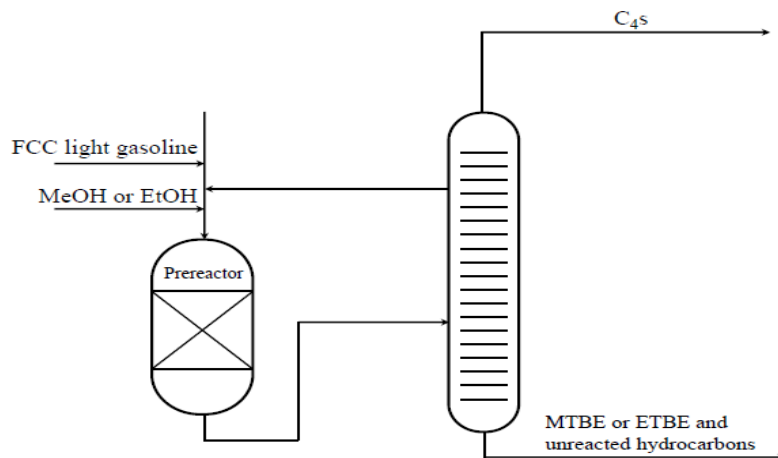
Σχήμα 1. Γενικό σχήμα παραγωγής οξυγονούχων σε ένα διυλιστήριο [6]

Στην παραπάνω εικόνα γίνεται σαφές το γεγονός ότι σε ένα διυλιστήριο δεν παράγεται μόνο ένα είδος αιθέρα διότι οι τροφοδοσίες που έρχονται από τον FCC περιλαμβάνουν τόσο C4 όσο και C5 υδρογονάνθρακες οι οποίοι χρήζουν μετατροπής. Το κλάσμα του FCC που περιέχει τις C4 ανθρακικές αλυσίδες οδηγείται στην μονάδα παραγωγής MTBE ή ETBE ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη αλκόολη και το κλάσμα του FCC που περιέχει τις C5 ανθρακικές αλυσίδες οδηγείται στην μονάδα παραγωγής TAME. Στη συνέχεια παρουσιάζονται πιο αναλυτικά οι τρόποι παραγωγής του TAME καθώς το τελευταίο είναι το βασικό οξυγονούχο του οποίου η παραγωγή εντάσσεται στα πλαίσια αυτής της Διπλωματικής. Συγκεκριμένα, για το TAME, λόγω του γεγονότος ότι η τροφοδοσία που έρχεται από τον FCC περιέχει μια μεγάλη σειρά από C₅-C₁₂ υδρογονανθρακικές αλυσίδες, η τελευταία πρέπει να κλασματωθεί πριν εισέλθει στην βασική μονάδα παραγωγής TAME ώστε η διεργασία να είναι οικονομικά επωφελής. Μια τυπική μονάδα παραγωγής TAME παρουσιάζεται στο Σχήμα 2, η οποία περιλαμβάνει μια σειρά από αντιδραστήρες, μια αποστακτική στήλη και ένα τμήμα ανάκτησης της μεθανόλης που περιλαμβάνει μια διεργασία εκχύλισης με νερό και μια αποστακτική στήλη που διαχωρίζεται η μεθανόλη και ανακυκλώνεται στους αντιδραστήρες για τη παραγωγή TAME. Η Διεργασία που περιγράφηκε παραπάνω δεν εξασφαλίζει ότι το προϊόν του πυθμένα της αποστακτικής στήλης το TAME είναι καθαρό από μεθανόλη και ισοαμυλένια και αυτό είναι ένα βασικό μειονέκτημα της διεργασίας καθώς στο τελικό μείγμα της βενζίνης υπάρχουν συγκεκριμένες προδιαγραφές ως προς τη ποσότητα τους.



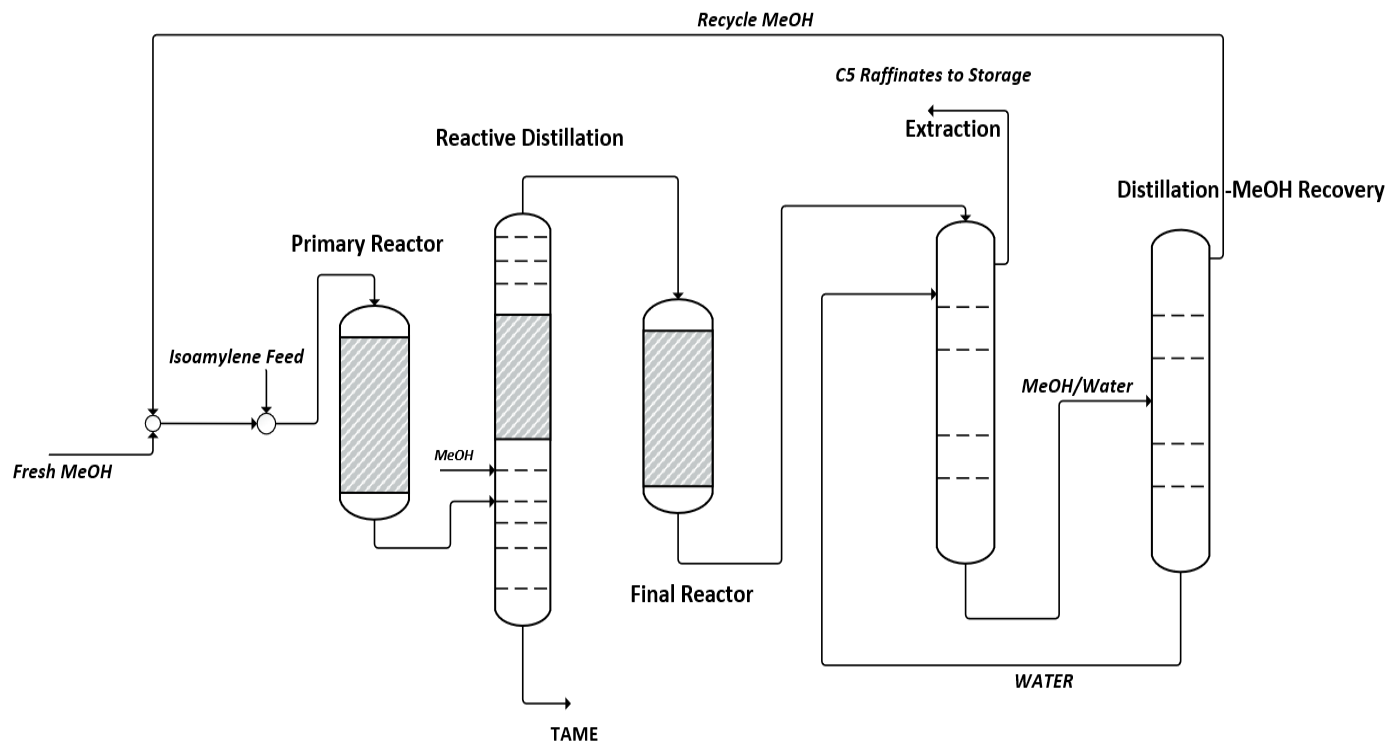
Σχήμα 2. Διεργασία παραγωγής TAME με διακριτά στάδια διαχωρισμού και αντίδρασης.

Μια ακόμα Διεργασία παραγωγής TAME που περιλαμβάνει και αυτή διακριτά στάδια απόσταξης και χημικής αντίδρασης είναι αυτή που δεν περιλαμβάνει τμήμα ανάκτησης της μεθανόλης όπως φαίνεται στο Σχήμα 3 . Η Διεργασία αυτή περιλαμβάνει έναν αντιδραστήρα συνήθως αδιαβατικό εμβολικής ροής , ο οποίος συνδέεται σε σειρά με μια αποστακτική στήλη από την οποία γίνεται απόληψη πλάγιου ρεύματος το οποίο ανακυκλοφορεί στον αντιδραστήρα. Ο κύριος σκοπός που επιτελεί η λειτουργία αυτής της αποστακτικής στήλης είναι η συγκέντρωση της μεθανόλης στο πλάγιο ρεύμα απόληξης της αποστακτικής στήλης ώστε αυτή να ανακυκλοφορήσει στον αντιδραστήρα .Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι ο υψηλότερος χρόνος ζωής του καταλύτη στον αντιδραστήρα λόγω του ότι τα δηλητήρια του καταλύτη που συνήθως περιέχονται στη τροφοδοσία και στην περίπτωση του TAME είναι τα προπανονιτρίλια, σχηματίζουν αζεότροπο με το TAME άρα και απομακρύνονται με το προϊόν πυθμένα και δεν συγκεντρώνονται στον αντιδραστήρα .Ωστόσο, είναι σαφές ότι ούτε αυτή η διεργασία είναι ικανή να παράγει TAME υψηλής καθαρότητας .



Σχήμα 3. Διεργασία παραγωγής TAME με πλάγια απόληψη προϊόντος και ανακυκλοφορία σε αδιαβατικό αντιδραστήρα [6]

Τέλος , μια ακόμα Διεργασία παραγωγής TAME που αυτή τη φορά περιλαμβάνει ταυτόχρονη απόσταξη και χημική αντίδραση και μάλιστα είναι αυτή που έχει εγκατεστημένη το διυλιστήριο των ΕΛΠΕ και ένα κομμάτι της οποίας προσομοιώνεται στην παρούσα Διπλωματική απεικονίζεται στο Σχήμα 4. Η Διεργασία αυτή περιλαμβάνει έναν αδιαβατικό καταλυτικό αντιδραστήρα , μια στήλη που λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα απόσταξη και χημική αντίδραση , έναν τελικό αντιδραστήρα και το τμήμα ανάκτησης της μεθανόλης μέσω διεργασίας εκχύλισης με νερό και μια στήλη απόσταξης του μείγματος μεθανόλης-νερού.



Σχήμα 4. Διεργασία Παραγωγής TAME με ταυτόχρονη απόσταξη και χημική αντίδραση όπως πραγματοποιείται στα Ε.Α.Π.Ε.

Η διεργασία της απόσταξης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση πλεονεκτεί σημαντικά σε σχέση με τις διεργασίες που έχουν διακριτά στάδια διαχωρισμού και αντίδρασης ενώ κάποια από αυτά τα πλεονεκτήματα καθώς και κάποια μειονεκτήματα παρουσιάζονται παρακάτω. Οι καταλυτικές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μια Διεργασία με ταυτόχρονη Απόσταξη και Χημική αντίδραση μπορεί να είναι είτε ομογενείς είτε ετερογενείς ενώ η περίπτωση στην οποία σε ένα τέτοιο σύστημα λαμβάνουν χώρα ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις, η διεργασία αυτή αποκαλείται καταλυτική απόσταξη. Αξίζει να σημειωθεί πως αυτού του είδους η τεχνολογία της ολοκλήρωσης των κινητικών φαινομένων με φαινόμενα διαχωρισμού έχει λάβει ιδιαίτερο ενδιαφέρον από τότε που αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Backhaus, με τους Terrill et al, Sharma, Doherty και Buzard, Stichlmair και Frey, Sakuth et al., Taylor Krishna, Malone Doherty Subwalla et al., Sundmacher et al. να έχουν κάνει σημαντικές προσπάθειες να θέσουν κάποιες θεμελιώδεις βάσεις γι' αυτού του είδους τη διεργασία. [7]

Οι βασικοί λόγοι για τους οποίους καθίσταται ελκυστική η εφαρμογή της διεργασίας απόσταξης με χημική αντίδραση κατατάσσεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: Η μια αφορά την επίλυση των προβλημάτων αντίδρασης και η άλλη αφορά την επίλυση των προβλημάτων διαχωρισμού. [7]

Προβλήματα που αφορούν την αντίδραση[7]

- 1) Η Διεργασία της Απόσταξης με Χημική Αντίδραση δύναται να οδηγήσει στην υπέρβαση του περιορισμού της μετατροπής της αντίδρασης λόγω χημικής ισορροπίας μέσω της ταυτόχρονης απομάκρυνσης του προϊόντος από τη ζώνη της αντίδρασης
- 2) Ακόμα , είναι εφικτό να αυξηθεί η εκλεκτικότητα κάποιων συγκεκριμένων προϊόντων καθώς είναι δυνατό να αφαιρεθούν κάποια σχηματιζόμενα προϊόντα τα οποία δεν επιθυμείτε αντιδράσουν περαιτέρω μέσω σειριακών αντιδράσεων
- 3) Επίσης , μέσω της διεργασίας A.M.A. είναι εφικτή η αξιοποίηση της ενθαλπίας εξώθερμων αντιδράσεων για την εξυπηρέτηση του διαχωρισμού (εξάτμιση του υγρού) με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η εξοικονόμηση ενέργειας μέσω της μείωσης του φορτίου του αναβατήρα
- 4) Η μέγιστη θερμοκρασία στη ζώνη της αντίδρασης είναι το σημείο φουσαλίδας του αντιδρώντος μείγματος με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η δημιουργία hot spot στον καταλύτη
- 5) Τέλος , αν η ζώνη της αντίδρασης τοποθετηθεί πάνω από το σημείο τροφοδοσίας τότε είναι εφικτό να αποφευχθεί η δηλητηρίαση του καταλύτη από δηλητήρια μεγάλου MB, άρα να διασφαλιστεί η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του.

Προβλήματα που αφορούν το διαχωρισμό[7]

- 1) Ο διαχωρισμός ισομερών ή ενώσεων κοντινών σημείων βρασμού όπως το κυκλοεξάνιο και το κυκλοεξένιο τα οποία έχουν σχετικές πτητικότητες κοντά στη μονάδα και δεν μπορούν να διαχωριστούν με τη κλασσική απόσταξη ενώ δύναται να διαχωριστούν με μια διεργασία απόσταξης με χημική αντίδραση
- 2) Επίσης , πολλές διεργασίες κλασσικής απόσταξης , όπως αυτή του MTBE ή του TAME περιλαμβάνουν το σχηματισμό αζεοτρόπων μεταξύ διαφόρων συστατικών που υπάρχουν στη τροφοδοσία και έτσι με την απόσταξη με χημική αντίδραση αυτά τα αζεότροπα αντιδρούν με αποτέλεσμα να οδηγείται το σύστημα σε πιο απλή ισορροπία φάσεων

Ωστόσο , η τεχνολογία αυτή έχει κάποιους περιορισμούς όσον αφορά στη δυνατότητα χρήσης της σε βιομηχανικό επίπεδο οι οποίες έχουν ως εξής :

- 1) Η χρήση της τεχνολογίας της καταλυτικής απόσταξης είναι εφικτή μόνο αν οι θερμοκρασίες που εξυπηρετούν το διαχωρισμό είναι συμβατές με αυτές της χημικής αντίδρασης . Έτσι , μια αλλαγή στη πίεση λειτουργίας είναι δυνατό να αλλάξει αυτή τη συμβατότητα και επίσης η θερμική σταθερότητα του καταλύτη μπορεί επίσης να περιορίσει το άνω όριο των επιτρεπόμενων θερμοκρασιών λειτουργίας. Για το λόγο αυτό αντιδράσεις υγρού-αερίου δεν είναι εφικτές λόγω του ότι απαιτούν υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες

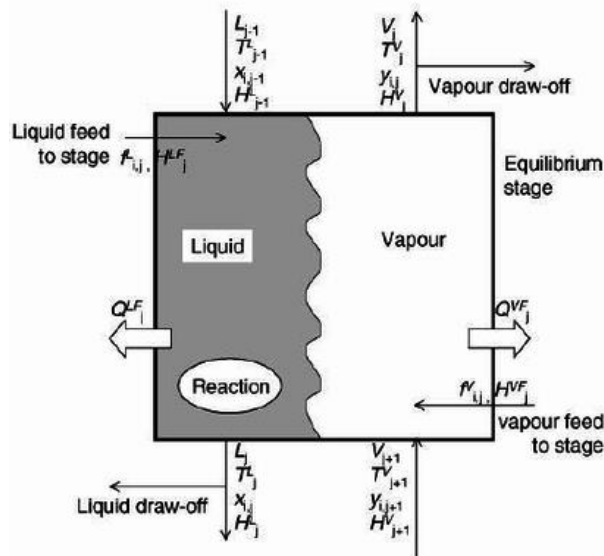
- 2) Σε ιδανικές περιπτώσεις οι σχετικές πτητικότητες των αντιδρώντων και προϊόντων θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να η συγκέντρωση των αντιδρώντων στην ζώνη της αντίδρασης να είναι όσο πιο υψηλή γίνεται και του προϊόντος όσο πιο μικρή
- 3) Αυτού του είδους η τεχνολογία είναι δύσκολο να εφαρμοστεί για αργές αντιδράσεις καθώς σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτείται πολύ υψηλός χρόνος παραμονής το οποίο οδηγεί σε μεγάλη διαστασιολόγηση των στηλών και μεγάλη ποσότητα καταλύτη
- 4) Τέλος , ένας ακόμα περιορισμός της χρήσης αυτής της τεχνολογίας είναι ότι για ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις ο καταλύτης που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να έχει μεγάλο χρόνο ζωής για να μπορέσει να αποφευχθεί η συχνή αντικατάστασή του καθώς είναι μια αρκετά ακριβή διαδικασία

Στη βάση όλων των προαναφερθέντων και της ανάδειξης της σημασίας της Διεργασίας της Απόσταξης με ταυτόχρονη Χημική αντίδραση σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν η προσομοίωση στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen Plus V8.8, της υφιστάμενης στήλης της Απόσταξης με Χημική Αντίδραση για παραγωγή TAME των διωλιστηρίων Ε.Λ.Π.Ε. Ασπροτύργου για τρεις λειτουργικές περιόδους σε διάρκεια 12 χρόνων (αρχή-2003, μέση-2009, και τέλος-2015) καθώς και η μελέτη της επίδρασης διάφορων λειτουργικών παραμέτρων με σκοπό την επεξήγηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα μέσα σε αυτή.

2. Θεωρητικό Μέρος

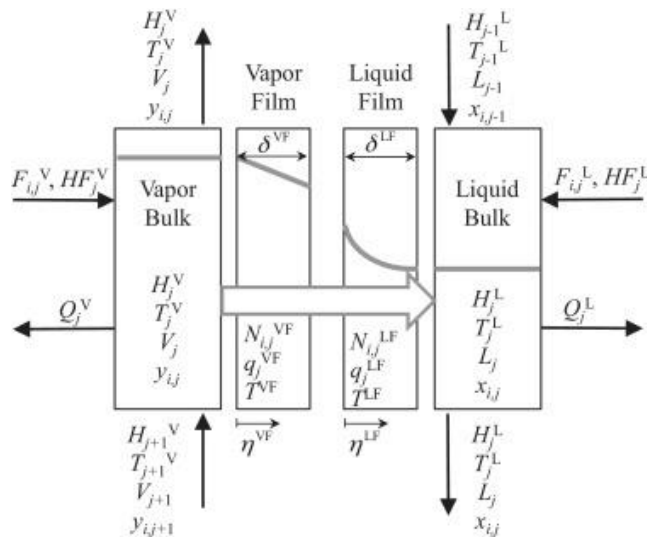
2.1. Περιγραφή Εργαλείων Υπολογισμού

Για την προσομοίωση της διεργασίας χρησιμοποιήθηκε ο προσομοιωτής Aspen Plus (v8.6) της Aspen Tech© ο οποίος διαθέτει μεγάλη ποικιλία θερμοδυναμικών μεθόδων για υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων καθώς και δυνατότητα προσομοίωσης σε μόνιμες (steady state) ή δυναμικές συνθήκες (dynamic). Επιπλέον, παρέχει τη δυνατότητα ενεργειακής ολοκλήρωσης και οικονομικής αξιολόγησης της εκάστοτε μελετώμενης διεργασίας. Μέχρι περίπου το 1950, οι υπολογισμοί των αποστακτικών στηλών γινόταν με απλές (shortcut) μεθόδους οπότε προέκυπταν αβεβαιότητες και ανακρίβειες κατά τη χρήση τους. Με την εισαγωγή όμως των ηλεκτρονικών υπολογιστών, μπορούν να πραγματοποιηθούν γρήγορα και αποδοτικά αναλυτικοί υπολογισμοί των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας. Έτσι, αναπτύχθηκαν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για την προσομοίωση και τον σχεδιασμό αποστακτικών στηλών. Η συμβατική μέθοδος είναι αυτή του μοντέλου βαθμίδας ισορροπίας (equilibrium stage model). Σύμφωνα με αυτή, η στήλη χωρίζεται σε έναν αριθμό ιδανικών βαθμίδων και γίνεται η υπόθεση ότι η ατμώδης και η υγρή φάση που εξέρχεται από κάθε βαθμίδα, βρίσκονται σε ισορροπία. Η υπόθεση αυτή, είναι ιδιαίτερα απλουστευμένη, δίνει ιδιαίτερα αισιόδοξες προβλέψεις και συνεπώς δεν ισχύει απευθείας για πραγματικές εφαρμογές. Η βασική αρχή που τη διέπει είναι η επίλυση της ισορροπίας φάσεων, η οποία επιτυγχάνεται μέσω κάποιου κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου ως εργαλείο υπολογισμού. Για να μπορέσει να εφαρμοστεί σε πραγματικές εφαρμογές απαιτείται η χρήση μεθόδων για τη διόρθωση της ανακρίβειας, όπως για παράδειγμα η εκτίμηση της απόδοσης δίσκου (tray efficiency). Η προσέγγιση αυτή, ειδικά σε αντιδρώντα και πολυσυστατικά μίγματα, δεν λειτουργεί καλά, καθώς οι αποκλίσεις από την ισορροπία είναι μεγάλες. Στο Σχήμα 5 απεικονίζονται σχηματικά οι μεταβλητές και τα ισοζύγια που συμμετέχουν στην επίλυση του μοντέλου βαθμίδας ισορροπίας. [1]



Σχήμα 5, Σχηματική απεικόνιση των ισοζυγίων και των μεταβλητών στο μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας

Εναλλακτικά, χρησιμοποιείται το μοντέλο ρυθμού (rate-based model), το οποίο εφαρμόζει αναλυτικές μεθόδους μεταφοράς μάζας και θερμότητας για πολυσυστατικά μίγματα. Το μοντέλο αυτό εφαρμόζει τη θεωρία των δύο αντιστάσεων για τη μεταφορά μάζας με την υπόθεση ισορροπίας στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων. Η σχηματική απεικόνιση των μεταβλητών και διανυσμάτων που εμπεριέχονται στην επίλυση του μοντέλου βαθμίδας ρυθμού παρουσιάζεται στο σχήμα 6. [1]



Σχήμα 6, Σχηματική απεικόνιση των μεταβλητών και διανυσμάτων που εμπεριέχονται στην επίλυση του μοντέλου βαθμίδας ρυθμού

Για την μοντελοποίηση των αποστακτικών στηλών της διεργασίας επιλέχθηκε το μοντέλο RadFrac καθώς έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί τόσο σε υπολογισμό μόνιμων συνθηκών (equilibrium) όσο και σε δυναμικών συνθηκών (rate based) ως RateSep, βασιζόμενο σε υπολογισμούς θερμοδυναμικών, φυσικών και ιδιοτήτων μεταφοράς των μιγμάτων και των καθαρών συστατικών.

Το μοντέλο RateSep του Aspen Plus, χρησιμοποιεί τη λύση που πρότεινε ο Aloraeus για τις εξισώσεις Maxwell – Stefan για τη μεταφορά μάζας σε ένα πολυσυστατικό σύστημα. Συνεπώς, εφαρμόζεται η θεωρία των δύο αντιστάσεων, καθώς επίσης παρέχεται και η επιλογή για διακριτοποίηση των λεπτών φιλμ σε περιπτώσεις γρήγορων αντιδράσεων, όπου απαιτείται ακριβέστερος υπολογισμός. Παράλληλα, παρέχει διάφορα μοντέλα ροής για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του κυρίου όγκου του ρευστού, οι οποίες είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό των ροών μάζας και ενέργειας, καθώς και των ρυθμών αντιδράσεων στα φιλμ [1] :

- Το μοντέλο πλήρους ανάμιξης (Mixed flow model), όπου οι ιδιότητες για την κάθε φάση λαμβάνονται ίδιες με εκείνες των συνθηκών εξόδου από την κάθε βαθμίδα. Αποτελεί προεπιλογή της συγκεκριμένης στήλης και χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία.
- Το μοντέλο αντιροής (Countercurrent flow model), όπου οι ιδιότητες του κυρίου όγκου της κάθε φάσης υπολογίζονται ως ο μέσος όρος των ιδιοτήτων εισόδου και εξόδου αλλά δίνει πιο ακριβή αποτελέσματα σε συστήματα με πληρωτικό υλικό.
- Τα μοντέλα Vplug και VplugP χρησιμοποιούν τις συνθήκες εξόδου για τον χαρακτηρισμό της υγρής φάσης και τον μέσο όρο των συνθηκών για τον χαρακτηρισμό της ατμώδους φάσης. Η πίεση θεωρείται ίση με την πίεση εξόδου στο Vplug, ενώ στο VplugP, ίση με τον μέσο όρο των πιέσεων.

Όπως προαναφέρθηκε, το μοντέλο RateSep, πραγματοποιεί υπολογισμούς μεταφοράς μάζας και ενέργειας στα ατμώδη και υγρά φιλμ που σχηματίζονται με βάση τη θεωρία των δύο αντιστάσεων. Συνεπώς υπάρχουν οι εξής επιλογές που αφορούν στα φιλμ:

- Nofilm, όταν δεν υπάρχει καθόλου αντίσταση στη μεταφοράς μάζας και ενέργειας στη συγκεκριμένη φάση και πραγματοποιείται υπολογισμός ισορροπίας.
- Film, όταν απαιτούνται υπολογισμοί μεταφοράς μάζας και ενέργειας αλλά όχι ρυθμών αντίδρασης στο φιλμ της συγκεκριμένης φάσης, επιλογή η οποία μπορεί να περιγράψει τη μελέτη της διεργασίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας.
- Filmrxn, όταν απαιτούνται και υπολογισμοί ρυθμών αντίδρασης στο φιλμ.
- Discrxn, όταν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι πολύ γρήγορες, όπου απαιτείται αναλυτικός υπολογισμός. Σε αυτή την περίπτωση, παρέχεται η δυνατότητα διακριτοποίησης των φιλμ ώστε οι συγκεντρώσεις των συστατικών να υπολογιστούν ξεχωριστά.

Τέλος, υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού υδροδυναμικών χαρακτηριστικών της στήλης καθώς το Aspen Plus απαιτεί σχεδιαστικά δεδομένα της στήλης, όπως το ύψος κάθε βαθμίδας και τη διάμετρό της. Έτσι, πραγματοποιούνται υπολογισμοί πτώσης πίεσης, κατακράτησης υγρού, πλημμύρισης και συντελεστών μεταφοράς μάζας και ενέργειας.

Για την επίτευξη υπολογισμών ικανοποιητικής ακρίβειας κρίνεται απαραίτητη η επιλογή κατάλληλης θερμοδυναμικής μεθόδου για την περιγραφή της συμπεριφοράς της υγρής και ατμώδους φάσης. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία[15] ότι η UNIQUAC μπορεί να περιγράψει την ισορροπία φάσεων μιγμάτων με πολικά συστατικά όπως το TAME και η μεθανόλη με ικανοποιητική ακρίβεια. Επιπλέον, βάσει βιβλιογραφίας (8, 9) , το θερμοδυναμικό μοντέλο που χρησιμοποιείται σε συστήματα όπως αυτό που μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία, είναι το συνδυαστικό μοντέλο UNIQUAC-RK, όπου η UNIQUAC χρησιμοποιείται για την περιγραφή της υγρής φάσης, ενώ η SRK για την ατμώδη φάση. Επιπλέον, στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μία προκαταρκτική μελέτη τόσο με το μοντέλο Wilson όσο και με τη UNIQUAC και παρατηρήθηκε ότι τα δύο μοντέλα δίνουν κοντινά αποτελέσματα, με τη UNIQUAC να δίνει λίγο καλύτερα αποτελέσματα. Αναλυτικότερα η προκαταρκτική αυτή μελέτη παρατίθεται στο κεφάλαιο της θερμοδυναμικής μοντελοποίησης. Συνεπώς, στην υπόλοιπη μελέτη, χρησιμοποιήθηκε ως θερμοδυναμικό μοντέλο η εξίσωση UNIQUAC για την περιγραφή της υγρής φάσης σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση RK για την περιγραφή της ατμώδους φάσης. Οι αναλυτικές εκφράσεις αυτών των μοντέλων περιγράφονται στις επόμενες υποενότητες 2.1.1. , 21.2. , 2.1.3.

2.1.1. Το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac

Το 1964 ο Wilson πρότεινε ότι για δεδομένο διάλυμα, έστω δυαδικό, σε μοριακό επίπεδο υπάρχουν δύο είδη ομάδων. Η μία σχηματίζεται από μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 1 και η άλλη από μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 2. Λόγω των διαφορών στις δυνάμεις μεταξύ όμοιων και ανόμοιων μορίων, οι παράμετροι της δυναμικής ενέργειας λ_{11} , λ_{22} και $\lambda_{12}=\lambda_{21}$ είναι διαφορετικές, οπότε οδηγούν σε τοπικές συστάσεις που δεν είναι όμοιες με την ολική σύσταση. Οι Abrams και Prausnitz συνδύασαν την quasi-chemical θεωρία του Guggenheim με την έννοια των τοπικών συστάσεων και ανέπτυξαν την έκφραση UNIversal QUAsi-Chemical (UNIQUAC) για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. [15] Εκτός από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις, η εξίσωση που προκύπτει λαμβάνει υπόψη της, προσεγγιστικά, και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων, που λαμβάνονται από τα δεδομένα των καθαρών ουσιών. [2] Για ένα πολυσυστατικό μίγμα ο συντελεστής ενεργότητας, γ_i , δίνεται από την εξίσωση 1:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

Όπου γ_i^c είναι το συνδυαστικό (combinatorial) τμήμα, που αποτυπώνει τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μίγματος, αποτελώντας τον εντροπικό όρο του συντελεστή ενεργότητας, και δίνεται από την σχέση 2.

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (2)$$

Ενώ γ_i^R είναι το υπολειμματικό (residual) τμήμα, που αποτυπώνει τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος, αποτελεί τον ενθαλπικό όρο και δίνεται από την σχέση 3.

$$\ln \gamma_i^R = -q_i \ln t_i + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{t_i} \quad (3)$$

Όπου Θ_i και Φ_i είναι τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα και υπολογίζονται από τις εξισώσεις 5 και 6. Η ενεργειακή παράμετρος του ενθαλπικού όρου υπολογίζεται από τη σχέση 7.

$$t_i = \sum_k \theta_k \tau_{ki} \quad (4)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j} \quad (5)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k} \quad (6)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} + d_{ij} T + \frac{e_{ij}}{T^2} \right) \quad (7)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (8)$$

Όπου z: ο αριθμός σύνταξης (ίσως με 10)

q και r: παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους, που υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο Bondi. Οι τιμές που χρησιμοποιούνται μπορούν να υπολογιστούν για κάθε ένωση ως άθροισμα των τιμών παραμέτρων όγκου (R_i) και επιφάνειας (Q_i) των δομικών μονάδων από τις οποίες αποτελείται.

Γενικότερα, τα μοντέλα συντελεστών ενεργότητας μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά δυαδικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων, καθώς και να προβλέψουν την πολυσυστατική συμπεριφορά μόνο από δυαδικά δεδομένα. Σημειώνεται ότι οι παράμετροί τους παρουσιάζουν σημαντική εξάρτηση από τη θερμοκρασία.[2]

2.1.2. Το θερμοδυναμικό μοντέλος Unifac

Σε περιπτώσεις που δεν είναι διαθέσιμες οι παράμετροι αλληλεπίδρασης της εξίσωσης UNIQUAC για κάποιο δυαδικό μίγμα αλλά ούτε υπάρχουν δεδομένα ισορροπίας φάσεων ώστε να υπολογιστούν, χρησιμοποιούνται τεχνικές για την εκτίμησή τους. Οι τεχνικές εκτίμησης βασίζονται στη μέθοδο της συνεισφοράς των ομάδων (group contribution). Η βασική παραδοχή είναι ότι οι ιδιότητες ενός ρευστού μπορούν να προσεγγιστούν από το άθροισμα των συνεισφορών των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων του. Το μοντέλο βασίζεται στην εξίσωση UNIQUAC και χρησιμοποιεί την ίδια έκφραση για τους συντελεστές ενεργότητας (εξίσωση 1). Το συνδυαστικό μέρος (combinatorial part) του συντελεστή ενεργότητας δίνεται από την εξίσωση 9.

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} \left[\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right] \quad (9)$$

Τα κλάσματα όγκου και επιφάνειας δίνονται από τις εξισώσεις 10-11.

$$\theta_i = \frac{q_i x_i^{\frac{z}{2}}}{\sum_j^{nc} q_j x_j^{\frac{z}{2}}} \quad (10)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j^{nc} r_j x_j} \quad (11)$$

Όπου nc είναι ο αριθμός των συστατικών του συστήματος. Ο παράγοντας z είναι ίσος με 10 και οι ιδιότητες R_i και Q_i των καθαρών συστατικών υπολογίζονται ως άθροισμα των παραμέτρων όγκου, R_k , και επιφάνειας, Q_k , των ομάδων που τα απαρτίζουν, σύμφωνα με τις εξισώσεις 12,13.

$$r_i = \sum_k^{ng} \nu_k^{(i)} R_k \quad (12)$$

$$q_i = \sum_k^{ng} \nu_k^{(i)} Q_k \quad (13)$$

Όπου $\nu_k^{(i)}$ είναι ο αριθμός, πάντα ακέραιος, των ομάδων τύπου k στο μόριο i και ng ο αριθμός των ομάδων (groups) του συστήματος. Το υπολειμματικό μέρος (residual part) του συντελεστή ενεργότητας αντικαθίσταται βάσει της ιδέας του διαλύματος των ομάδων (solution-of-groups) από την εξίσωση 14.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^{ng} \nu_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (14)$$

Όπου Γ_k είναι ο εναπομένον συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k και $\Gamma_k^{(i)}$ είναι ο εναπομένον συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε ένα διάλυμα αναφοράς, που περιέχει μόνο μόρια του συντελεστή i . Ο συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k και $\Gamma_k^{(i)}$ υπολογίζεται από την εξίσωση 15:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m^{ng} \theta_m \tau_{mk} \right) - \sum_m^{ng} \frac{\theta_m \tau_{mk}}{\sum_n^{ng} \theta_n \tau_{nm}} \right] \quad (15)$$

Η ίδια εξίσωση ισχύει και για το $\ln \Gamma_k(i)$. Το Θ_m είναι το κλάσμα επιφάνειας της ομάδας m και η άθροιση γίνεται για όλες τις διαφορετικές ομάδες. Το Θ_m υπολογίζεται με τρόπο αντιστοιχο προς το Θ_i (εξίσωση 16).

$$\Theta_k = \frac{Q_k X_k \frac{z}{2}}{\sum_m Q_m x_m \frac{z}{2}} \quad (16)$$

Όπου x_m είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m στο μίγμα και X_k είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συνόλου k στο υγρό και υπολογίζεται από την εξίσωση 17.

$$X_k = \frac{\sum_j^{nc} v_{kj} x_j}{\sum_j^{nc} \sum_m^{ng} v_{mj} x_j} \quad (17)$$

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m και n, τ_{nm} , δίνεται από την εξίσωση 18. Όπου b_{nm} αποτελεί διαφορά των μέτρων ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ όμοιων και ανόμοιων ομάδων. (1)

$$\tau_{nm} = \exp\left(\frac{-b_{nm}}{T}\right) \quad (18)$$

Αν και το μοντέλο UNIFAC καταλήγει σε ικανοποιητικά αποτελέσματα για ένα εύρος συστημάτων, από τη φύση του δεν μπορεί να υπολογίσει επαρκώς τις διαφορές μεταξύ των ισομερών, καθώς αποτελούνται από τις ίδιες δομικές ομάδες. Επιπλέον, ως μοντέλο συνεισφοράς ομάδων δεν μπορεί να έχει ακρίβεια συγκρίσιμη με αυτήν των πειραματικών δεδομένων. Οι αποκλίσεις φυσικά γίνονται μεγαλύτερες για μίγματα που περιέχουν πολύπλοκα μόρια. Παρόλα αυτά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ικανοποιητική ακρίβεια σε πολλές περιπτώσεις καθώς και να χρησιμοποιηθεί ως μοντέλο πρόρρησης σε περιπτώσεις που δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ισοροπίας φάσεων.[1]

2.1.3. Το θερμοδυναμικό μοντέλο Redlich-Kwong

Μια καταστατική εξίσωση αποτελεί την αναλυτική έκφραση που συνδέει τις ογκομετρικές ιδιότητες κάποιου ρευστού και μπορεί να περιγράψει πλήρως την κατάσταση ενός δεδομένου συστήματος σε όλες τις καταστάσεις, υγρού, ατμού, στερεού ή μιγμάτων τους, τόσο για καθαρά ρευστά όσο και για μίγματα αυτών.

Οι πλέον διαδεδομένες είναι οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις, οι οποίες, ως καταστατικές, εκφράζουν την επίδραση των ελκτικών και απωστικών διαμοριακών δυνάμεων που παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της ογκομετρικής συμπεριφοράς του ρευστού. Οι απωστικές δυνάμεις συνεισφέρουν θετικά στην πίεση, ενώ οι ελκτικές αρνητικά. Αυτό φαίνεται από την πρώτη εξίσωση που παρουσιάστηκε, την van der Waals (vdW) (εξίσωση 19).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (19)$$

Με το πέρασμα των χρόνων, προέκυψε η απαίτηση για την ακριβή περιγραφή των τάσεων ατμών και των όγκων κορεσμένου υγρού μέσω κυβικών καταστατικών εξισώσεων. Έτσι, αναπτύχθηκαν καταστατικές εξισώσεις όπως για παράδειγμα, η Soave – Redlich – Kwong (SRK), η Peng – Robinson (PR) και η van der Waals – 711. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι η παράμετρος a στον ελκτικό όρο είναι συνάρτηση της ανηγμένης θερμοκρασίας ($T_r = T/T_c$, όπου T_c , η κρίσιμη θερμοκρασία του μίγματος) και του ακκεντρικού παράγοντα, ω , όπως φαίνεται στις εξισώσεις 20 και 21. [10]

$$a = a_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (20)$$

$$m = d_0 + d_1\omega + d_2\omega^2 \quad (21)$$

Όπου a_c είναι η τιμή του a υπολογισμένη στο κρίσιμο σημείο.

Η μορφή, λοιπόν, της καταστατικής εξίσωσης RK που χρησιμοποιεί το Aspen Plus παρουσιάζεται στις παρακάτω εξισώσεις :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5} V(V+b)} \quad (22)$$

Όπου :

$$\sqrt{a} = \sum_i x_i \sqrt{a_i} \quad (23)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (24)$$

$$a_i = 0.42748 \frac{R^2 T_{ci}^{1.5}}{p_{ci}} \quad (25)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}^{1.5}}{p_{ci}} \quad (26)$$

Όπως θα φανεί και στο επόμενο κεφάλαιο, κατά την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκαν οι προεπιλεγμένες από το Aspen Plus παράμετροι της εξίσωσης RK οι οποίες δίνονται στο Παράρτημα Α

2.1.4. Τάσεις ατμών καθαρών συστατικών

Για τον υπολογισμό της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών χρησιμοποιείται, από το Aspen Plus, η εκτεταμένη εξίσωση Antoine, όπως περιγράφεται στην εξίσωση 27.

$$\ln p_i = c_{1i} + \frac{c_{2i}}{T+c_{3i}} + c_{4i}T + c_{5i}\ln T + c_{6i}T^{c_{7i}} \quad (27)$$

Οι συντελεστές αυτής της εξίσωσης χρησιμοποιήθηκαν όπως αυτοί υπάρχουν στο Aspen Plus ως προεπιλογή

2.2. Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση

2.2.1. Το κλάσμα των C5 υδρογονανθράκων από τον FCC

Το ρεύμα που έρχεται από τον FCC είναι ακατέργαστη ελαφριά νάφθα, η οποία πριν εισαχθεί στις κύριες διεργασίες αιθεροποίησης υφίσταται εκλεκτική υδρογόνωση ώστε τα διένια που περιέχονται στην αρχική τροφοδοσία να μετατραπούν σε ολεφίνες, οι οποίες με τη σειρά τους παρουσία υδρογόνου ισομερίζονται και το σύστημα των αντιδράσεων οδηγεί στη περαιτέρω παραγωγή ισοαμυλενίων (2-μέθυλ-1-βουτένιο, 2-μέθυλ-2-βουτένιο). Επιπλέον, σημειώνεται πως η μετατροπή των διενίων σε ολεφίνες δεν εξυπηρετεί μόνο στο σχηματισμό μεγαλύτερης ποσότητας αντιδρώντων (ισοαμυλένια) ώστε να παραχθεί περισσότερο TAME στην μονάδα αιθεροποίησης, αλλά προστατεύεται και ο καταλύτης που περιέχεται στην μονάδα αιθεροποίησης καθώς τα διένια αποτελούν δηλητήρια για τον όξινο καταλύτη. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι τιμές για μια τυπική σύσταση της τροφοδοσίας που έρχεται από τον FCC πριν και μετά την προαναφερθείσα υδρογόνωση:

Πίνακας 2, Τυπική σύσταση του ρεύματος τροφοδοσίας στην μονάδα παραγωγής TAME των Ε.Α.Π.Ε. από τον FCC, πριν και μετά την υδρογόνωση

Συστατικά (% w/w)	Light Cut Naphtha (Ρεύμα από τον FCC πριν την υδρογόνωση)	Light Light Cut naphtha (Ρεύμα μετά την υδρογόνωση)
Υδρογόνο	0	0
Μεθάνιο	0	0
Αιθάνιο	0	0.01
Προπάνιο	0	0.04
Ισοβουτάνιο	0.2	0.68
n-Βουτάνιο	0.6	2.11
3-μεθυλ-1-βουτένιο	0.5	0.29
Ισοπεντάνιο	8.82	37.75
1-πεντένιο	1.33	3.6
2-μεθυλ-1-βουτένιο	2.67	7.54
n-Πεντάνιο	1.42	5.46
trans-2-πεντένιο	3.21	14.39
cis-2-πεντένιο	1.82	6.01
2-μεθυλ-2-βουτένιο	5.03	21.1
Πενταδιένια	0.54	0.01
Κυκλοπεντάνια	0.96	2.73
Κυκλοπεντένια	0.8	2.76
C6 παραφίνες	6.26	1.03
C6 ναφθένια	4.48	0
Βενζένιο	0.68	0.02
C6 κυκλικές ολεφίνες	2.35	0
C6 μη κυκλικές ολεφίνες	11.34	0.45
C7 παραφίνες	4.08	0
C7 ναφθένια	3.59	0
Τολουόλιο	2.85	0
C7 κυκλικές ολεφίνες	5.29	0
C7 μη κυκλικές ολεφίνες	3.09	0
C8+'S	28.1	0
Συνολικά	100	100

Από τον παραπάνω πίνακα μόνο οι τριτοταγείς ολεφίνες συμμετέχουν στις αντιδράσεις αιθεροποίησης ενώ οι υπόλοιπες ολεφίνες όπως και οι παραφίνες και τα ναφθένια παραμένουν αδρανή . Οι τρεις τριτοταγείς ολεφίνες που περιέχονται στη τροφοδοσία είναι τα μεθυλοβουτενια (2-μεθυλ-1-βουτένιο , 2-μεθυλ-2-βουτένιο, 3-μεθυλ-1-βουτένιο) εκ των οποίων μόνο τα δύο πρώτα δίνουν αντιδράσεις αιθεροποίησης με

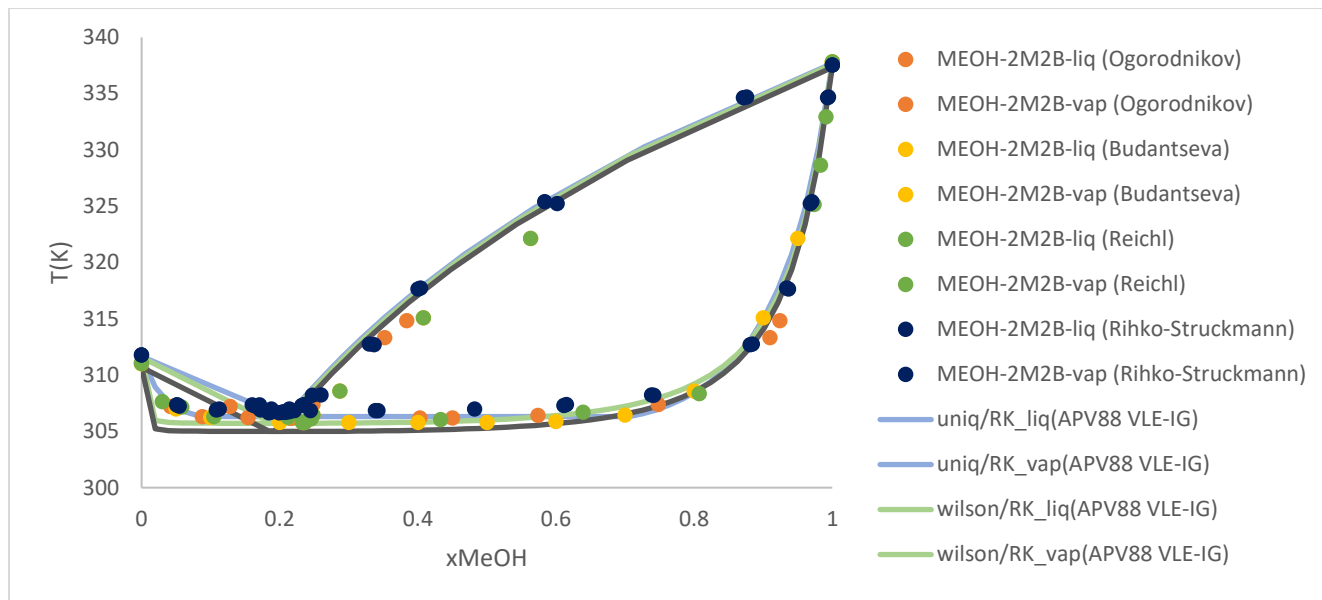
την αντίδραση του 2M1B να είναι η πιο ταχεία και το την αντίδραση του 2^{ου} ισοαμυλενίου να είναι 2-5 φορές πιο αργή ανάλογα με το είδος της αλκόολης που αντιδρά . Το 3M1B δεν αντιδρά διότι δεν έχει διαθέσιμο τριτοταγές άτομο άνθρακα με αποτέλεσμα να μην γίνεται αντίδραση με αλκόολη παρουσία καταλύτη όξινης ρητίνης εναλλαγής ιόντων. Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί ότι τα συστατικά που επιλέχθηκαν να συμμετέχουν στην τροφοδοσία της προσομοίωσης είναι τα δύο ισοαμυλένια , το ισοπεντάνιο , το n-πεντάνιο και το υπόλοιπο να συμπληρωθεί με το 1-πεντένιο . Οι (Luyben & Yu, 2008), (Subawalla & Fair, 1999)στις δικές τους προσομοιώσεις χρησιμοποίησαν τα ίδια συστατικά με τα προαναφερθέντα με εξαίρεση ότι προσέθεσαν το 2-πεντένιο επιπλέον .

2.2.2. Δυαδικά Μείγματα

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1, η επιλογή ενός κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου είναι πολύ σημαντική για την ακριβή περιγραφή της συμπεριφοράς του συστήματος κατά την προσομοίωση. Κατά συνέπεια η επιλογή του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου θα βασισθεί αφενός στα είδη των συστατικών που περιέχονται στην τροφοδοσία , το είδος της πολικότητας τους και τις πιέσεις του συστήματος. Στη συνέχεια η αναλυτική μελέτη της ακρίβειας της περιγραφής αυτού του θερμοδυναμικού μοντέλου και η ανεύρεση των κατάλληλων παραμέτρων θα βασιστεί στην ακρίβεια με την οποία περιγράφονται δυαδικά πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων των επιμέρους συστατικών και αν υπάρχουν τριαδικά . Στην παρούσα μελέτη δεδομένου ότι δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα ισορροπίας φάσεων τριαδικών μειγμάτων η θερμοδυναμική μοντελοποίηση βασίστηκε σε δυαδικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων. Για την υγρή φάση πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη του μοντέλου Uniquac και Wilson ενώ για την αέρια φάση επιλέχθηκε και στις δύο περιπτώσεις η RK .

Όλα τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία για τα συστατικά που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία και επιλέχθηκαν να προσομοιωθούν στη διεργασία παρατίθενται παρακάτω . Για όσα μείγματα δεν παρουσιάζονται δυαδικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων παρακάτω σημαίνει πως δεν βρέθηκαν καθόλου στη βιβλιογραφία :

Μείγμα 2-μέθυλο-2-βουτένιο/Μεθανόλη P=1.013 bar



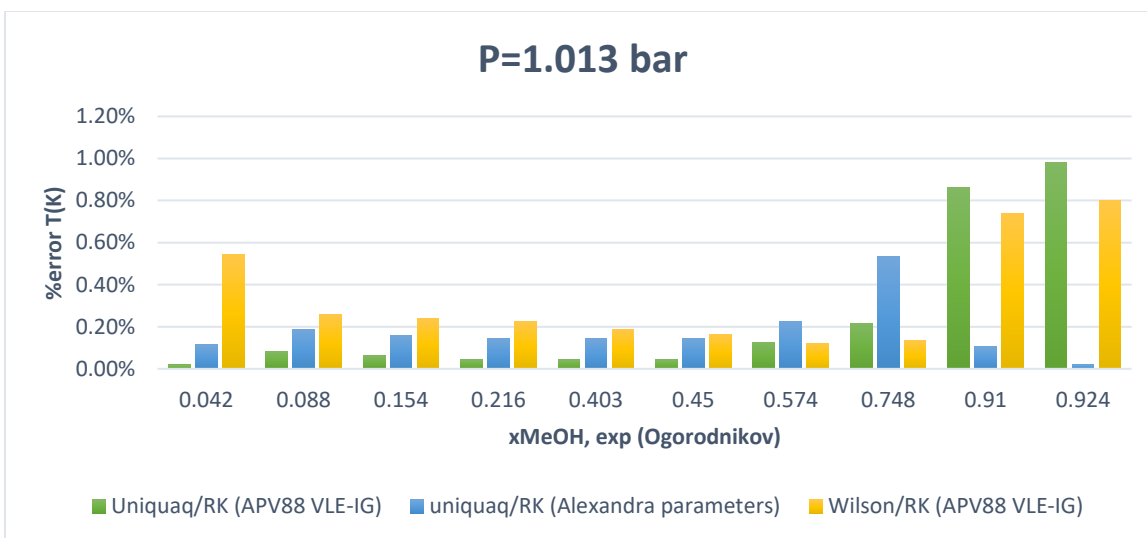
Διάγραμμα 1, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα 2M2B/μεθανόλη σε P=1.103 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG του Aspen Plus αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)»

Στο παρακάτω Διάγραμμα επιλέχθηκε ένα σετ πειραματικών δεδομένων, αυτό του [Ogorodnikov](#) ώστε να υπολογιστούν τα % σφάλματα από τα μοντέλα Uniquac/RK και Wilson/RK στον υπολογισμό της θερμοκρασίας και της σύστασης της αέριας φάσης, με δεδομένη τη σύσταση της υγρής φάσης και συγκεκριμένα αυτής των πειραματικών δεδομένων. Για τον υπολογισμό του σφάλματος στην θερμοκρασία και τη σύσταση της αέριας φάσης χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τύποι:

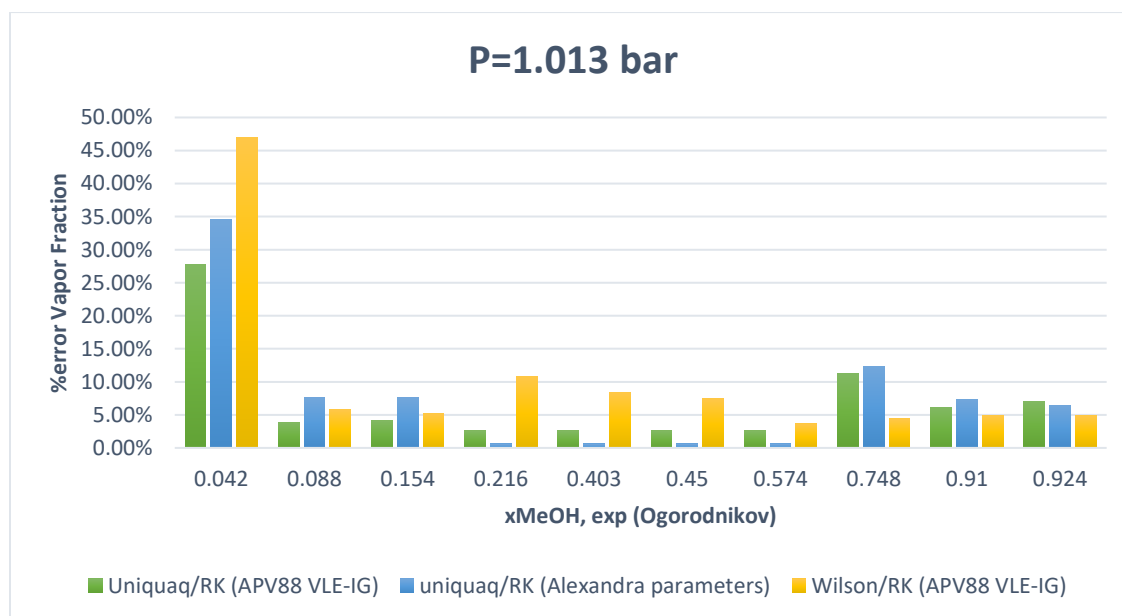
$$\% \text{ error } T = \frac{|T_{exp} - T_{model}|}{T_{exp}} \cdot 100$$

$$\% \text{ error Vapor Fraction} = \frac{|Vapor \text{ Fraction}_{exp} - Vapor \text{ Fraction}_{model}|}{Vapor \text{ Fraction}_{exp}} \cdot 100$$

Τέλος, στο διάγραμμα αναγράφεται η πηγή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης με τις οποίες έγιναν οι υπολογισμοί των μοντέλων.



Διάγραμμα 2 « % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα 2M2B/μεθανόλη σε P=1.103 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Ogorodnikov με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG του Aspen Plus αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)»

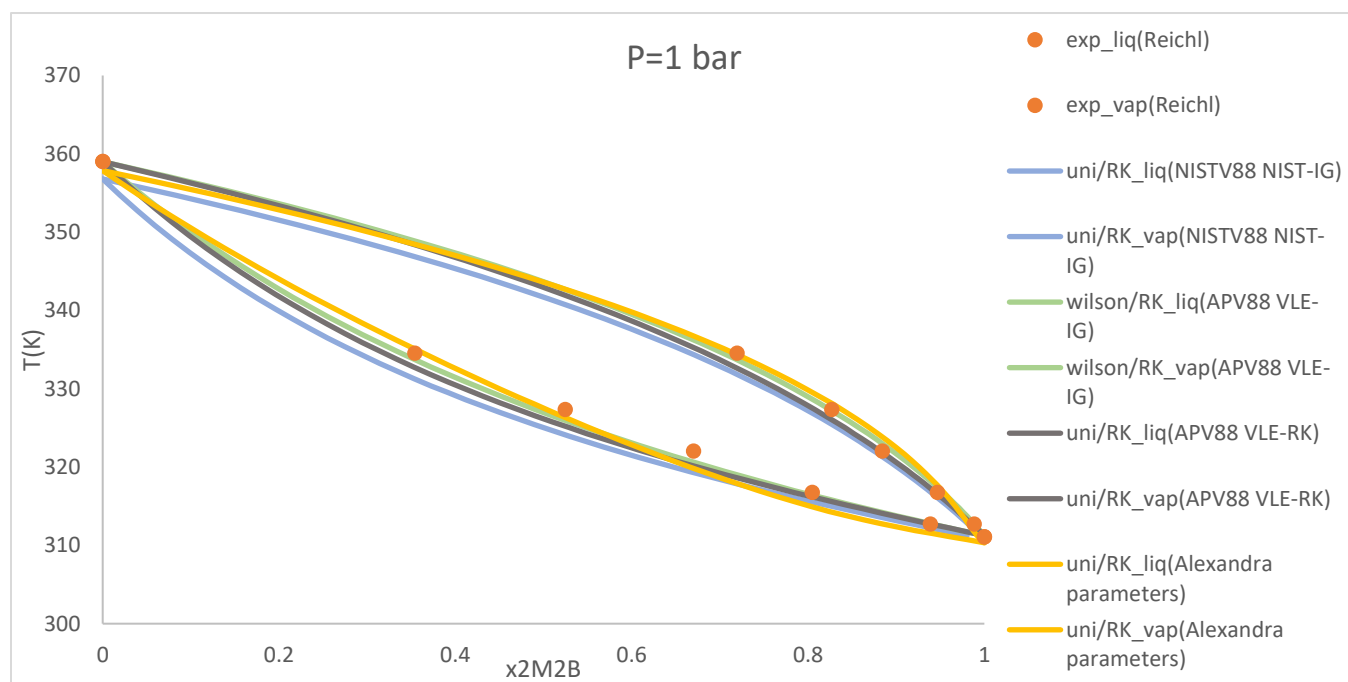


Διάγραμμα 3 « % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας φάσης για το μίγμα 2M2B/μεθανόλη σε P=1.103 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Ogorodnikov με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG του Aspen Plus αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)»

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 2 βλέπουμε ότι και τα δύο μοντέλα UNIQUAC/RK (και με τα δύο σετ παραμέτρων) και Wilson/RK περιγράφουν αρκετά ικανοποιητικά την πρόβλεψη της θερμοκρασίας διατηρώντας το σφάλμα κάτω από το 1% . Ωστόσο , όσον αφορά την πρόβλεψη της σύστασης της αέριας

φάσης τα σφάλματα που προκύπτουν και για τα δύο μοντέλα είναι υψηλότερα από εκείνα της θερμοκρασίας, μεγιστοποιώντας την τιμή τους για σύσταση της μεθανόλης στην υγρή φάση 0.042. Στη συνέχεια παρατηρούμε πως για τις υπόλοιπες συστάσεις της μεθανόλης στην υγρή φάση το σφάλμα μειώνεται διατηρώντας την υψηλότερη τιμή του περίπου στο 12%. Συνολικά, η UniQuac/RK δίνει καλύτερη πρόβλεψη σε σχέση με τη Wilson/RK, και όσον αφορά τις διαφορετικές παραμέτρους για τη UniQuac/RK δεν υπάρχει κάποια σαφή εικόνα για το ποιο σετ παραμέτρων δίνει τα μικρότερα σφάλματα για το συγκεκριμένο σετ πειραματικών δεδομένων. Ωστόσο, παρατηρώντας το διάγραμμα 1 βλέπουμε ότι η UniQuac/RK με παραμέτρους αλληλεπίδρασης από την database APV88 VLE-IG προβλέπει καλύτερα τα περισσότερα σετ πειραματικών δεδομένων, άρα στη συνέχεια της προσομοίωσης για το δυαδικό μείγμα 2M2B/μεθανόλη χρησιμοποιούνται οι παράμετροι από την database APV88 VLE-IG.

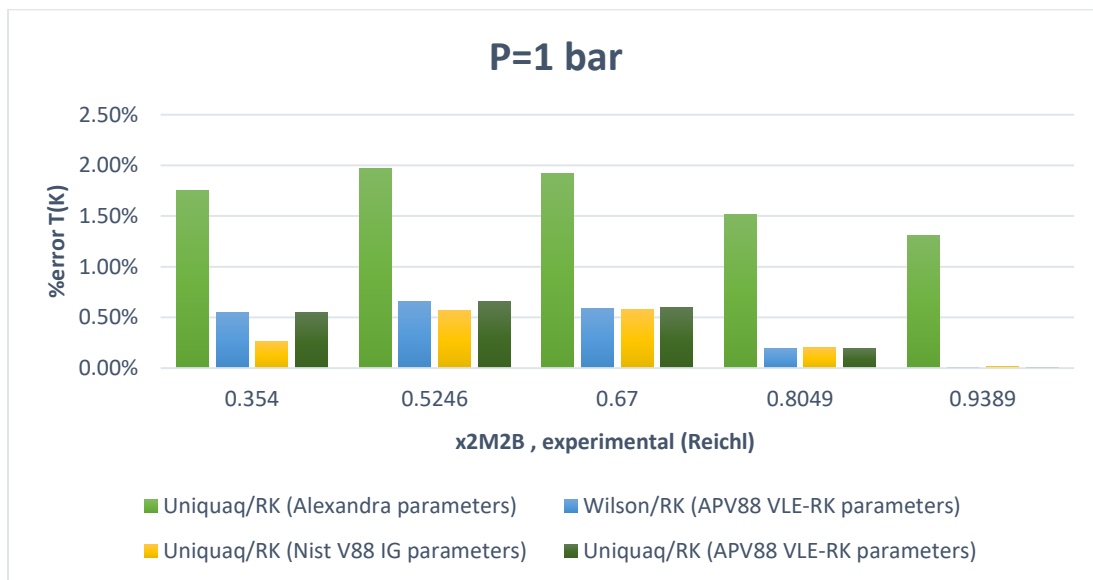
Μείγμα 2-μέθυλο-2-βουτένιο/TAME P=1 bar



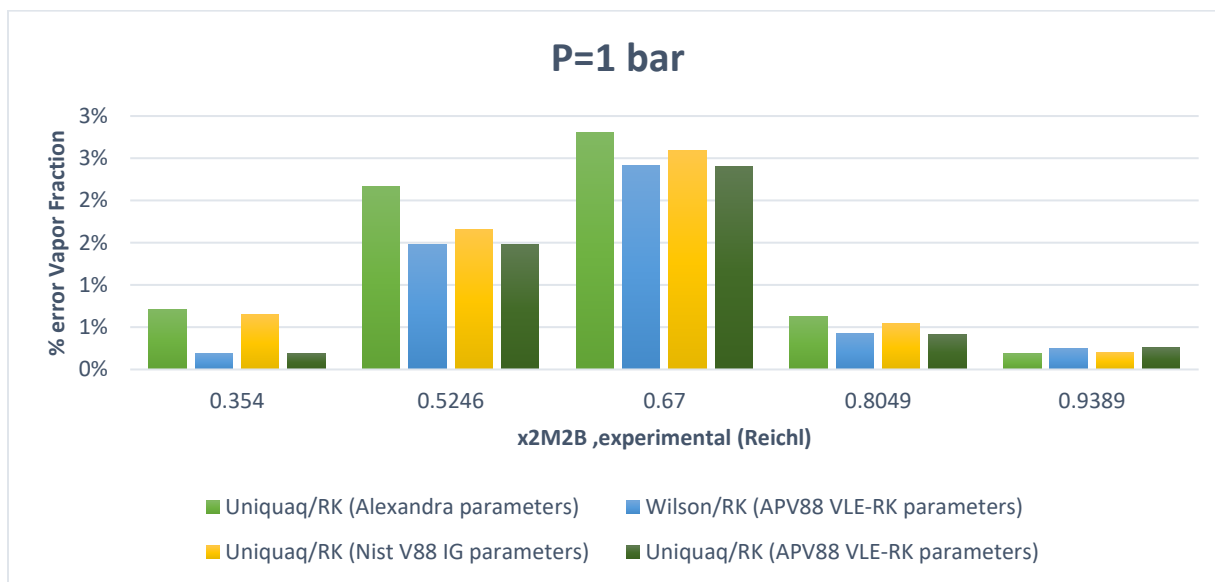
Διάγραμμα 4 «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα 2M2B/TAME σε P=1 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-RK, APV88 VLE-IG του Aspen Plus, NISTV88 NIST-IG αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)»

Όσον αφορά στο μείγμα 2M2B/TAME τα μόνο πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων στη βιβλιογραφία είναι αυτά που αποτυπώνονται στο παραπάνω διάγραμμα. Δοκιμάστηκαν και πάλι δύο μοντέλα αυτό του Wilson/RK και UniQuac/RK, και συγκεκριμένα για τη UniQuac/RK δοκιμάστηκαν και διαφορετικές παράμετροι αλληλεπίδρασης από διαφορετικές databases η οποίες αναγράφονται πάνω στο

διάγραμμα . Παρατηρώντας συνολικά την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων από τα δύο μοντέλα , παρατηρούμε πως και τα δύο περιγράφουν με ικανοποιητική ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα .Ακόμα ,στα παρακάτω διαγράμματα αποτυπώνεται το % σφάλμα στην πρόβλεψη της θερμοκρασίας και της σύστασης της αέριας φάσης όπως προκύπτει και από τα δύο μοντέλα μαζί με τις διαφορετικές παραμέτρους των δυο μοντέλων .



Διάγραμμα 5 « % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα 2M2B/TAME σε P=1 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Reichl με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-RK , APV88 VLE-IG του Aspen Plus ,NISTV88 NIST-IG αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)»

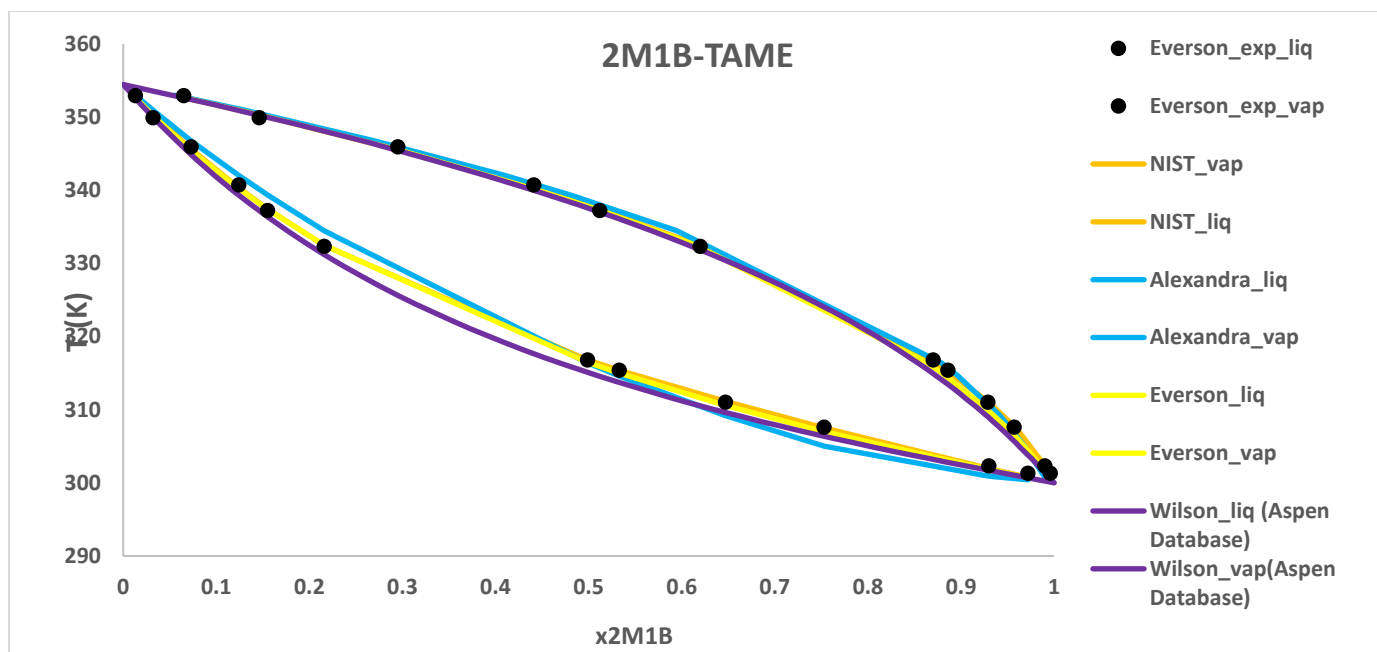


Διάγραμμα 6 « % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας φάσης για το μίγμα 2M2B/TAME σε P=1.103 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Reichl με

υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-RK , APV88 VLE-IG του Aspen Plus ,NISTV88 NIST-IG αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)»

Παρατηρώντας τα διαγράμματα 5,6 βλέπουμε πως και τα 2 μοντέλα Wilson/RK και Uniquaq/RK δίνουν πολύ μικρά σφάλματα στην πρόβλεψη της θερμοκρασίας και της ατμώδους φάσης δίνοντας μέγιστες αποκλίσεις της τάξεως του 3% . Επίσης , όσον αφορά την πρόβλεψη της Uniquaq/RK με τις διαφορετικές παραμέτρους παρατηρούμε πως το μικρότερο σφάλμα το δίνουν οι παράμετροι της database APV88 VLE-RK . Έτσι ,λόγω του γεγονός ότι η Uniquaq σε σχέση με τη Wilson μπορεί να προβλέψει την ύπαρξη ισορροπίας υγρού-υγρού , το οποίο είναι σημαντικό να είναι γνωστό για τον pre-reactor , επιλέγεται γενικώς για τη προσομοίωση το μοντέλο της Uniquaq , και συγκεκριμένα για το δυαδικό μείγμα 2M2B/TAME επιλέγονται οι παράμετροι από τη database APV88 VLE-RK .

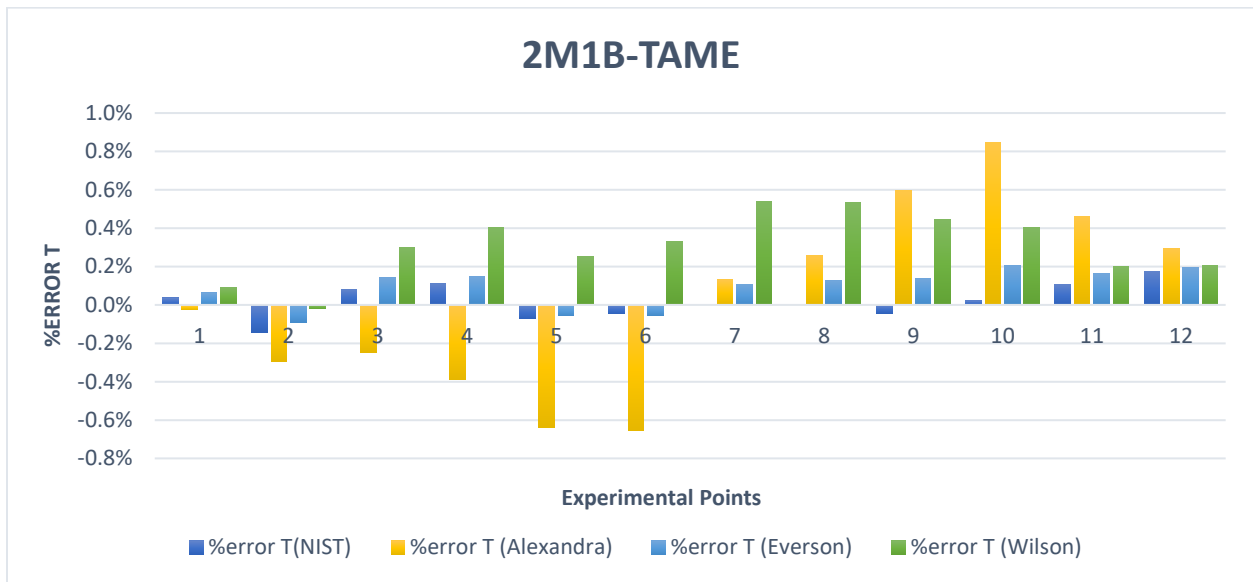
Μείγμα 2-μέθυλο-1-βουτένιο/TAME P=0.87 bar



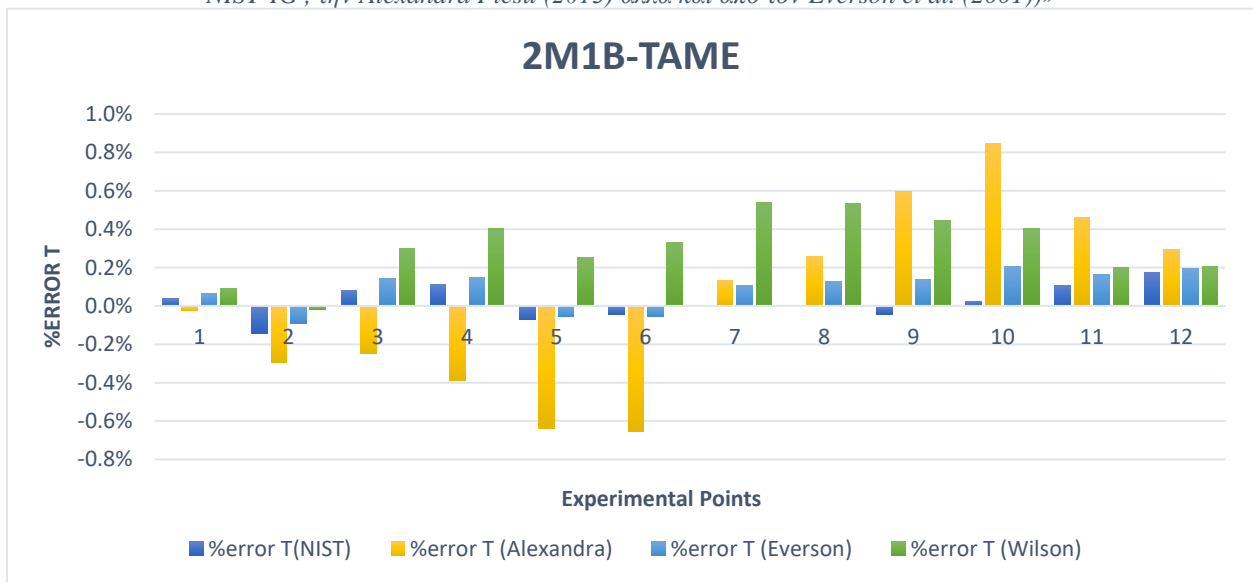
Διάγραμμα 7, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα 2M1B/TAME σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database NISTV88 NIST-IG , την Alexandra Plesu (2013) αλλά και από τον Everson et al. (2001)»

Όσον αφορά στην ισορροπία φάσεων του μείγματος 2M1B/TAME , τα μοναδικά πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία είναι αυτά των Everson et al. (2001)[11] . Η πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων έγινε με τα μοντέλα Wilson/RK και Uniquaq/RK , και συγκεκριμένα για τη Uniquaq/RK δοκιμάστηκαν τρία σεντ παραμέτρων αλληλεπίδρασης . Σε σύγκριση με τα προηγούμενα μείγματα δεν υπήρχαν γνωστές παράμετροι αλληλεπίδρασης ούτε για τη Wilson/RK ούτε για τη Uniquaq/RK από τη database APV88 , με αποτέλεσμα αφενός για τη Uniquaq/RK να δοκιμαστούν οι παράμετροι από τη

database NISTV88-RK ,από την Alexandra Plesu (2013) και από τις διδόμενες παραμέτρους του Everson (2001) και αφετέρου για τη Wilson/RK επίσης από την Alexandra Plesu (2013). Παρατηρώντας συνολικά την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων από τα δύο μοντέλα ,παρατηρούμε πως και τα δύο περιγράφουν με ικανοποιητική ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα .Ακόμα ,στα παρακάτω διαγράμματα αποτυπώνεται το % σφάλμα στην πρόβλεψη της θερμοκρασίας και της σύστασης της αέριας φάσης όπως προκύπτει και από τα δύο μοντέλα μαζί με τις διαφορετικές παραμέτρους των δυο μοντέλων .



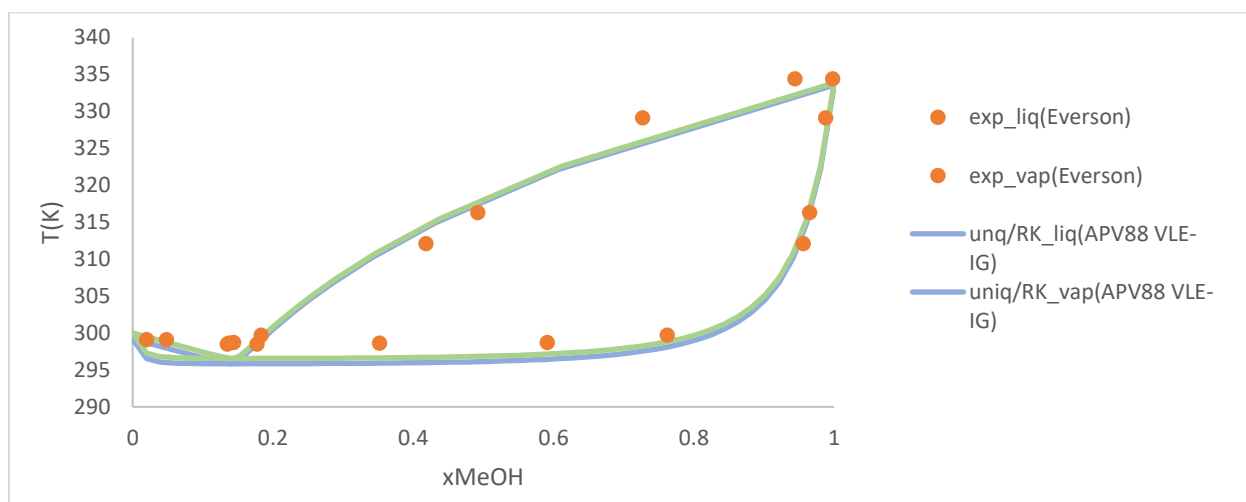
Διάγραμμα 8, « % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα 2M1B/TAME σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database NISTV88 NIST-IG , την Alexandra Plesu (2013) αλλά και από τον Everson et al. (2001))»



Διάγραμμα 9, « % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας φάσης για το μίγμα 2M1B/TAME σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database NISTV88 NIST-IG, την Alexandra Plesu (2013) αλλά και από τον Everson et al. (2001)»

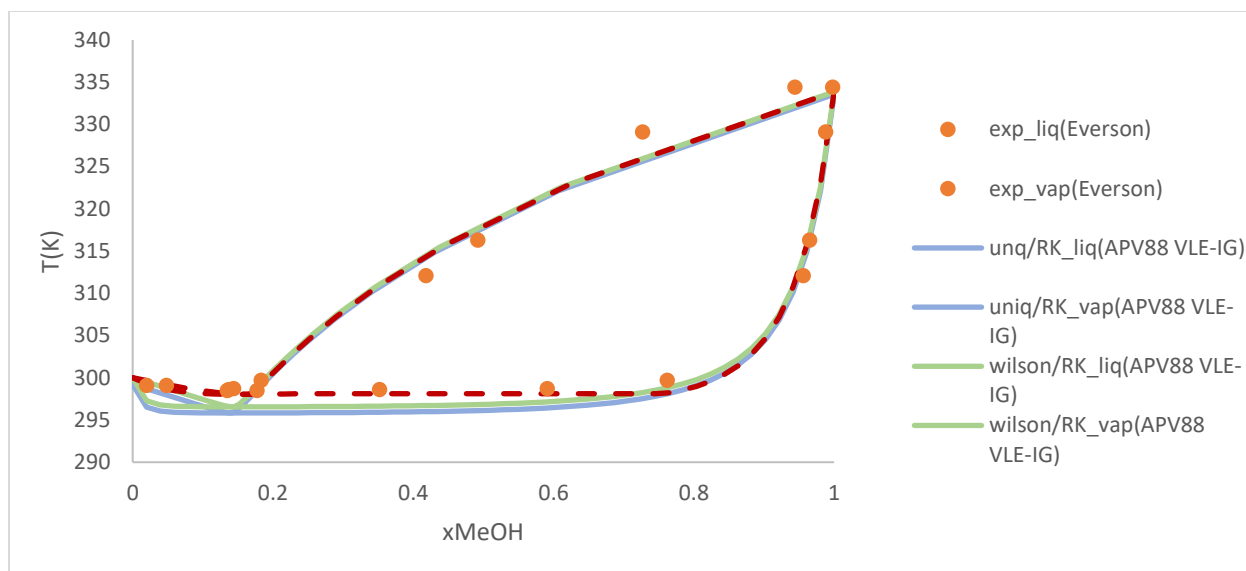
Παρατηρώντας και τα δύο διαγράμματα που αποτυπώνουν το % σφάλμα της θερμοκρασίας και της σύστασης της αέριας φάσης βλέπουμε πως τα σφάλματα και για τις δύο περιπτώσεις και για τα 2 μοντέλα είναι αρκετά μικρά. Συγκεκριμένα για τη θερμοκρασία δεν ξεπερνούν το 1% και για τη σύσταση της αέριας φάσης το μοντέλο της Uniquaq/RK δίνει μέγιστο σφάλμα 4% ενώ του Wilson/RK φτάνει το 12%. Μεταξύ των δύο σετ παραμέτρων για τη Uniquaq/RK τελικώς για τη προσομοίωση της μονάδας επιλέγεται αυτό της Alexandra Plesu (2013).

Μείγμα 2-μέθυλο-1-βουτένιο/MeOH P=0.87 bar



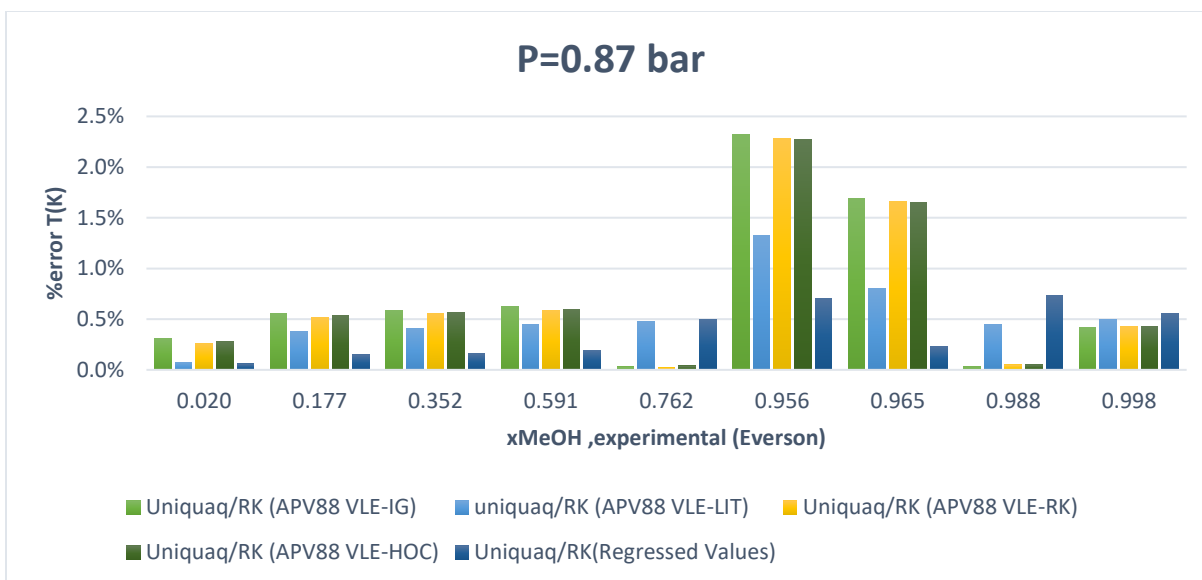
Διάγραμμα 10, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα 2M1B/MeOH σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88-IG»

Όπως και σε προηγούμενα δυαδικά μείγματα, στη βιβλιογραφία συναντάται μόνο μια πηγή πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων για το δυαδικό μείγμα 2M1B/MeOH. Τα δεδομένα αυτά είναι σε P=0.97 bar, με το δυαδικό μείγμα 2M1B/MeOH να παρουσιάζει αζεότροπο ελαχίστου. Όπως παρατηρούμε και στο διάγραμμα 10 το μοντέλο της Uniquaq/RK και του Wilson/RK παρουσιάζει κάποιες αποκλίσεις τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση, αλλά και στην πρόβλεψη του αζεοτρόπου. Για το λόγο αυτό, έγινε προσαρμογή του μοντέλου Uniquaq/RK ώστε να εξεταστεί αν μπορεί αυτό το μείγμα να περιγραφεί καλύτερα από το μοντέλο. Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν να προσαρμοστούν το B_{ij} και B_{ji} . Τα αποτελέσματα δίνονται στο παρακάτω Διάγραμμα.

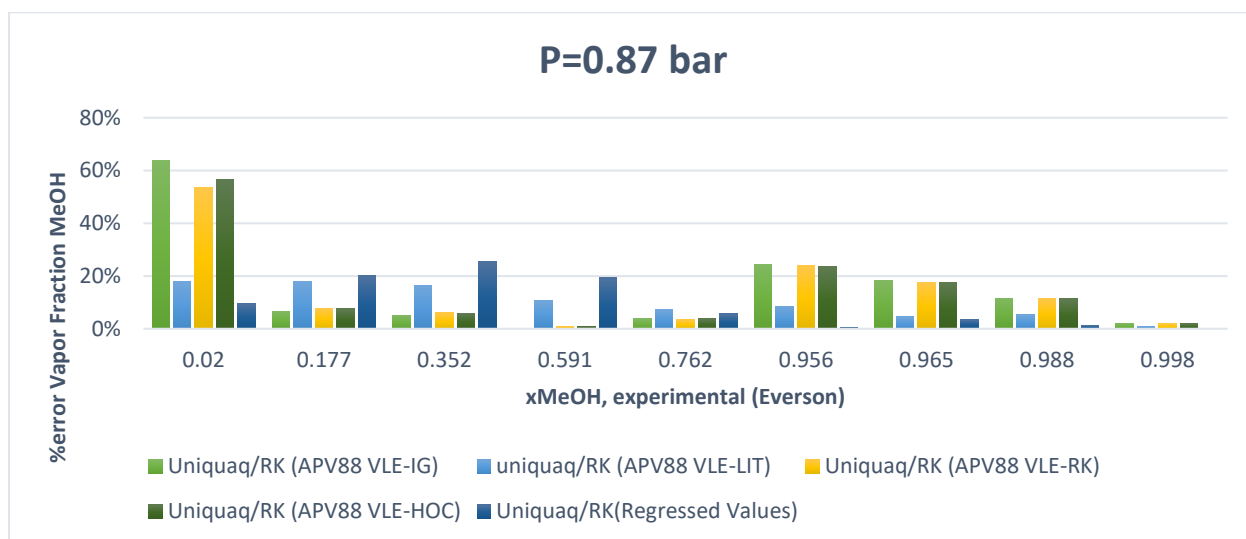


Διάγραμμα 11, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα 2M1B/MeOH σε $P=0.87$ bar με το μοντέλο UNIQAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88-IG και με regressed παραμέτρους για τη UNIQAC/RK »

Μετά τη προσαρμογή είναι σαφές ότι η υγρή φάση περιγράφεται πολύ καλύτερα από το μοντέλο Uniquac/RK όπως επίσης η σύσταση και θερμοκρασία του αζεοτρόπου, το οποίο είναι πολύ σημαντικό δεδομένου ότι το μείγμα είναι ένα βασικό δυαδικό μείγμα της διεργασίας. Ωστόσο, η σύσταση της αέριας φάσης πάλι προβλέπεται με αποκλίσεις, το οποίο είναι αναμενόμενο εφόσον οι παράμετροι που επιλέχθηκαν να γίνουν προσαρμογή αφορούν την υγρή φάση. Τα αποτελέσματα για το % σφάλμα στην πρόβλεψη της θερμοκρασίας και της σύστασης της αέριας φάσης για τη Uniquac/RK με παραμέτρους από διαφορετικές βάσεις δεδομένων αλλά και αυτές που προέκυψαν από τη προσαρμογή φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



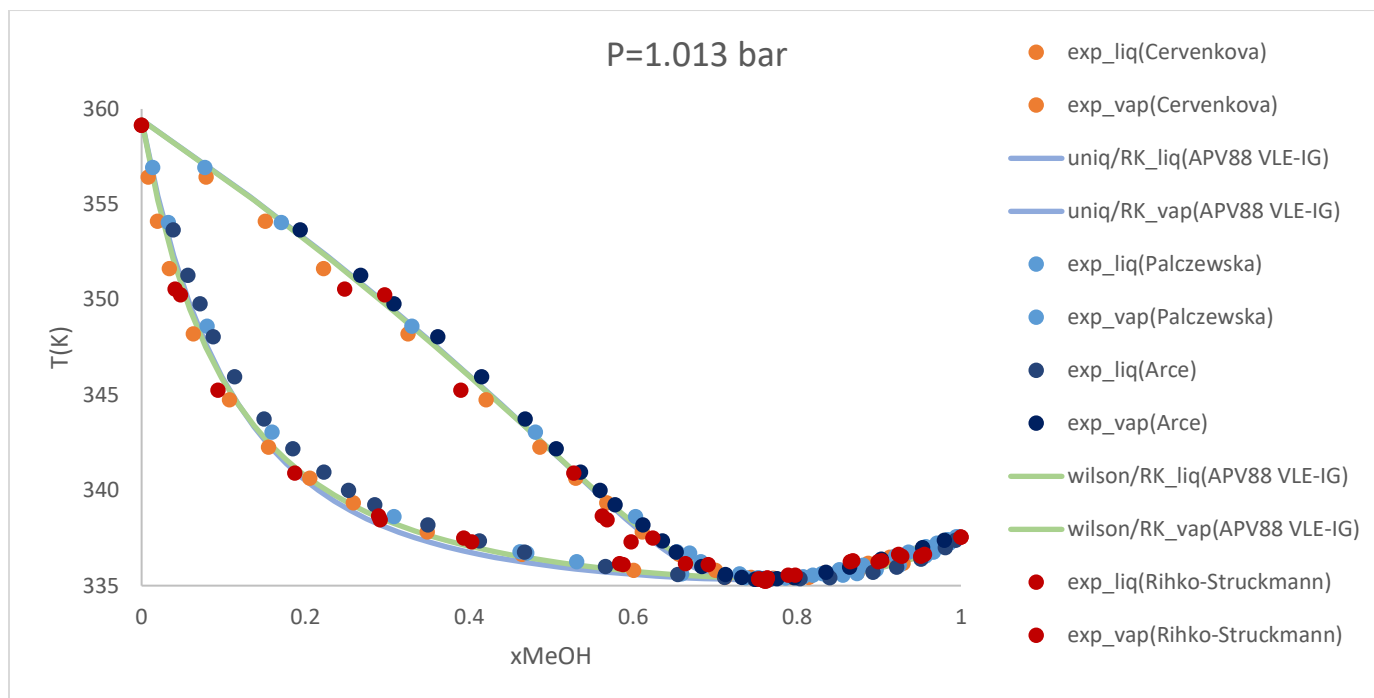
Διάγραμμα 12, « % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα 2M1B/ MeOH σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Everson με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG, APV88 VLE-HOC , APV88 VLE-LIT ,APV88 VLE-RK αλλά και αυτές που προέκυψαν από τη regression»



Διάγραμμα 13, « % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας φάσης για το μίγμα 2M1B/ MeOH σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του Everson με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database NISTV88 NIST-IG αλλά και από την Alexandra Plesu (2013)»

Συγκεντρωτικά , φαίνεται πως η πρόβλεψη της Uniquaq/RK με τις παραμέτρους που προέκυψαν από το fitting είναι αρκετά ικανοποιητική με αποτέλεσμα στη συνέχεια της προσομοίωσης να χρησιμοποιηθούν αυτές οι παράμετροι αλληλεπίδρασης για τη πρόορηση της ισορροπίας φάσεων του μείγματος 2M1B/MeOH .

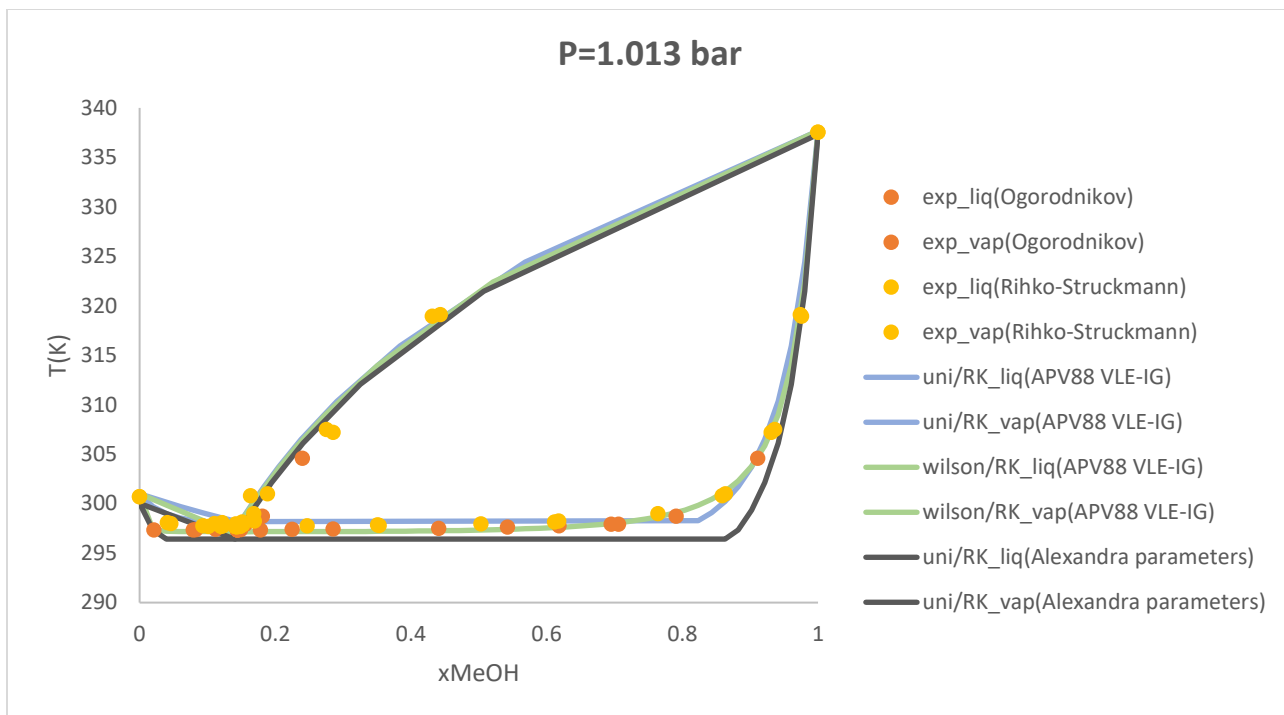
Μείγμα TAME/MeOH P=1.013 bar



Διάγραμμα 14 «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα TAME/MeOH σε P=0.87 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88-IG»

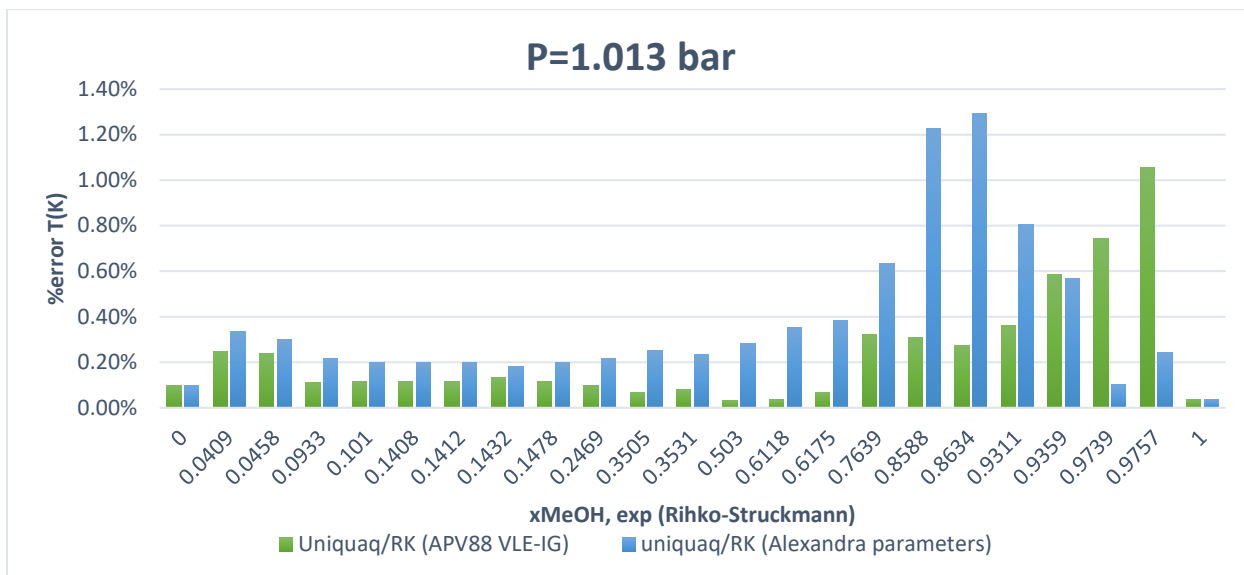
Σε αντίθεση με τα προηγούμενα δυαδικά μείγματα για τα οποία υπήρχαν ελάχιστα έως και μοναδικά σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων, για το δυαδικό μίγμα *TAME/MeOH* υπάρχουν περισσότερα σε αριθμό όπως άλλωστε φαίνεται και από το Διάγραμμα 14. Από το διάγραμμα αυτό παρατηρούμε πως και η Wilson/RK και η UNIQUAC/RK δίνουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για όλα τα σετ των πειραματικών δεδομένων. Συνεπώς, παρατηρώντας ότι τα διάφορα σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων του *TAME/MeOH* περιγράφονται ικανοποιητικά από το μοντέλο UNIQUAC/RK με παραμέτρους από τη database *APV88-IG*, στη συνέχεια της προσομοίωσης θα χρησιμοποιηθούν αυτές οι παράμετροι.

Μείγμα iC5 /MeOH P=1.013 bar

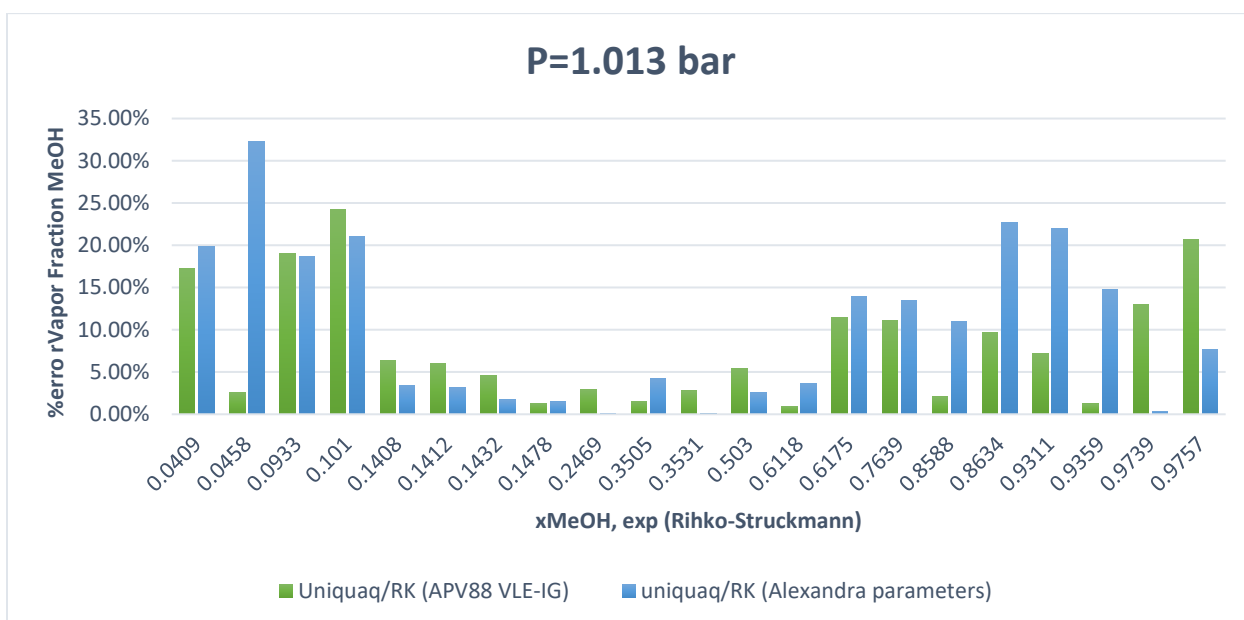


Διάγραμμα 15, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα *iC5/MeOH* σε $P=1.013$ bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88-IG και με παραμέτρους αλληλεπίδρασης από την Alexandra Plesu (2013) »

Για το μείγμα *iC5/MeOH* στη βιβλιογραφία συναντάμε δύο σειτ πειραματικών δεδομένων όπως αποτυπώνεται στο παραπάνω διάγραμμα, και πάλι όπως στα προηγούμενα δυαδικά μείγματα η πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων έγινε με τα μοντέλα Uniquaq/RK και Wilson/RK . Τα αποτελέσματα της πρόβλεψης και των δύο μοντέλων είναι πολύ ικανοποιητικά χρησιμοποιώντας ως παραμέτρους αλλη-λεπίδρασης αυτές της database APV88 VLE-IG . Ωστόσο , δεδομένο του γεγονότος ότι ήταν διαθέσιμοι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης για τη Uniquaq/RK από τη Alexandra Plesu (2013) δοκιμάστηκαν και αυτές . Οι τελευταίες σημειώνουν μεγαλύτερες αποκλίσεις από τις προαναφερθείσες και στα διαγράμματα 16 ,17 αποτυπώνονται με ακρίβεια τα % σφάλματα στην πρόβλεψη της θερμοκρασίας και σύστασης της αέριας φάσης για δεδομένη σύσταση της υγρής φάσης από τα πειραματικά δεδομένα των Rihko-Struckmann [17] . Τέλος , το μείγμα *iC5/MeOH* εμφανίζει επίσης αζεότροπο ελαχίστου σε μικρές συστάσεις μεθανόλης



Διάγραμμα 16, « % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα iC5/MeOH σε P=1.013 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των Rihko-Struckmann με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG, αλλά και αυτές της Alexandra Plesu (2013)»

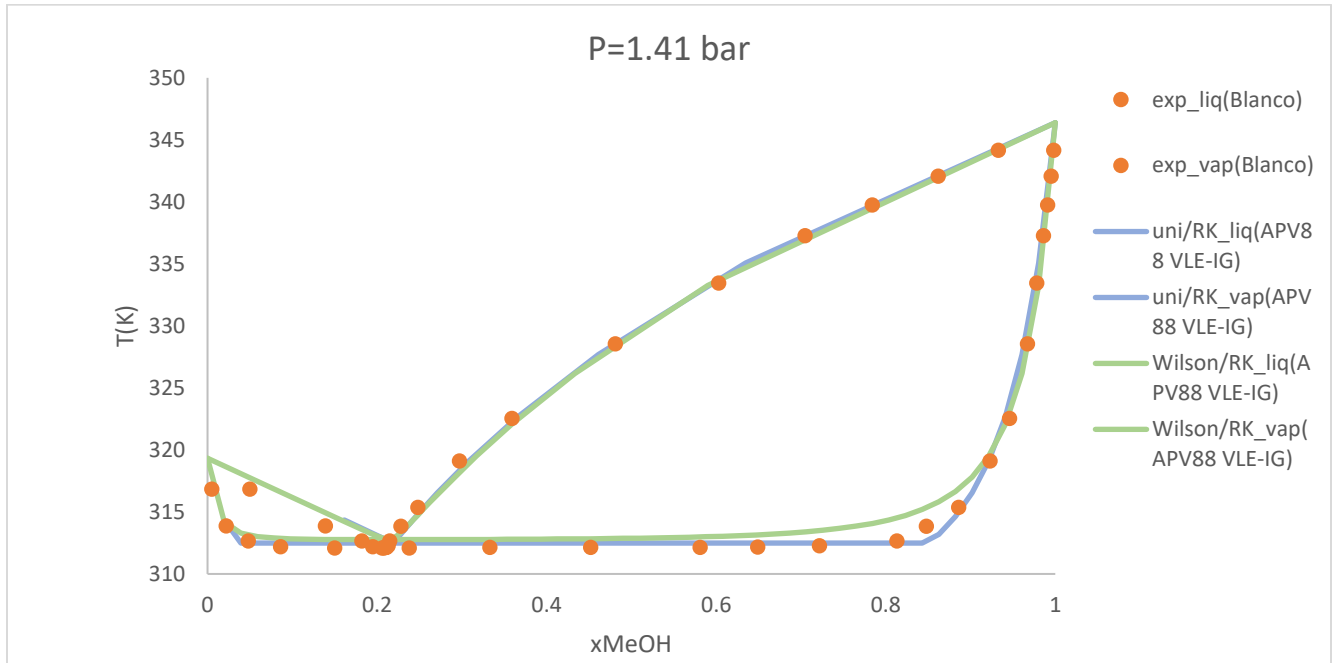


Διάγραμμα 17, « % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας για το μίγμα iC5/MeOH σε P=1.013 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των Rihko-Struckmann με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG, αλλά και αυτές της Alexandra Plesu (2013)»

Συμπερασματικά, από τα διαγράμματα 15, 16, 17, βλέπουμε πως συνολικά η Uniquaq/RK με παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG δίνει καλύτερη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων σε

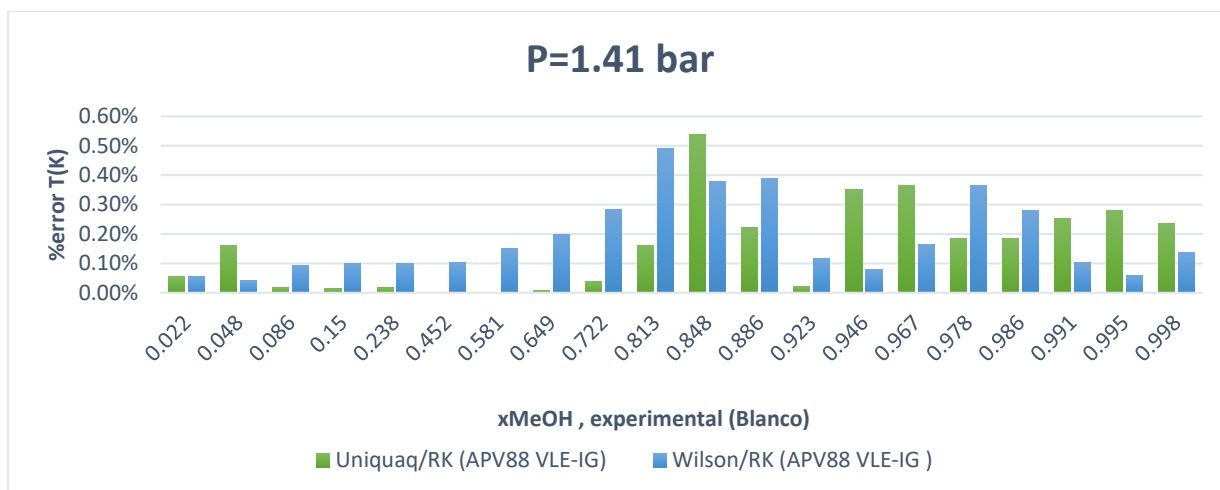
σχέση με τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης από την Alexandra Plesu (2013) , με αποτέλεσμα αυτές να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια της προσομοίωσης για τη περιγραφή αυτού του δυαδικού μείγματος .

Μείγμα nC5 /MeOH P=1.413 bar

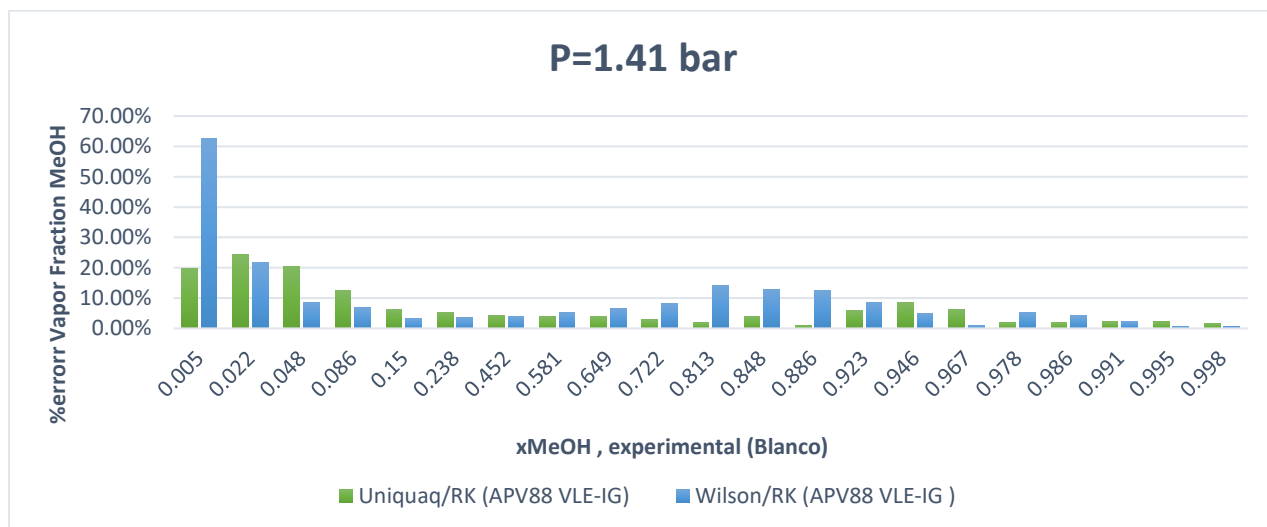


Διάγραμμα 18, «Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για το μίγμα nC5/MeOH σε P=1.41 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK και Wilson/RK με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88-IG »

Το τελευταίο μείγμα για το οποίο υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων είναι αυτό του nC5/MeOH . Όπως και σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων των μειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα UNIQUAC/RK και Wilson/RK . Τα αποτελέσματα της πρόβλεψης των μοντέλων σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα αποτυπώνονται στο διάγραμμα 18 και όπως φαίνεται είναι αρκετά ικανοποιητικά και για τα δύο , δίνοντας λίγο καλύτερα αποτελέσματα για τη UNIQUAC RK . Σε πιο λεπτομερή ανάλυση στα διαγράμματα 19,20 αποτυπώνονται τα αντίστοιχα % σφάλματα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας και της σύστασης της ατμώδους φάσης . Στον πίνακα 3 αποτυπώνονται τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν το αζεότροπο του μείγματος nC5/MeOH



Διάγραμμα 19, « % σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας για το μίγμα nC5/MeOH σε P=1.41 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των Blanco et al. με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG »



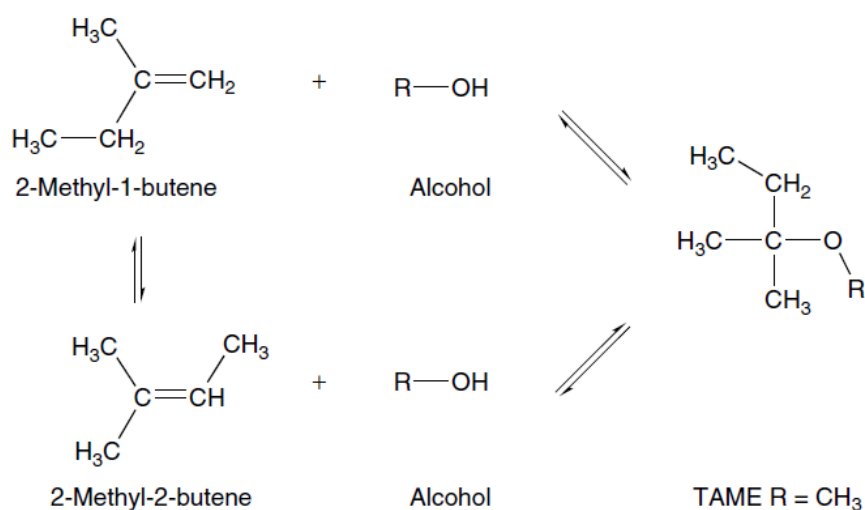
Διάγραμμα 20, « % σφάλμα στον υπολογισμό της σύστασης της αέριας για το μίγμα nC5/MeOH σε P=1.41 bar με το μοντέλο UNIQUAC/RK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των Blanco et al. με υπολογισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τη database APV88 VLE-IG »

Παρατηρώντας τα διαγράμματα 19,20 είναι σαφές πως η Uniquaq δίνει καλύτερη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων από τη Wilson τόσο στον υπολογισμό της θερμοκρασίας όσο και της σύστασης της ατμώδους φάσης . Συνεπώς , στη συνέχεια της προσομοίωσης για το δυαδικό μείγμα nC5/MeOH και το μοντέλο Uniquaq/RK χρησιμοποιούνται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης της database APV88 VLE-IG.

2.3. Κινητική Μοντελοποίηση

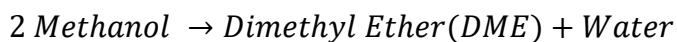
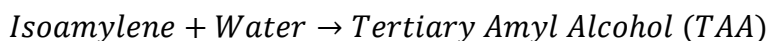
2.3.1. Χημικές Αντιδράσεις Παραγωγής TAME

Όλοι οι τριτοταγείς αιθέρες παράγονται μέσω της καταλυτικής αντίδρασης ενός διακλαδισμένου αλκενίου με τριτοταγές άτομο άνθρακα στη δομή του, με ένα μόριο αλκοόλης ενώ οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι όξινες ρητίνες ιοντοεναλλαγής. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως το TAME παράγεται από την αντίδραση της μεθανόλης με τα ενεργά ισοαμυλένια (2M1B, 2M2B) και το σχήμα των κύριων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην παραγωγή φαίνεται στο Σχήμα 7:



Σχήμα 7, Κύριες αντιδράσεις παραγωγής TAME [5]

Οι αντιδράσεις αυτές είναι αντιδράσεις ισορροπίας και έντονα εξώθερμες ενώ στο σύστημα αυτό δεν πραγματοποιούνται μόνο οι κύριες αντιδράσεις ισορροπίας αλλά υπάρχουν και παράπλευρες μονόδρομες αντιδράσεις όπως παρουσιάζονται παρακάτω :



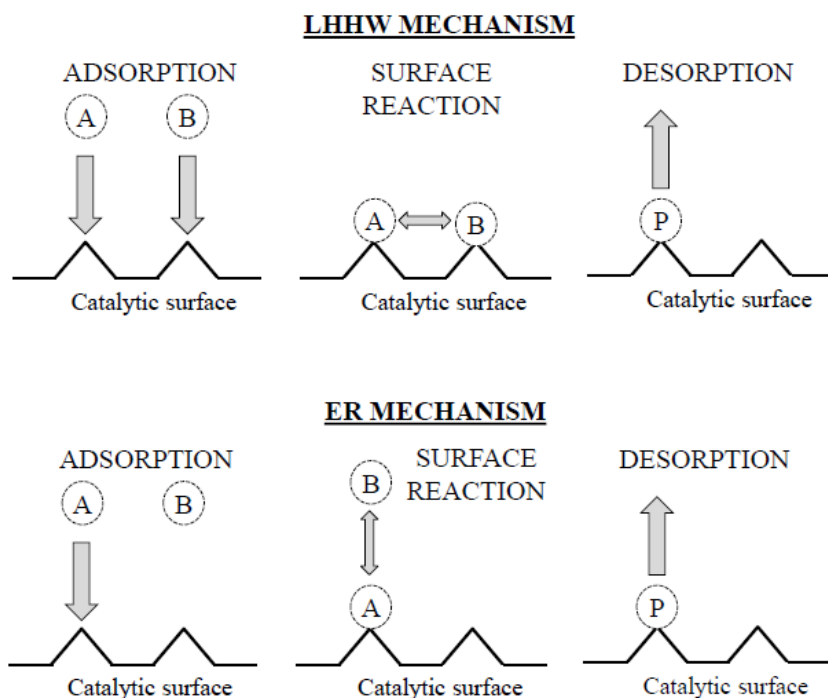
Στο εγχειρίδιο λειτουργίας των ΕΛΠΕ διατυπώνεται πως υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ευνοούν την παραγωγή του DIA και DME ενώ αυξημένη περιεκτικότητα σε νερό στην τροφοδοσία οδηγεί σε υψηλότερη παραγωγή TAA. Χαμηλότερη συγκέντρωση ισοαμυλενίων χωρίς να προσαρμόζεται ο ρυθμός τροφοδοσίας της μεθανόλης, αυξάνει την παραγωγή του DME και της TAA. Η μεθανόλη σε υποστοιχειομετρικές ποσότητες αυξάνει σημαντικά την παραγωγή του DIA ενώ η περίσσεια της μεθανόλης

δεν έχει τόσο μεγάλη επίπτωση στην παραγωγή των παραπροϊόντων . Λόγω του γεγονότος ότι στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα για τις κινητικές όλων των παραπάνω αντιδράσεων αλλά και λόγω του ότι γεγονός ότι η μοντελοποίηση τους στην παρούσα εργασία είναι αρκετά πολύπλοκη δεν θα συμπεριληφθούν οι παράπλευρες αντιδράσεις στο σύστημα των αντιδράσεων .

Όσον αφορά στη κινητική των παραπάνω κύριων αντιδράσεων στη βιβλιογραφία , οι μηχανισμοί που περιγράφουν τον σχηματισμό τριτοταγών αλειφατικών αιθέρων διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες :

- 1) Μηχανισμός απλής δραστικής θέσης Eley-Rideal (ER)
- 2) Μηχανισμός διπλής δραστικής θέσης Langmuir-Hinshelwood -Hougen-Watson (LHHW)
- 3) Μοντέλο ψευδο-ομογενούς αντίδρασης εκθετικού τύπου (Power law expression)

Αναφορικά με τα μοντέλα που υποθέτουν την αλληλεπίδραση του ρευστού με τον καταλύτη , ο μηχανισμός του Langmuir-Hinshelwood -Hougen-Watson προβλέπει την προσρόφιση όλων των χημικών ειδών στα ενεργά κέντρα του καταλύτη , την αντίδραση αυτών καθώς βρίσκονται στην χημειοροφημένη κατάσταση ώστε να παράγουν τα χημειοροφημένα προϊόντα , τα οποία με τη σειρά τους θα εκροφηθούν στην κύρια μάζα του ρευστού . Ο μηχανισμός του Eley-Rideal προβλέπει σειριακά τα ακόλουθα βήματα : την προσρόφιση τουλάχιστον ενός από τα αντιδρώντα στα ενεργά κέντρα του καταλύτη , την αντίδραση του χημειοροφημένου αντιδρώντος με το άλλο αντιδρών που βρίσκεται στην κύρια μάζα του ρευστού , το σχηματισμό του χημειοροφημένου προϊόντος και τελικώς την εκρόφιση αυτού στην κύρια μάζα του ρευστού . Σχηματικά , η διαφορά των δύο μηχανισμών αποτυπώνεται στην παρακάτω εικόνα :

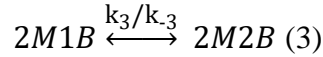
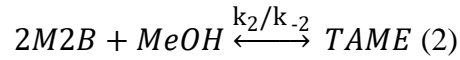
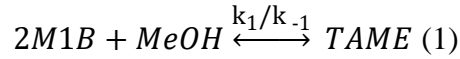


Σχήμα 8, Σχηματική απεικόνιση μηχανισμών αντίδρασης στην καταλυτική επιφάνεια. *LHHW* και *Eley-Rideal*

Σε αντίθεση με τους μηχανισμούς *LHHW* και *ER*, το απλό μοντέλο εκθετικής μορφής δεν προβλέπει την πραγματοποίηση φαινομένων ρόφησης στην καταλυτική επιφάνεια. Ο καταλύτης θεωρείται ότι συμπεριφέρεται ως ένας καταλύτης ο οποίος βρίσκεται στην ίδια φάση με το αντιδρών σύστημα και αμελούνται φαινόμενα ανταγωνισμού των χημικών ειδών πάνω στα καταλυτικά κέντρα. Ως εκ τούτου δεν υπάρχουν παράγοντες ανάσχεσης στην μαθηματική του έκφραση. Ωστόσο, λόγω του γεγονότος ότι στο υπολογιστικό εργαλείο Aspen που προσομοιώνεται η Διεργασία της Απόσταξης με Χημική Αντίδραση, δεν υπάρχει η δυνατότητα να τροφοδοτηθούν κινητικές τύπου *Eley-Rideal* και *LHHW* χωρίς συγγραφή κάποιου εξωτερικού κώδικα, κρίθηκε ότι στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής το κινητικό μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί σε όλες τις διεργασίες που περιλαμβάνουν χημικές αντιδράσεις είναι το κινητικό μοντέλο εκθετικού τύπου. Η μοντελοποίηση αυτής της κινητικής παρουσιάζεται ως ακολούθως :

Υπόθεση ψευδό-ομογενούς αντίδρασης

Όπως σημειώθηκε προηγουμένως ο μηχανισμός αντίδρασης που βασίζεται στην υπόθεση ψευδο-ομογενούς αντίδρασης βασίζεται στην παραδοχή ότι η αντίδραση πραγματοποιείται στην υγρή φάση, και ότι ο καταλύτης συμπεριφέρεται σαν να βρίσκονταν στην ίδια φάση με το αντιδρών σύστημα. Ο ρυθμός που προκύπτει από τη θεώρηση αυτή είναι εκθετικής μορφής και συναντάται πολύ συχνά σε ομογενείς αντιδράσεις. Το γενικό σχήμα των αντιδράσεων παραγωγής TAME στο Σχήμα 7, συγκεκριμενοποιείται στο παρακάτω ώστε να γίνει κατανοητή η μαθηματική έκφραση των ρυθμών αντίδρασης :



Οι αντίστοιχοι ρυθμοί των παραπάνω αντιδράσεων με την παραδοχή στοιχειοδών αντιδράσεων είναι :

$$r_1 = k_1 \left(x_M x_{1B} - \frac{x_T}{K_{\alpha 1}} \right)$$

$$r_2 = k_2 \left(x_M x_{2B} - \frac{x_T}{K_{\alpha 2}} \right)$$

$$r_3 = k_3 \left(x_{1B} - \frac{x_{2B}}{K_{\alpha 3}} \right)$$

Όπου x_j είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του χημικού στοιχείου j , $K_{\alpha i}$ η σταθερά της χημικής ισορροπίας

για κάθε i αντίδραση, και $K_{\alpha 1} = \frac{k_1}{k_{-1}}$, $K_{\alpha 2} = \frac{k_2}{k_{-2}}$, $K_{\alpha 3} = \frac{k_3}{k_{-3}}$

Η εξάρτηση των κινητικών σταθερών k_i από τη θερμοκρασία εκφράζεται μέσω της σχέσης Arrhenius

$$k_i = k_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T}\right)$$

Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένα μοναδικό σετ κινητικών παραμέτρων για το μοντέλο Power-law όπως παρουσιάστηκε παραπάνω (Al-Arfaj & Luyben, 2004) [21] των οποίων οι παράμετροι καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 3, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law όπως είναι διατυπωμένες από τον Al.Alfraj (2004) [21]

Reactions	A_{fi} (kmol / s kg)	E_{fi} (kJ/mol)	A_{bi} (kmol / s kg)	E_{bi} (kJ/mol)	DH_{rxn} (kJ/mol)	$K_{\alpha i}$
Reaction 1	1.33E+08	76.1037	2.3535E+11	110.541	-34.44	0.000564
Reaction 2	1.37E+11	98.2302	1.5414E+14	124.994	-26.76	0.00089
Reaction 3	2.72E+10	96.5226	4.92E+10	104.196	-7.67	0.552211

Στα πλαίσια του γεγονότος ότι οι παραπάνω αντιδράσεις είναι αντιδράσεις ισορροπίας , παρακάτω παρουσιάζεται η συσχέτιση των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law με τις σταθερές ισορροπίας . Γνωρίζουμε πως η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από τη θερμοκρασία για κάθε αντίδραση δίνεται από την έκφραση της Van't Hoff :

$$K_{ai} = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R} - \frac{\Delta H_i}{R} \cdot \frac{1}{T}\right)$$

Ωστόσο, εξ ορισμού η σταθερά ισορροπίας για μια αμφίδρομη αντίδραση είναι ο λόγος των κινητικών σταθερών της πρόσω προς τη πίσω αντίδραση οι οποίες αντιστοίχως εξαρτώνται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την έκφραση του Arrhenius:

$$K_{ai} = \frac{A_{fi}}{A_{bi}} \cdot \exp\left(\frac{E_{fi} - E_{bi}}{R} \cdot \frac{1}{T}\right)$$

Συνεπώς , σύμφωνα με τις δύο παραπάνω εκφράσεις της σταθεράς ισορροπίας για κάθε αντίδραση έχουμε :

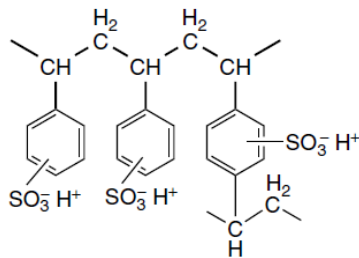
$$e^{\frac{\Delta S_i}{R}} = \frac{A_{fi}}{A_{bi}}$$

$$-\Delta H_i = E_{fi} - E_{bi} , \quad \Delta H_i > 0$$

2.3.2. Καταλύτης των αντιδράσεων αιθεροποίησης

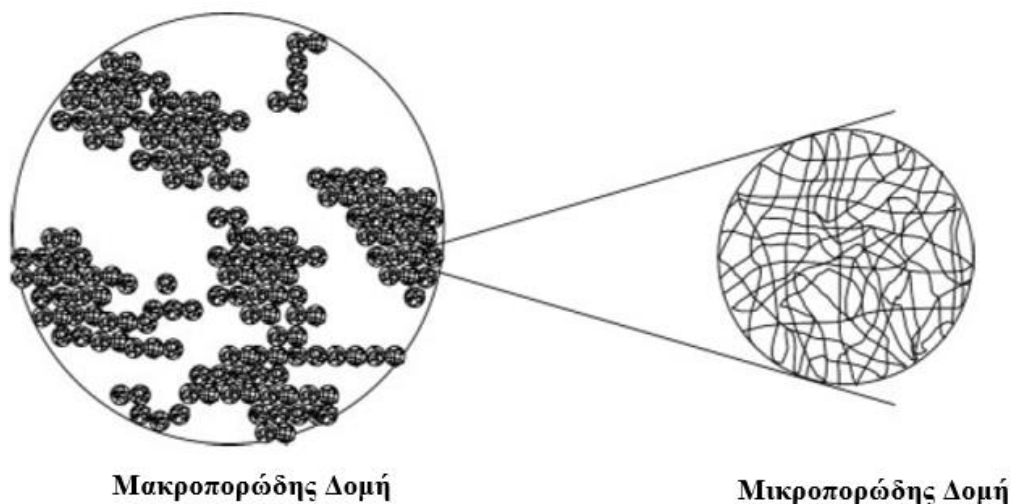
2.3.2.1. Όξινη ρητίνη Ιοντοεναλλαγής

Δεδομένου ότι οι αντιδράσεις παραγωγής TAME είναι αντιδράσεις προσθήκης σε διπλό δεσμό, απαιτείται η παρουσία οξέως, (κατά Lewis), ως καταλύτη. [22] Πρακτικά χρησιμοποιείται μια ισχυρά όξινη ρητίνη ιοντοεναλλαγής, η οποία περιέχει σουλφονικές ομάδες, προσδεμένες σε πορώδες πλέγμα στυρενίου με διβινυλοβενζένιο (DVB) του οποίου η δομή φαίνεται στο Σχήμα 9 [5] :



Σχήμα 9, Χημική Δομή όξινης ρητίνης ιοντοεναλλαγής[5]

Συνήθως , στις αντιδράσεις αιθεροποίησης οι ρητίνες ιοντοεναλλαγής έχουν μακροπορώση δομή όπως φαίνεται στο Σχήμα 10:



Σχήμα 10 Μικροπορώδης και μακροπορώδης δομή της ρητίνης ιοντοεναλλαγής[5]

Κατά τον τρόπο αυτό, ο καταλύτης έχει τις ισχυρά όξινες ιδιότητες του θεικού οξέος, (ομάδες SO_3^-) και ταυτόχρονα είναι στερεός, επομένως δεν απαιτείται διαχωρισμός του από τα υγρά προϊόντα της αντίδρασης και δεν διαβρώνει τον εξοπλισμό. [22]

Οι ισχυρά όξινες ρητίνες ιοντοεναλλαγής είναι θερμικά σταθερές σε θερμοκρασίες μέχρι 390-400K με κάποιες ρητίνες να παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα μέχρι και 420 K , ενώ πάνω από αυτές τις θερμοκρασίες μειώνεται σημαντικά η ενεργότητα των καταλυτικών κέντρων λόγω υδρόλυσης των όξινων σουλφονικών ομάδων του καταλύτη . [5]

Οι κύριοι προμηθευτές των όξινων ρητινών που χρησιμοποιούνται για αντιδράσεις αιθεροποίησης είναι οι Sybron Chemicals (Lewatit® resins), Dow Chemical (Dowex™ resins), Purolite (Purolite® resins) και Rohm and Haas (Amberlyst™ resins) .[5]

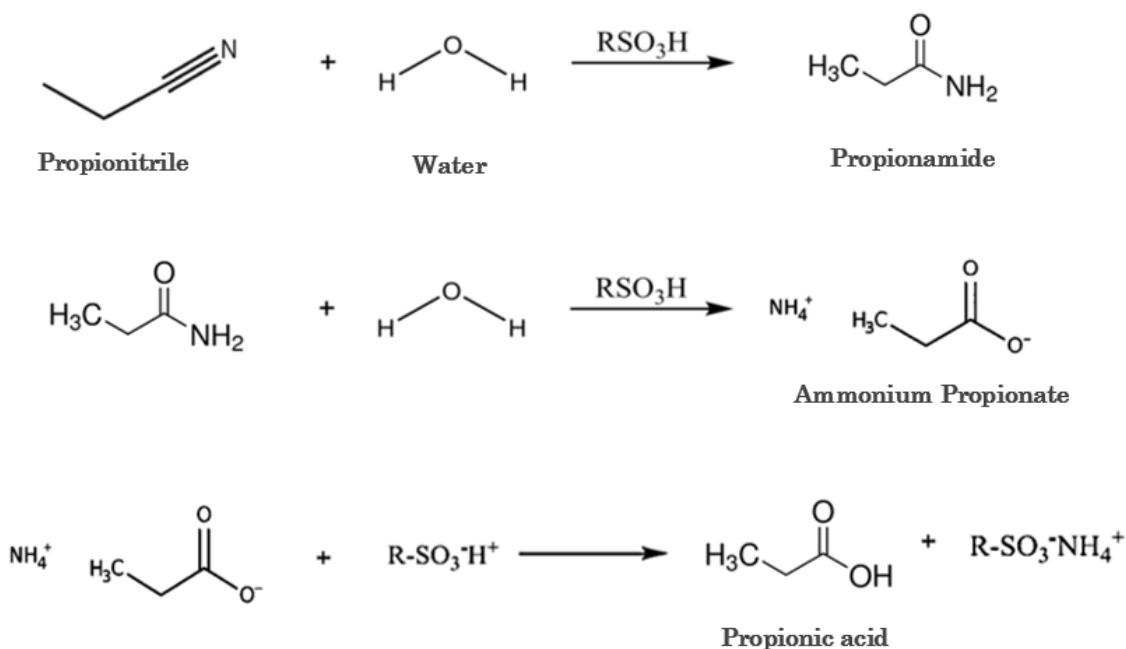
2.3.2.2. Απενεργοποίηση Καταλύτη

Εφόσον ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στις αντιδράσεις αιθεροποίησης έχει όξινα ενεργά κέντρα αυτό σημαίνει ότι τα τελευταία δηλητηριάζονται πάρα πολύ εύκολα με την παρουσία βασικών συστατικών που μπορεί να περιέχονται στην τροφοδοσία, όπως τα νιτρικά ή αμμωνιακά ιόντα τα οποία προσδένονται στα όξινα ενεργά του κέντρα και προκαλούν τη συρρίκνωση των ενεργών κέντρων του καταλύτη. [5] Στην περίπτωση της παραγωγής TAME η ελαφριά νάφθα που προέρχεται από τον FCC περιέχει προπανονιτρίλια τα οποία είναι ασθενή οξέα και δύνανται να απενεργοποιήσουν τα ισχυρά όξινα ενεργά κέντρα του καταλύτη.

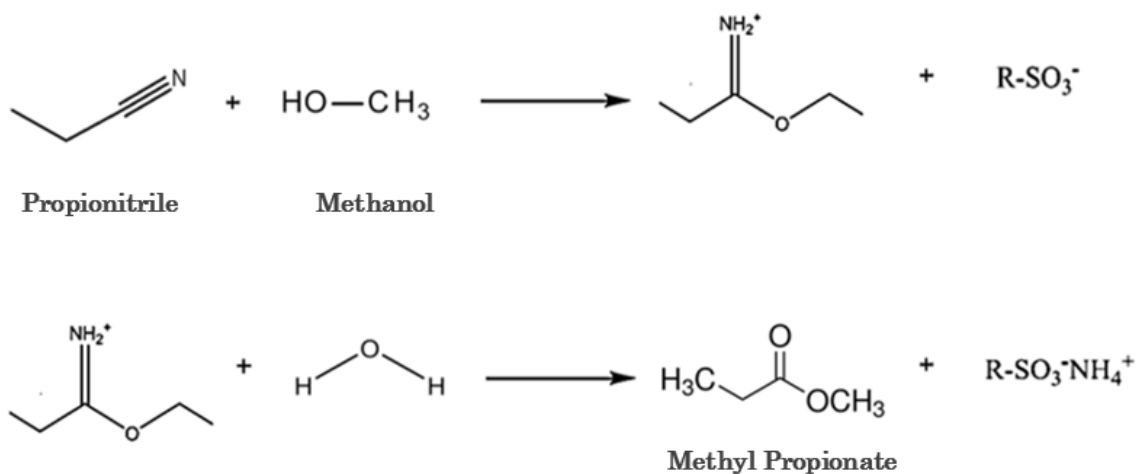
Τα προπανονιτρίλια δεν θα ήταν τόσο επιβλαβή για την μονάδα παραγωγής TAME αν δεν υπήρχε η ανακύκλωση της μεθανόλης στη μονάδα η οποία σημαίνει και την αύξηση της συγκέντρωσης των προπανονιτριλίων. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως το πραγματικό δηλητήριο για τον καταλύτη δεν είναι τα προπανονιτρίλια αλλά η αμμωνία που παράγεται από την αντίδραση των προπανονιτριλίων με τις σουλφονικές ομάδες.[7] Η σύνθεση της αμμωνίας παρουσία των σουλφονικών ομάδων του καταλύτη πραγματοποιείται συνήθως με δύο τρόπους:

- 1) Άμεση Υδρόλυση (Σχήμα 11)
- 2) Αλκόλυση και έπειτα Υδρόλυση, (γνωστή και ως αντίδραση του Pinner) (Σχήμα 12)

Στη πρώτη περίπτωση τα προπανονιτρίλια αντιδρούν με το νερό για να δώσουν propionate, το οποίο αντιδρά με τη σειρά με ένα άλλο μόριο νερού για να σχηματίσει αμμωνία και προπιονικό οξύ. Στην αντίδραση του Pinner, τα προσροφημένα προπανονιτρίλια αντιδρούν με τη μεθανόλη για να παράγουν ένα ασταθές ενδιάμεσο το οποίο με τη σειρά του υφίσταται υδρόλυση με ένα μόριο νερού για να παραχθεί μεθυλο-προπανικό οξύ και αμμωνία. Και για τους δύο μηχανισμούς, η αμμωνία είναι το τελικό προϊόν το οποίο απενεργοποιεί τα ενεργά κέντρα του καταλύτη [6]



Σχήμα 11, Μηχανισμός απενεργοποίησης των όξινων καταλυτικών κέντρων μέσω της υδρόλυσης [6]

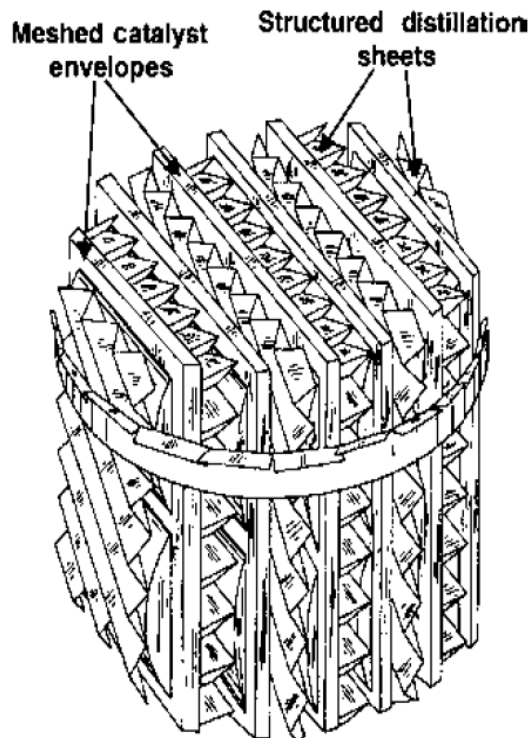


Σχήμα 12, Μηχανισμός απενεργοποίησης των όξινων καταλυτικών κέντρων μέσω της αλκόλυσης [6]

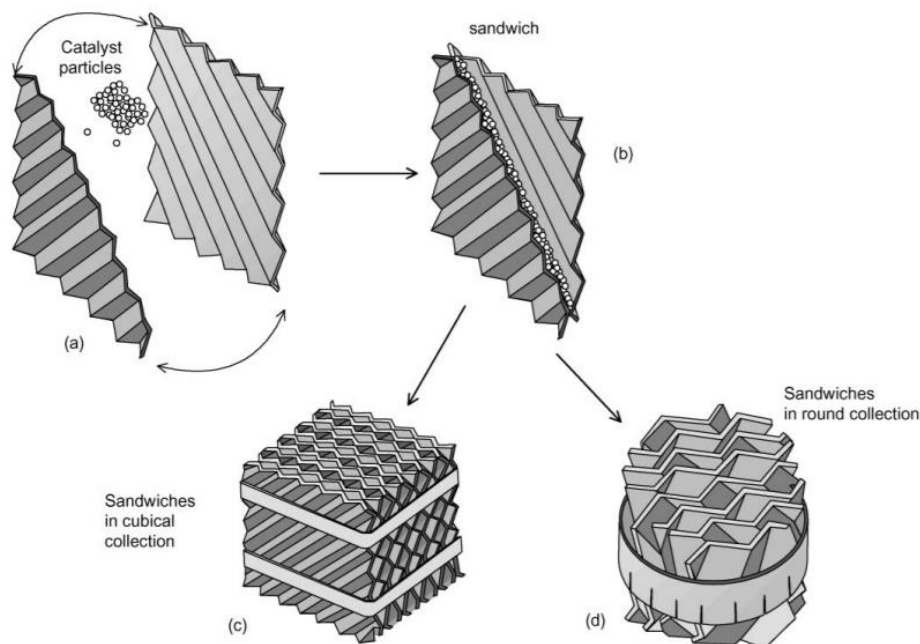
2.3.2.3. Δομή του καταλυτικού packing στη Διεργασία Απόσταξης με Χημική Αντίδραση

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η δομή των καταλυτικών κλινών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πύργων Απόσταξης με Χημική Αντίδραση καθώς οι τελευταίοι διαφοροποιούνται σημαντικά

από τη κλασική δομή απλών καταλυτικών αντιδραστήρων, διότι οι πύργοι αυτοί πρέπει να έχουν τέτοια χαρακτηριστικά ώστε να εξυπηρετείται και το κομμάτι της αντίδρασης αλλά και της απόσταξης. Έτσι, αναφορικά με το είδος του πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιούνται σε συστήματα Απόσταξης με Χημική αντίδραση για την παραγωγή αιθέρων όπως το MTBE, TAME και ETBE, ένας από τους βασικούς προμηθευτές αυτών των καταλυτικών κλινών (Sulzer ChemTech) [23] αναφέρει ότι κυρίως χρησιμοποιείται το πληρωτικό υλικό KATAPAK-SP, του οποίου η δομή φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα



Σχήμα 13, Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός πληρωτικού υλικού με καταλύτη που περιλαμβάνεται μέσα σε μια στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση



Σχήμα 14, , Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός πληρωτικού υλικού με καταλύτη (catalytic packing) περιλαμβάνεται μέσα σε μια στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση με το καταλύτη να βρίσκεται σε κοκκώδη σωματίδια ενσωματωμένος ανάμεσα σε δύο σίτες σε κυβική δομή [24]

Όπως αποτυπώνεται από το Σχήμα 14 , αυτό το είδος πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιείται σε μια διεργασία Απόσταξης με Χημική Αντίδραση περιέχει κάποια δομημένα τμήματα που αποσκοπούν στον διαχωρισμό , και κάποια τμήματα που περιέχουν καταλύτη . Ο προμηθευτής Sulzer Chem Tech σημειώνει πως το φόρτωμα του καταλύτη σε ένα τέτοιου είδους packing είναι γύρω στο 20% της συνολικής φόρτωσης . [7]

3. Υπολογιστικό Μέρος

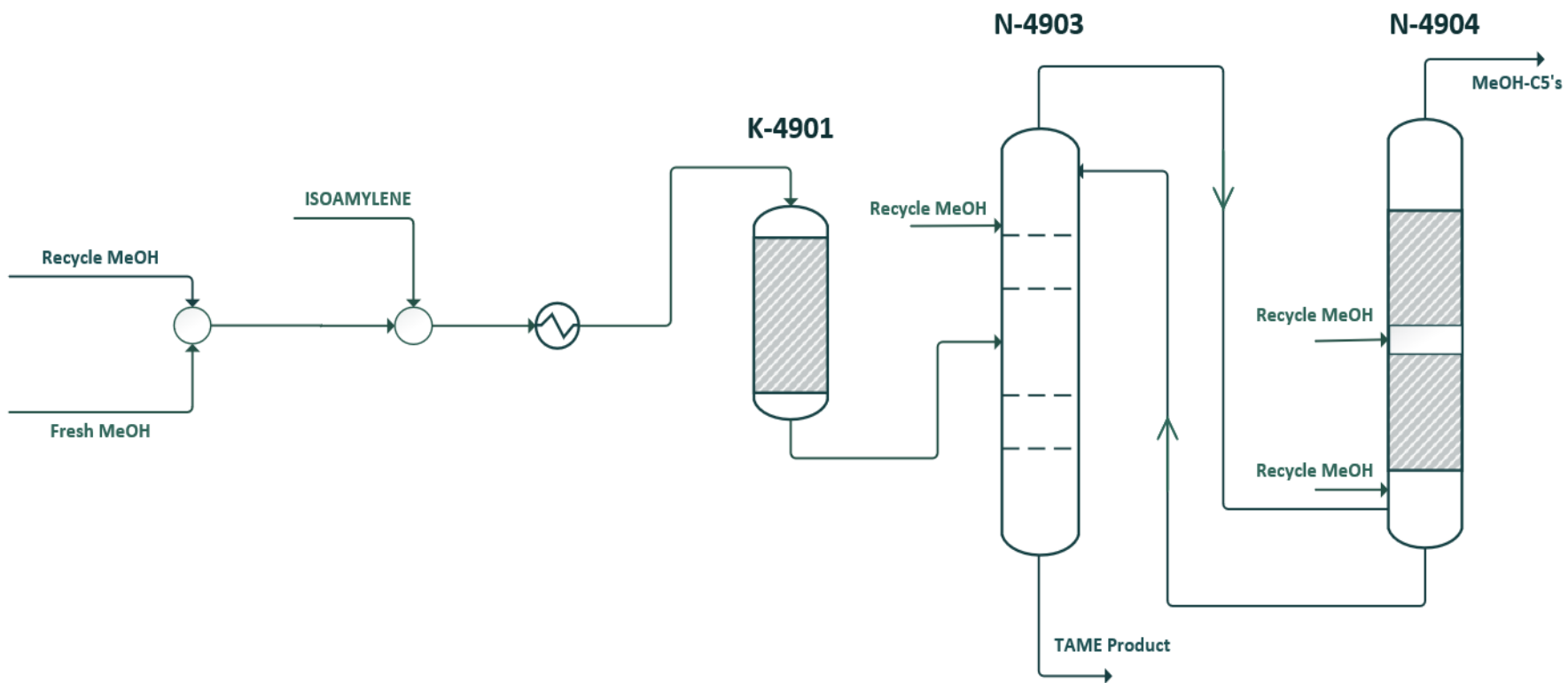
3.1. Περιγραφή Διαγράμματος Ροής της Διεργασίας προς Προσομοίωση

Το απλοποιημένο Διάγραμμα Ροής της Διεργασίας που θα προσομοιωθεί στη παρούσα Διπλωματική παρουσιάζεται στο Σχήμα 15.

Η μονάδα τροφοδοτείται με την ελαφριά νάφθα που προέρχεται από τη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης του διυλιστηρίου με τυπική σύσταση αυτή που περιγράφεται στον Πίνακα 3.1 . Η τροφοδοσία αυτή περιέχει μείγμα C5 υδρογονανθράκων , η οποία περιλαμβάνει και τα ενεργά ισοαμυλένια που συμμετέχουν στις αντιδράσεις παραγωγής TAME . Η δεύτερη βασική τροφοδοσία της μονάδας είναι η μεθανόλη η οποία αποτελεί μείγμα ανακυκλωμένης και φρέσκιας μεθανόλης , με την πρώτη να προέρχεται από το τμήμα

ανάκτησης της μεθανόλης ενώ η δεύτερη από δεξαμενές αποθήκευσης . Το προϊόν ανάμειξης της φρέσκιας και της ανακυκλώμενης μεθανόλης οδηγείται μετέπειτα σε περαιτέρω ανάμειξη με την τροφοδοσία των ισοαμυλενίων που προέρχεται από τον FCC , η οποία όμως πρώτα έχει τροφοδοτηθεί σε ένα πύργο έκπλυσης ώστε να απομακρυνθούν τα προπανονιντρίλια που αποτελούν δηλητήρια για το καταλύτη που χρησιμοποιείται στη μονάδα παραγωγής TAME . Το προϊόν ανάμειξης των ισοαμυλενίων και της περίσσειας μεθανόλης προθερμαίνεται σε έναν εναλλάκτη και τροφοδοτείται στο αντιδραστήρα K4901 όπου το σχήμα των αντιδράσεων παραγωγής TAME παρουσία καταλύτη τύπου ισχυρά όξινης ρητίνης φτάνει στην ισορροπία . Ο αντιδραστήρας K-4901 λειτουργεί αδιαβατικά και κατά μήκος αυτού παρατηρείται βαθμίδα θερμοκρασίας λόγω των έντονα εξώθερμων αντιδράσεων ενώ επιτυγχάνει περίπου μια μετατροπή 70 % ως προς τα ισοαμυλένια , που είναι και η μετατροπή ισορροπίας.

Στη συνέχεια ,η έξοδος του K4901 αποτελεί την είσοδο στον πύργο N-4903 που μαζί με τον N-4904 αποτελούν ουσιαστικά έναν ενιαίο πύργο όπως φαίνεται στην Εικόνα 15. Στον N-4903 και N-4904 λαμβάνει χώρα η διεργασία της απόσταξης με χημική αντίδραση (A.M.A.) όπου στις καταλυτικές κλίνες του N-4904 συνεχίζεται η αντίδραση παραγωγής TAME ενώ στον πύργο N-4903 γίνεται ο διαχωρισμός του TAME που παράχθηκε στον K-4901 και στον N-4904 , από τη μεθανόλη και τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Η ανάγκη ύπαρξης δύο πύργων αντί για ένα , προκύπτει από καθαρά κατασκευαστικούς λόγους , καθώς λόγω των απαιτούμενων διαστάσεων , ο πύργος θα γίνονταν πάρα πολύ μεγάλος .



Σχήμα 15, Διάγραμμα ροής που προσομοιώθηκε στην παρούσα Διπλωματική εργασία το οποίο περιλαμβάνει έναν αδιαβατικό αντιδραστήρα και μια στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση

Ο πύργος N-4903 έχει 35 δίσκους με βαλβίδες και διάμετρο 3.1 m και σε αυτόν όπως αναφέρθηκε και παραπάνω γίνεται ο διαχωρισμός του TAME από τη μεθανόλη και τους υπολοίπους υδρογονάνθρακες , με το TAME να αποτελεί το πιο βαρύ συστατικό και άρα να παραλαμβάνεται από το πυθμένα του N-4903 . Όπως βλέπουμε στην Εικόνα 15, πέρα από τη τροφοδοσία της εξόδου του K-4901 , στην στήλη N-4903 υπάρχει άλλη μια τροφοδοσία που μετράτε με το μετρητικό FI-031 , η οποία είναι μια ποσότητα της ανακυκλωμένης μεθανόλης . Οι λόγοι που τροφοδοτείται αυτή η ποσότητα της μεθανόλης αναλύεται σε παρακάτω κεφάλαια της παρούσας διπλωματικής . Έτσι , έχοντας πάρει το βαρύ προϊόν TAME στο πυθμένα του N4903, η μεθανόλη με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες συμπεριλαμβανομένου και των ισοαμυλενίων οδηγούνται στη κορυφή αυτού του πύργου όπου η αέρια φάση από το τελευταίο δίσκο στη κορυφή του N-4903 που περιλαμβάνει τα προαναφερθείσα συστατικά οδηγείται στο πυθμένα του N-4904 , λίγο πριν την είσοδο στις καταλυτικές κλίνες . Η απαιτούμενη αναρροή για τον N-4903 έρχεται από τον πυθμένα του πύργου N-4904 όπου με τη βοήθεια μίας αντλίας τροφοδοτείται στην κορυφή του , και αν οι πύργοι θεωρηθούν ως ένας αυτό ουσιαστικά λειτουργεί ως εσωτερική αναρροή .

Η τροφοδοσία του πύργου N-4904 όπως αναφέρθηκε είναι τα αέρια κορυφής του N-4903 , ενώ όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ροής στην εικόνα 3.1. , υπάρχουν και εκεί άλλες δύο τροφοδοσίες ανακυκλωμένης μεθανόλης που συνδέονται με τα μετρητικά FI-033 , FI-034 . Η παραπάνω προσθήκη μεθανόλης στις καταλυτικές κλίνες πραγματοποιείται για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης της αντίδρασης σε TAME . Η μεθανόλη , τα αμετάτρεπτα ισοαμυλένια και οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες αποστάζονται στη κορυφή του πύργου N-4904 , ενώ το TAME επιστρέφει από τον πάτο του N-4904 στον N-4903 μέσω μιας αντλίας .

Ο πύργος N-4903 έχει 35 δίσκους με βαλβίδες και διάμετρο 3.1 m και σε αυτόν όπως αναφέρθηκε και παραπάνω γίνεται ο διαχωρισμός του TAME από τη μεθανόλη και τους υπολοίπους υδρογονάνθρακες , με το TAME να αποτελεί το πιο βαρύ συστατικό και άρα να παραλαμβάνεται από το πυθμένα του N-4903 . Όπως βλέπουμε στην εικόνα 3.1. , πέρα από τη τροφοδοσία της εξόδου του K-4901 , στην στήλη N-4903 υπάρχει άλλη μια τροφοδοσία που μετράτε με το μετρητικό FI-031 , η οποία είναι μια ποσότητα της ανακυκλωμένης μεθανόλης . Οι λόγοι που τροφοδοτείται αυτή η ποσότητα της μεθανόλης αναλύεται σε παρακάτω κεφάλαια της παρούσας διπλωματικής . Έτσι , έχοντας πάρει το βαρύ προϊόν TAME στο πυθμένα του N4903, η μεθανόλη με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες συμπεριλαμβανομένου και των ισοαμυλενίων οδηγούνται στη κορυφή αυτού του πύργου όπου η αέρια φάση από το τελευταίο δίσκο στη κορυφή του N-4903 που περιλαμβάνει τα προαναφερθείσα συστατικά οδηγείται στο πυθμένα του N-4904 , λίγο πριν την είσοδο στις καταλυτικές κλίνες . Η απαιτούμενη αναρροή για τον N-4903 έρχεται από τον πυθμένα του πύργου N-4904 όπου με τη βοήθεια μίας αντλίας τροφοδοτείται στην κορυφή του , και αν οι πύργοι θεωρηθούν ως ένας αυτό ουσιαστικά λειτουργεί ως εσωτερική αναρροή .

Η τροφοδοσία του πύργου N-4904 όπως αναφέρθηκε είναι τα αέρια κορυφής του N-4903 , ενώ όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ροής στην εικόνα 3.1. , υπάρχουν και εκεί άλλες δύο τροφοδοσίες ανακυκλωμένης μεθανόλης που συνδέονται με τα μετρητικά FI-033 , FI-034 . Η παραπάνω προσθήκη μεθανόλης στις καταλυτικές κλίνες πραγματοποιείται για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης της αντίδρασης σε TAME . Η μεθανόλη , τα αμετάτρεπτα ισοαμυλένια και οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες αποστάζονται στη κορυφή του πύργου N-4904 , ενώ το TAME επιστρέφει από τον πάτο του N-4904 στον N-4903 μέσω μιας αντλίας .

3.2. Μεθοδολογία Δημιουργίας Υπολογιστικού Μοντέλου

3.2.1. Αδιαβατικός Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας K-4901 λειτουργεί αδιαβατικά . Έχει σχεδιαστεί ως κυλινδρικό δοχείο ύψους 9300 mm και διαμέτρου 3200 mm, εκ των οποίων τα 8.8 m είναι γεμισμένα με καταλύτη . Ο καταλύτης αυτός είναι Amberlyst 35, μια ισχυρά όξινη ρητίνη ιοντοεναλλαγής , η οποία περιέχει σουλφονικές ομάδες , προσδεμένες σε πορώδες πλέγμα πολυαιθυλενίου . Ο όγκος που καταλαμβάνει ο καταλύτης στον αντιδραστήρα είναι 75 m³ και η ποσότητα που περιέχεται μέσα σε αυτόν σύμφωνα με το εγχειρίδιο των Ε.Λ.Π.Ε. είναι 57800 kg . Έτσι , σύμφωνα με τα δεδομένα μάζας-καταλαμβανόμενου όγκου του καταλύτη στον αντιδραστήρα υπολογίζεται η πυκνότητα της κλίνης :

$$\rho_{κλίνης} = \frac{m_{cat,κλ}}{V_{κλίνης}} = \frac{57800 \text{ kg}}{75 \text{ m}^3} = 817.1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

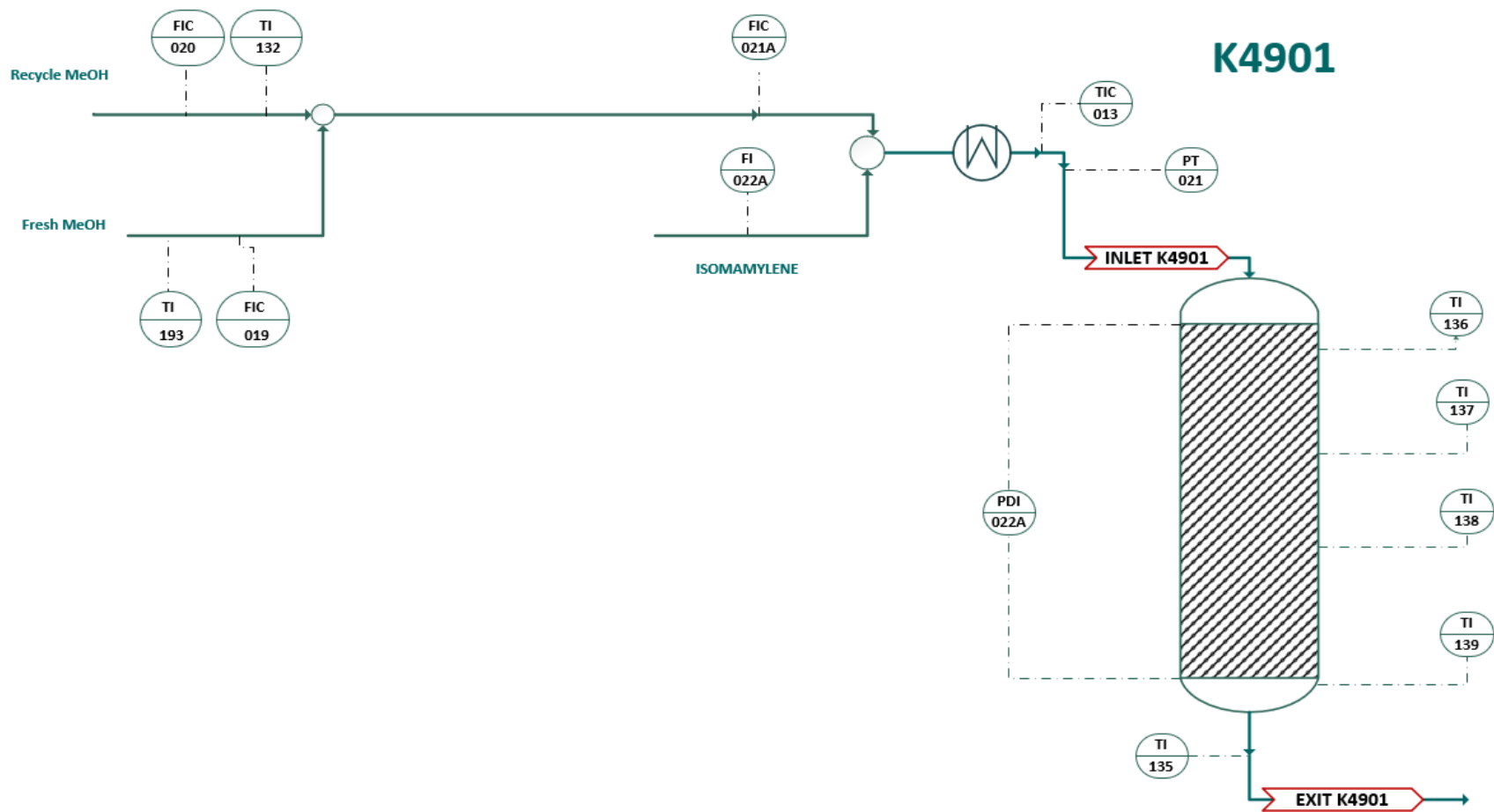
Θεωρώντας λοιπόν ένα τυπικό πορώδες για τη κλίνη $\epsilon_{κλίνης} = 0.3$ υπολογίζεται ο όγκος του καταλυτικού σωματιδίου και κατόπιν η πυκνότητα του :

$$V_{cat} = V_{κλίνης} \cdot (1 - \epsilon_{κλίνης}) \rightarrow V_{cat} = 49.5 \text{ m}^3$$

$$\rho_{cat} = \frac{m_{cat,κλ}}{V_{cat}} = 1167.3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Ο αντιδραστήρας προσομοιώνεται ως αδιαβατικός αντιδραστήρας εμβολικής ροής και αρχικά τροφοδοτούνται στο Aspen τα γεωμετρικά του χαρακτηριστικά που αφορούν το μήκος και τη διάμετρό του όπως αναφέρθηκαν παραπάνω. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως όλα τα μετρητικά ροής , θερμοκρασίας , πίεσης και πτώσης πίεσης που αφορούν το σχεδιασμό της προσομοίωσης του αντιδραστήρα απεικονίζονται στην Εικόνα 16. Στη συνέχεια , καθορίζεται η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα και η

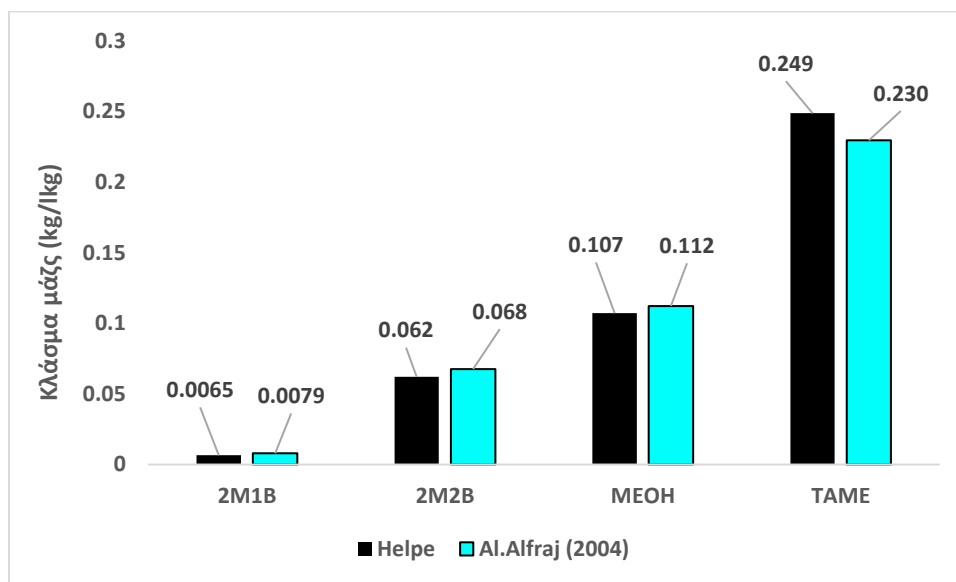
πτώση πίεσης κατά μήκος αυτού , τα οποία μεγέθη εξαρτώνται από τις τιμές των μετρητικών PT-49021 και PDI-49022A σύμφωνα με τη διυλιστηριακή ημέρα στην οποία προσομοιώνεται η διεργασία . Κατόπιν , καθορίζεται το είδος των φάσεων (Υγρό , Ατμός) που επιτρέπεται να υπάρχει στον αντιδραστήρα , και επιλέγεται να επιτρέπονται και οι δύο φάσεις (Ατμού και Υγρού) ώστε να ελεγχθεί αν στη δεδομένη πίεση και κατανομής σύστασης στο αντιδραστήρα παρουσιάζεται ύπαρξη ατμώδους φάσης .Επιπλέον, τροφοδοτούνται στο Aspen τα δεδομένα της ποσότητας του καταλύτη και της πυκνότητας του καταλυτικού σωματιδίου όπως υπολογίστηκαν παραπάνω . Τέλος , όσον αφορά στις κινητικές της αντίδρασης ακολουθήθηκε η μεθοδολογία που περιγράφεται στην παράγραφο 2.3.1.



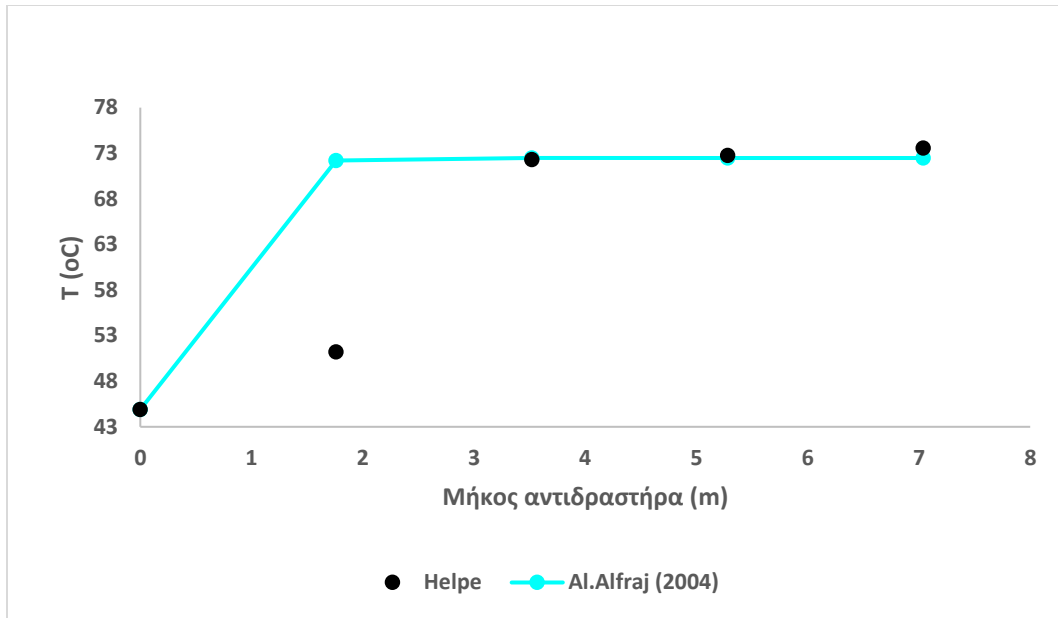
Σχήμα 16, Αδιαβατικός αντιδραστήρας K4901 , μαζί με τα μετρητικά που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση του

3.2.1.1. Προσαρμογή των Κινητικών στα Πειραματικά Δεδομένα

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο , το χρησιμοποιούμενο κινητικό μοντέλο που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στη προσομοίωση είναι το εκθετικό μοντέλο με αρχικά δεδομένα για τις κινητικές παραμέτρους από τον Al.Alfraj (2004) [21]. Το πρώτο βήμα λοιπόν είναι να εξεταστεί η πρόβλεψη του κινητικού μοντέλου με τις κινητικές παραμέτρους της βιβλιογραφίας σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του διωλιστηρίου , που αφορούν τη σύσταση εξόδου του αντιδραστήρα καθώς και την κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος αυτού. Συγκεκριμένα , η πρόβλεψη των κινητικών παραμέτρων του Al.Alfraj (2004) σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα ελέγχθηκε στο SOR της μονάδας , στις 19/11/2003 και παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όσον αφορά τη κατανομή της θερμοκρασίας και τη σύσταση εξόδου .



Διάγραμμα 21, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 19-11-2003 όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με τις αυθεντικές κινητικές του Al.Alfraj(2004) [21] »



Διάγραμμα 22 « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως στις 19-11-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με τις κινητικές του Al.Alfraj(2004) »

Όπως παρατηρούμε από το Διάγραμμα 21, η πρόβλεψη του εκθετικού κινητικού μοντέλου βασισμένο στις παραμέτρους του Al.Alfraj (2004) δίνει αρκετά ικανοποιητική πρόβλεψη σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του διυλιστηρίου ενώ από το θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα γίνεται αντιληπτό ότι οι αντιδράσεις έχουν φτάσει στην ισορροπία εφόσον από 5.28 m και μετά η θερμοκρασία μένει σταθερή. Έτσι, εφόσον η σύσταση στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι η σύσταση ισορροπίας επιλέχθηκε να γίνει προσαρμογή των κινητικών παραμέτρων ώστε το κινητικό μοντέλο να προβλέψει με μεγαλύτερη ακρίβεια τα βιομηχανικά δεδομένα. Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν να προσαρμοστούν είναι οι προεκθετικοί παράγοντες της πρόσω αντίδρασης του 2M1B και 2M2B προς παραγωγή TAME των οποίων η τροποποίηση σε σχέση με τα αρχικά βιβλιογραφικά δεδομένα φαίνεται παρακάτω ενώ οι υπόλοιπες τιμές των προεκθετικών παραγόντων έμειναν σταθερές :

$$A'_{f1} = \varepsilon_{f1} \cdot A_{f1} \text{ και } A'_{f2} = \varepsilon_{f2} \cdot A_{f2}$$

$$A'_{f3} = A_{f3}$$

$$A'_{b1} = A_{b1}$$

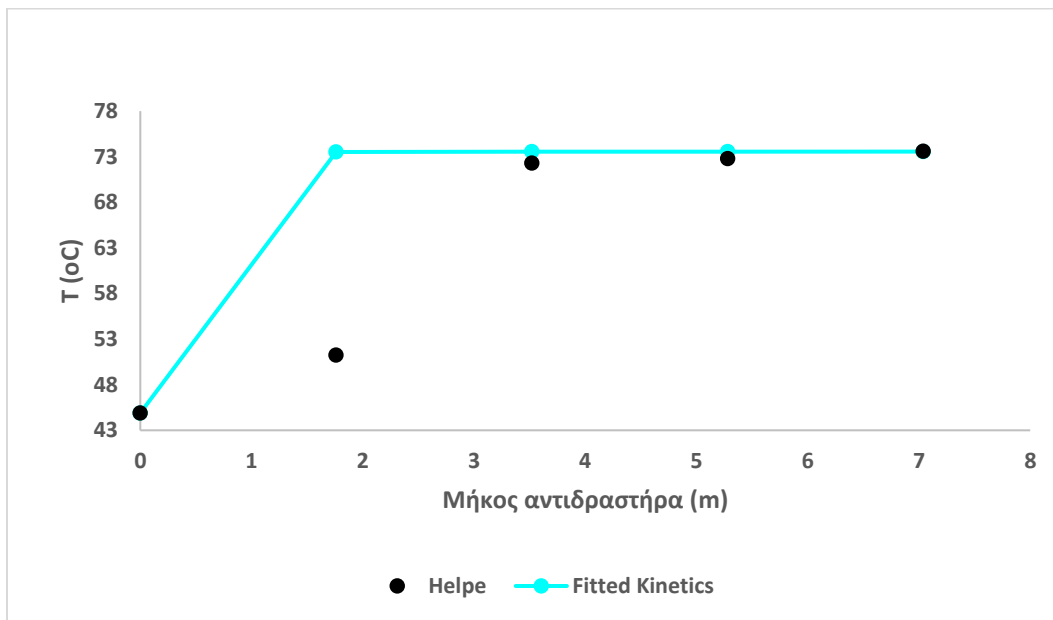
$$A'_{b2} = A_{b2}$$

$$A'_{b3} = A_{b3}$$

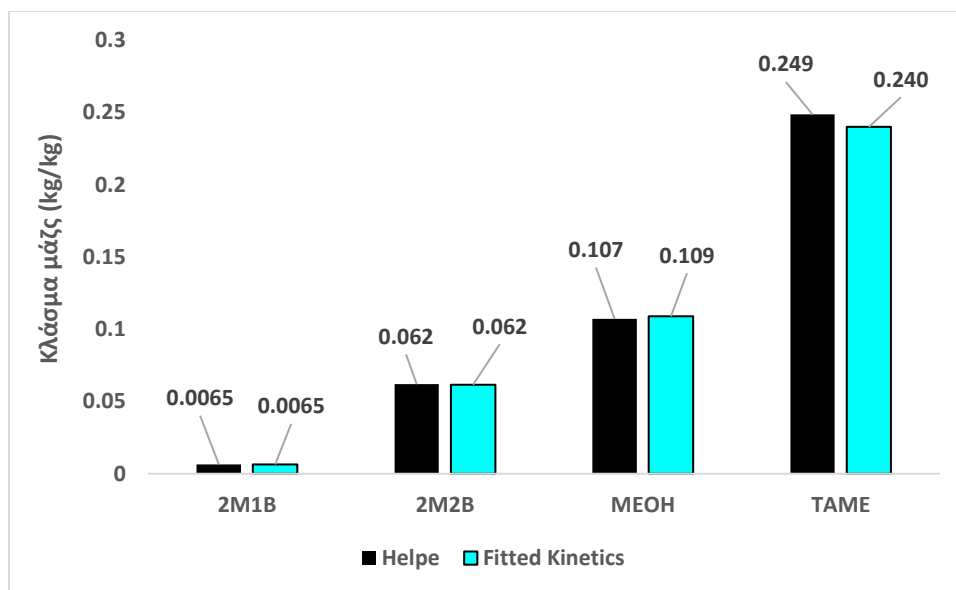
Οι τελικές τιμές των ε_{f1} , ε_{f2} οι οποίες προέκυψαν από προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα είναι :

$$\varepsilon_{f1} = 1.43 \quad \text{και} \quad \varepsilon_{f2} = 1.19$$

και τα αποτελέσματα όσον αφορά τη σύσταση εξόδου και τη κατανομή της θερμοκρασίας μετά τη προσαρμογή παρουσιάζονται στα διαγράμματα 2.3. και 2.4. :



Διάγραμμα 23 « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως της 19-11-2003 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με τις προσαρμοσμένες κινητικές Πίνακα 4 »



Διάγραμμα 24, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 19-11-2003 όπως μετριόνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με τις προσαρμοσμένες κινητικές του Πίνακα 4»

Από το Διάγραμμα 24 βλέπουμε πως η πρόβλεψη του κινητικού μοντέλου με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους σε σχέση με την σύσταση εξόδου των συστατικών είναι αρκετά ακριβής ενώ το ίδιο παρατηρείται όσον αφορά τη θερμοκρασία ισορροπίας. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές του κινητικού μοντέλου που σχετίζονται με την κινητική ισορροπία του συστήματος.

Πίνακας 4, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law ύστερα από προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα σύστασης εξόδου του αντιδραστήρα

Αντιδράσεις	A_{fi} (kmol / s kg)	E_{fi} (kJ/mol)	A_{b1} (kmol / s kg)	E_{b1} (kJ/mol)	DH_{rxn} (kJ/mol)	K_{ci}
Αντίδραση 1	1.95E+08	76.1037	2.3535E+11	110.541	-34.44	0.000564
Αντίδραση 2	1.65E+11	98.2302	1.5414E+14	124.994	-26.76	0.00089
Αντίδραση 3	2.72E+10	96.5226	4.92E+10	104.196	-7.67	0.552211

Ωστόσο , όπως παρατηρούμε από το Διάγραμμα 23 ένα εμφανές σημείο στο οποίο αποτυγχάνει το κινητικό μοντέλο να προβλέψει σωστά σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των Ε.Λ.Π.Ε. , είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μήκος 1.52 m . Παρατηρούμε πως η πειραματική θερμοκρασία είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με αυτή που προβλέπει το κινητικό μοντέλο και όχι πολύ μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία της προθέρμανσης στην είσοδο του αντιδραστήρα . Κατά συνέπεια , γίνεται η υπόθεση εργασίας ότι ο καταλύτης που περιέχεται στο κομμάτι της καταλυτικής κλίνης μέχρι τα 1.76 m ή και παραπάνω είναι απενεργοποιημένος λόγω της πιθανής παρουσίας δηλητηρίων που προέρχονται από τη προβληματική λειτουργία του πύργου έκπλυσης που βρίσκεται πριν από τον αντιδραστήρα . Διατυπώνεται πως η απενεργοποίηση του καταλύτη δεν μπορεί να είναι λόγω γήρανσης διότι η λειτουργία της συνολικής μονάδας άρα και του αντιδραστήρα K-4901 ξεκίνησε τον Οκτώβρη του 2003 ενώ τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν παραπάνω είναι στις 19/11/2003 , δηλαδή ενάμιση μήνα μετά .

Ο τρόπος με τον οποίο εισάγεται μαθηματικά η απενεργοποίηση του καταλύτη στο κινητικό μοντέλο για ετερογενείς αντιδράσεις είναι μέσω της μείωσης της τιμής του προεκθετικού παράγοντα. Αυτό συμβαίνει διότι όπως γνωρίζουμε από τις αρχές της κατάλυσης ακόμα και ένα ενεργό κέντρο να έχει μείνει διαθέσιμο στο καταλύτη την ίδια ενθαλπία αντίδρασης θα δώσει , άρα και οι ενέργειες ενεργοποίησης θα παραμείνουν ως έχουν. Ακόμα , εφόσον οι υπό μελέτη αντιδράσεις είναι αμφίδρομες , είναι σημαντικό να τηρείται η βασική αρχή της κατάλυσης η οποία προβλέπει ότι ο καταλύτης δεν επηρεάζει την ισορροπία της αντίδρασης και ότι απλώς επιταχύνει τον τρόπο με τον οποίο η τελευταία φτάνει στην ισορροπία . Κατά συνέπεια , για τηρείται αυτή η θερμοδυναμική αρχή , είναι απαραίτητο ο λόγος των προεκθετικών παραγόντων να μείνει σταθερός και ίσος με την αρχική τιμή του . Συγκεκριμένα, οι λόγοι των προεκθετικών παραγόντων που αφορούν το σύστημα των τριών κύριων αντιδράσεων ισορροπίας , θα είναι αυτοί που προκύπτουν από τις τιμές των προεκθετικών παραγόντων μετά την προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα , που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Μαθηματικά αυτό εκφράζεται ως ακολούθως :

$$A''_{f1} = \eta_1 \cdot A'_{f1}$$

$$A''_{b1} = \eta_1 \cdot A'_{b1}$$

$$A''_{f2} = \eta_2 \cdot A'_{f2}$$

$$A''_{b2} = \eta_2 \cdot A'_{b2}$$

$$A''_{f3} = \eta_3 \cdot A'_{f3}$$

$$A''_{b3} = \eta_3 \cdot A'_{b3}$$

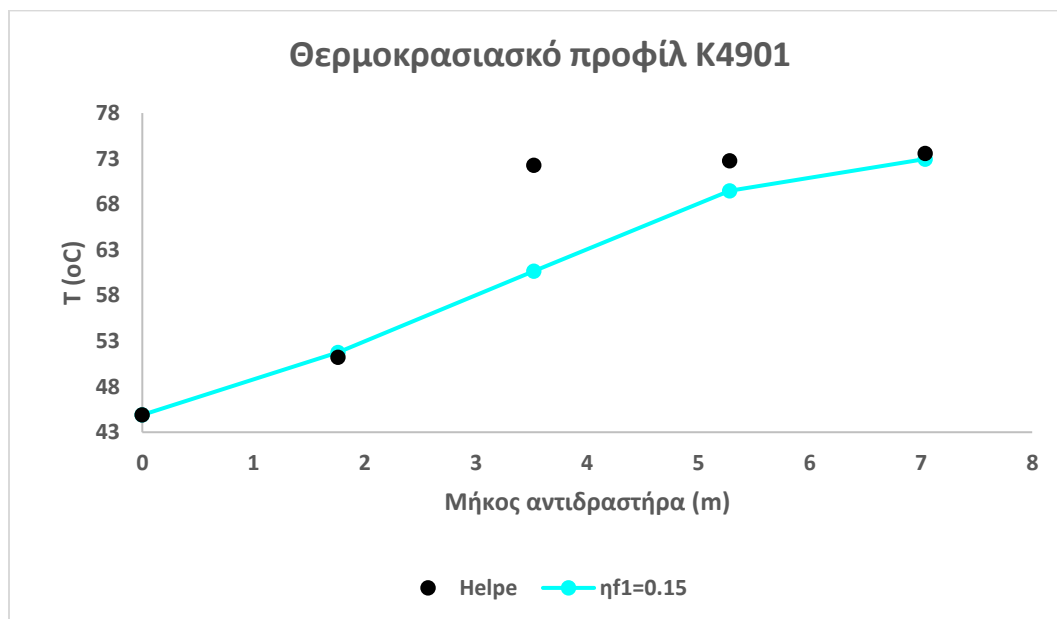
Ο τρόπος με τον οποίο επιλέγεται κατάλληλο η_1, η_2, η_3 είναι μέσω της προσπάθειας η προσομοίωση να προβλέψει τη θερμοκρασία στα 1.52 m και ταυτόχρονα η σύσταση εξόδου να παραμείνει η ίδια . Τα αποτελέσματα για τα η_i καθώς και η σχέση που τα συνδέει όπως προέκυψαν με δοκιμή και σφάλμα είναι:

$$\eta_2 = \eta_3 = \eta_1 + 0.05 \quad (18)$$

$$\eta_{1,Pseudo} = 0.15$$

$$\eta_{2,Pseudo} = \eta_{3,Pseudo} = 0.2$$

και τα αποτελέσματα όσον αφορά τη θερμοκρασιακή κατανομή φαίνονται στο Διάγραμμα 25.

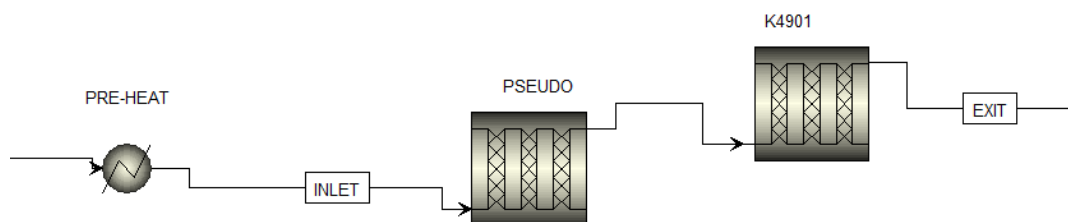


Διάγραμμα 25 « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 19-11-2003 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με τις προσαρμοσμένες κινητικές του Πίνακα 8 έχοντας λάβει υπόψη την απενεργοποίηση του καταλύτη 80% σε σχέση με την αρχική του ενεργότητα »

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 25 πλέον με τη δεδομένη απενεργοποίηση του καταλύτη που έχει επιλεγεί είναι εφικτή η σωστή πρόβλεψη της θερμοκρασίας στα 1.52 m . Ωστόσο , μια άλλη πολύ σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από το διάγραμμα αυτό είναι ότι αν η απενεργοποίηση αυτή εφαρμοσθεί σε όλη τη ποσότητα του καταλύτη που περιέχεται στον αντιδραστήρα τότε η πρόβλεψη του κινητικού μοντέλου αποκλίνει σημαντικά από τα πειραματικά δεδομένα . Για το λόγο αυτό κρίνεται ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη δεν είναι ομοιόμορφη και ότι μόνο το κομμάτι μέχρι τα 1.76 m ή και λίγο παραπάνω έχει απενεργοποιηθεί , καθώς στα 3.52 m η θερμοκρασία του θερμοστοιχείου είναι πολύ κοντά

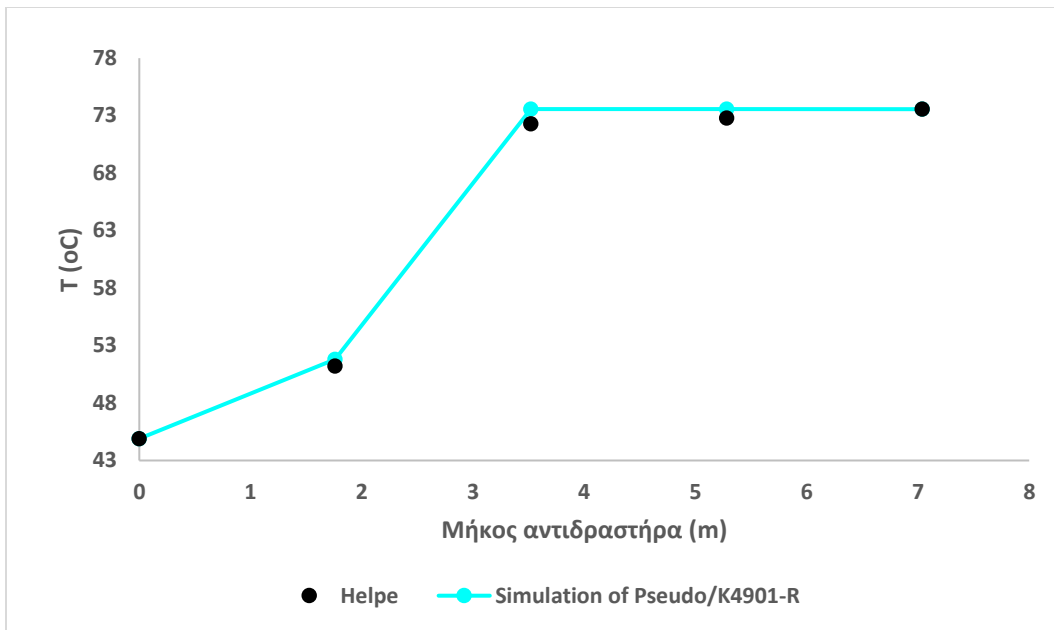
στην θερμοκρασία ισορροπίας όπως βλέπουμε και από τα επόμενα μετρητικά . Ωστόσο , λόγω του γεγονότος ότι δεν υπάρχει ενδιάμεσο θερμοστοιχείο μεταξύ των 1.76 m και των 3.52 m , θεωρείται ότι το απενεργοποιημένο κομμάτι του καταλύτη φτάνει στα 1.76 m .

Στη συνέχεια , επιλέχθηκε το απενεργοποιημένο κομμάτι του καταλύτη στον αντιδραστήρα να προσομοιωθεί ως ένας ξεχωριστός αντιδραστήρας εμβολικής ροής που λειτουργεί επίσης αδιαβατικά , και ο όγκος του και η ποσότητα του καταλύτη που περιέχει να είναι όσο αυτή του αντιδραστήρα K-4901 μέχρι τα 1.76 m . Είναι σαφές ότι ο καταλύτης που περιέχεται σε αυτόν τον αντιδραστήρα θα έχει την απενεργοποίηση που βρέθηκε με την προηγούμενη μεθοδολογία , για να προσομοιωθεί σωστά η θερμοκρασία στα 1.76 m . Όπως , φαίνεται και στο Σχήμα 17 , στο υπολογιστικό εργαλείο ASPEN , ο αντιδραστήρας που αντιπροσωπεύει τον απενεργοποιημένο καταλύτη λόγω δηλητηρίασης , ονομάζεται PSEUDO , οπότε στη συνέχεια χρησιμοποιείται αυτή η ονομασία για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης του .

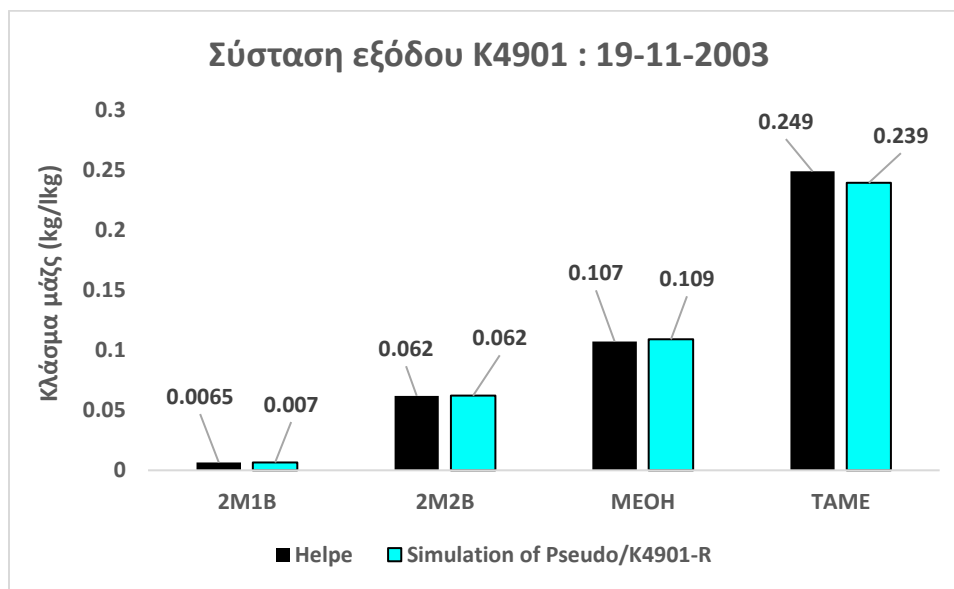


Σχήμα 17, Σχηματική απεικόνιση της συνδεσμολογίας του αντιδραστήρα PSEUDO με τον K4901 όπως μοντελοποιήθηκε στο Aspen Plus V8.8

Τα τελικά αποτελέσματα για τη προσομοίωση του αντιδραστήρα σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του διυλιστηρίου , σύμφωνα με τη παραπάνω διάταξη φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.

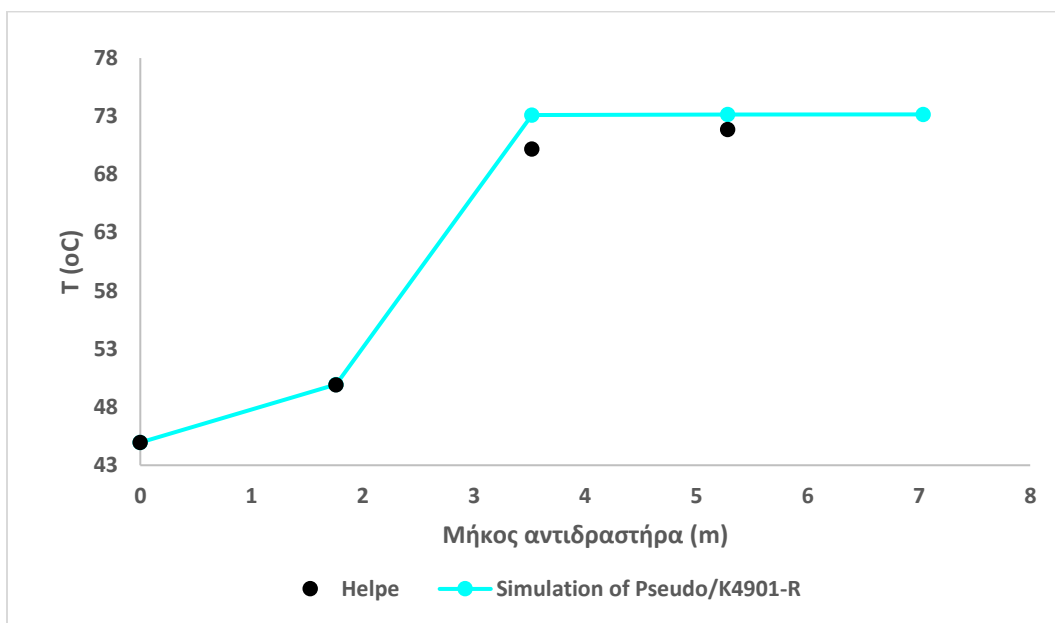


Διάγραμμα 26 « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 19-11-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »

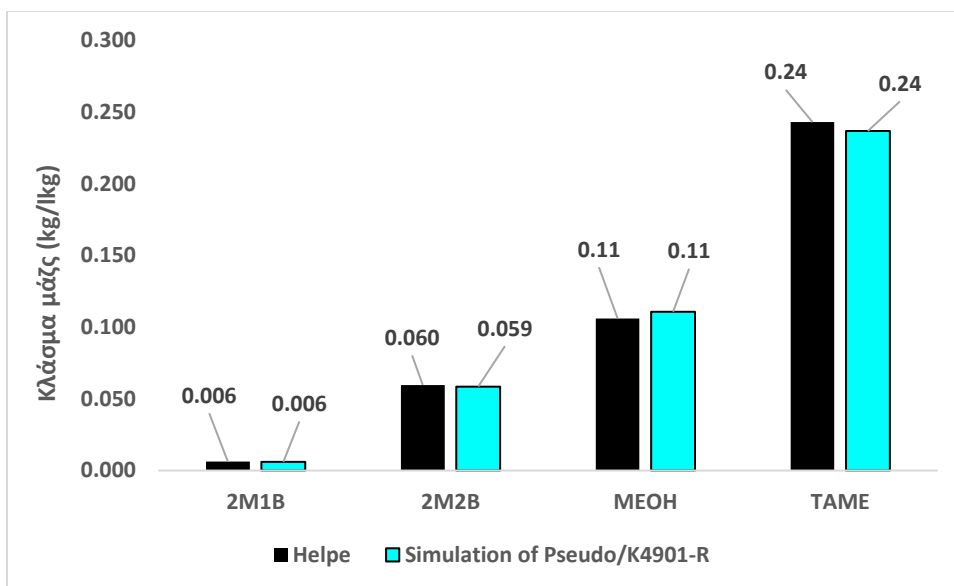


Διάγραμμα 27 « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 19-11-2003 όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »

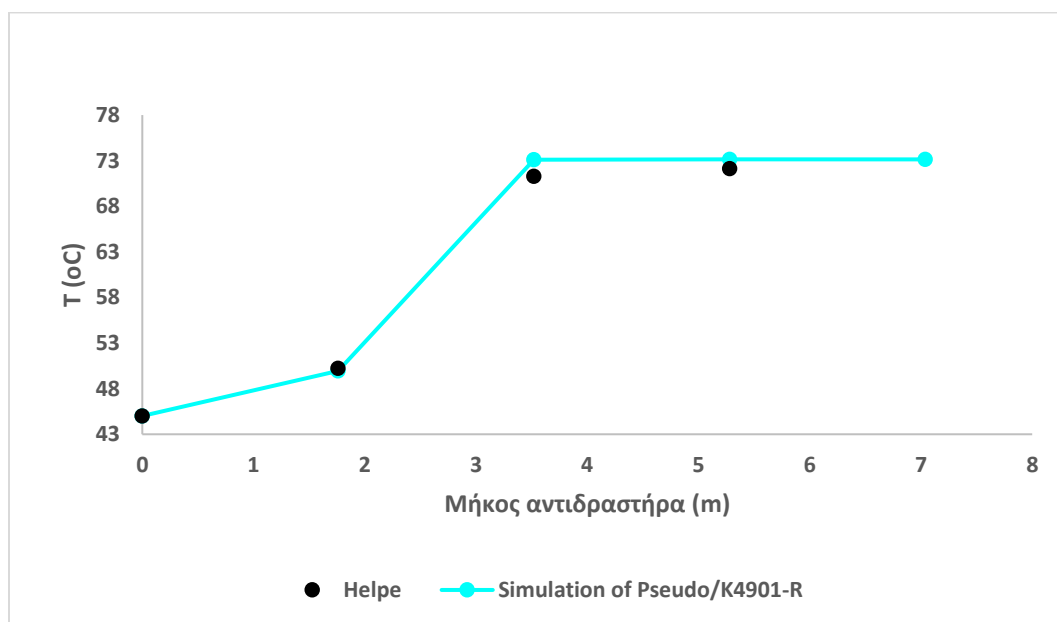
Έχοντας προσδιορίσει με την παραπάνω μεθοδολογία της κινητικής της αντίδρασης τόσο για το τμήμα του K4901 με τον ενεργό καταλύτη όσο και για τον PSEUDO αντιδραστήρα με τον απενεργοποιημένο καταλύτη, στη συνέχεια εξετάζεται η δυνατότητα προσομοίωσης των υπόλοιπων πειραματικών δεδομένων του SOR της μονάδας για τις ημερομηνίες : 26-11-2003, 3-12-2003, 10-12-2003 και 17-12-2003. Τα αποτελέσματα για κάθε ημερομηνία από τις προαναφερθείσες όσον αφορά την κατανομή της θερμοκρασίας όσο και της σύστασης, φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



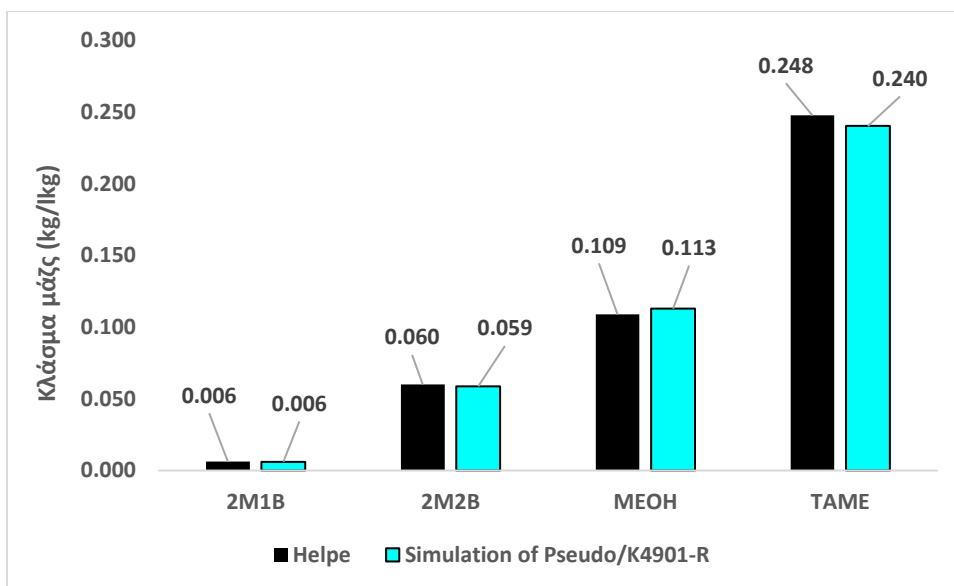
Διάγραμμα 28, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 26-11-2003 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »



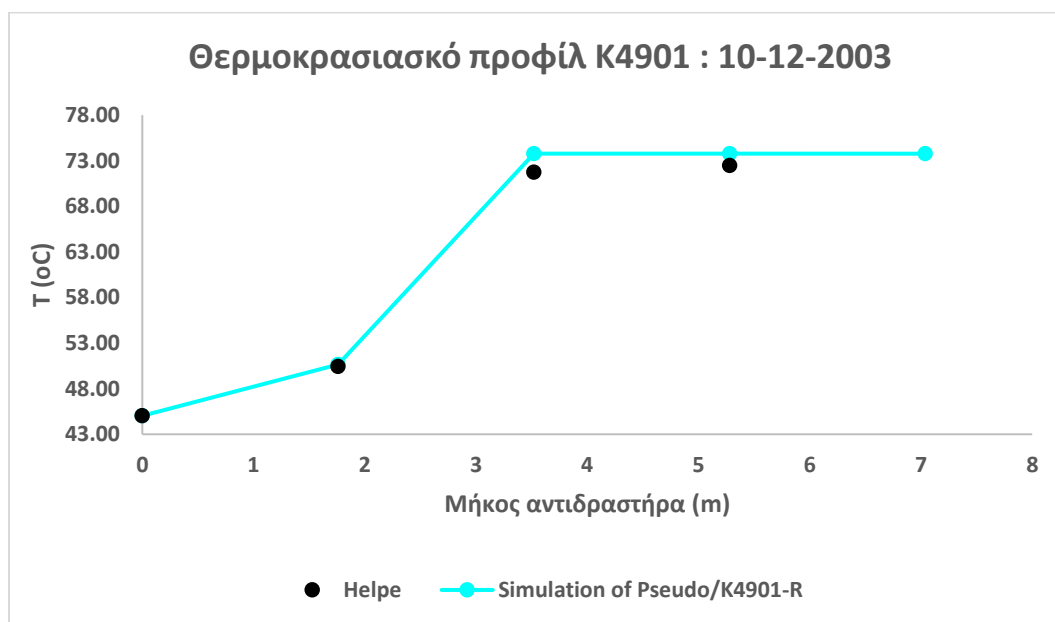
Διάγραμμα 29, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 26-11-2003 όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »



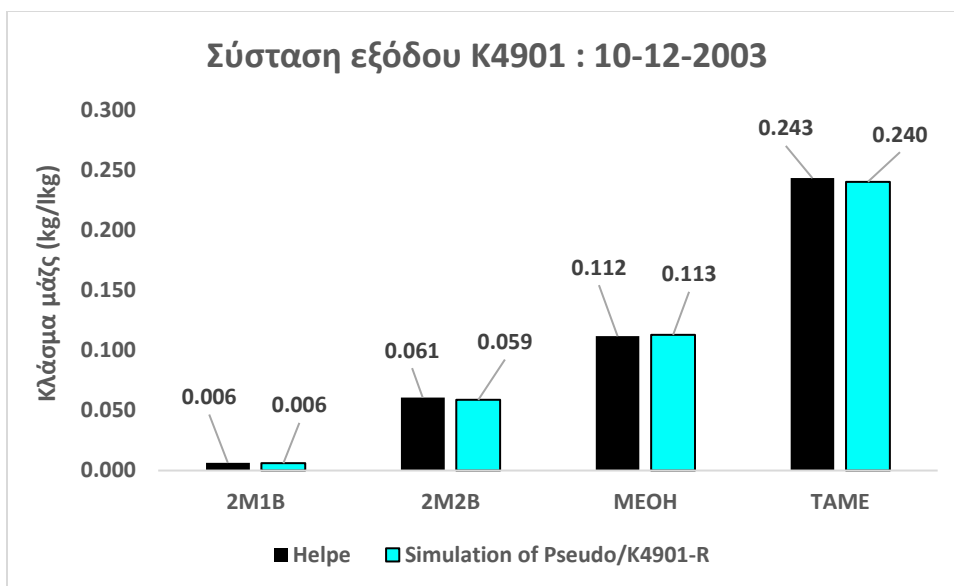
Διάγραμμα 30, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 3-12-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »



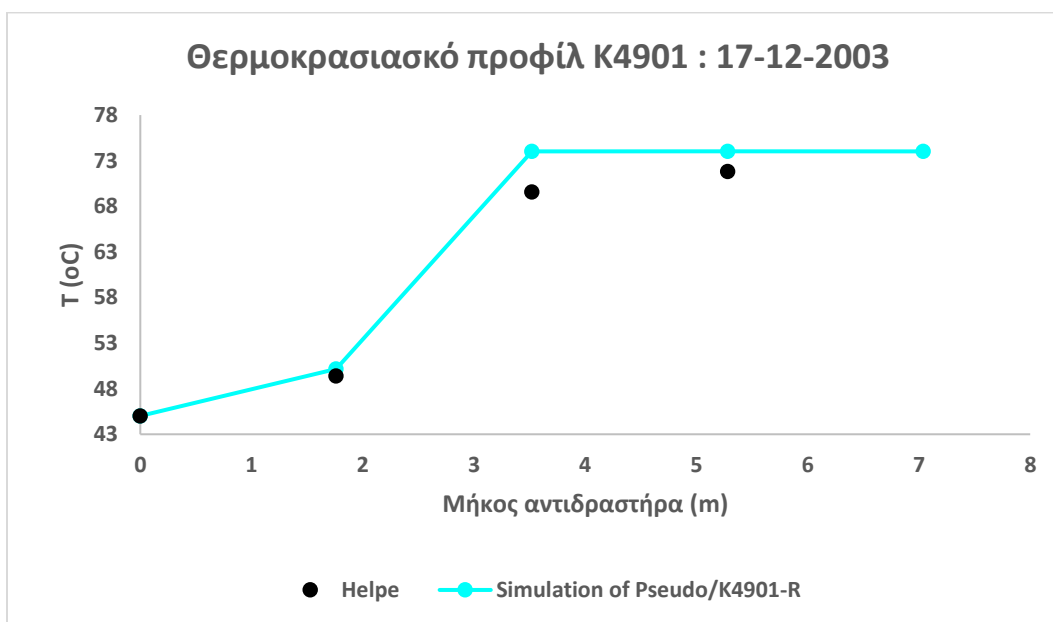
Διάγραμμα 31, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 3-12-2003 όπως μετρούνται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »



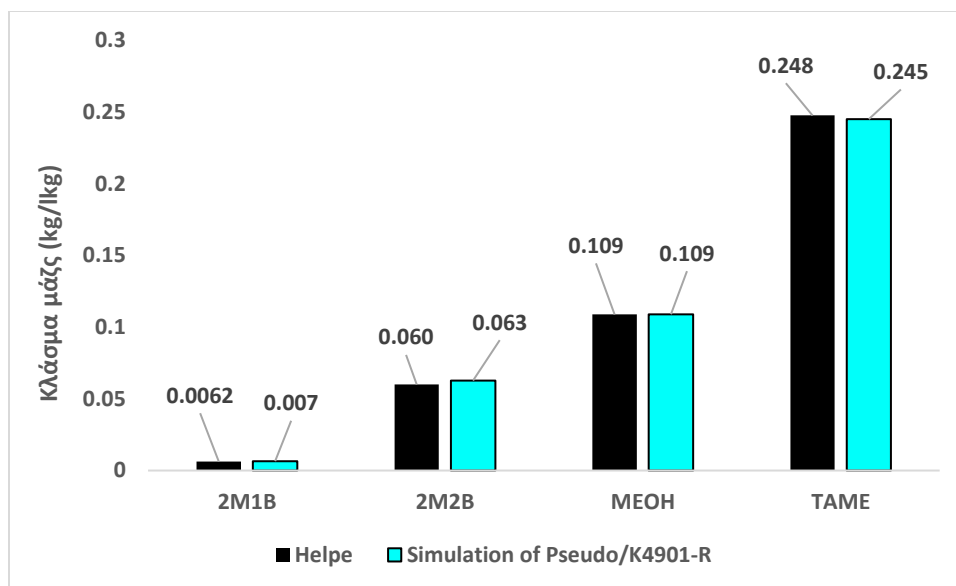
Διάγραμμα 32, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 10-12-2003 όπως μετρούνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »



Διάγραμμα 33, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 10-12-2003 όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »



Διάγραμμα 34, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 17-12-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »



Διάγραμμα 35, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 17-12-2003 όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 20% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 100% »

Στη συνέχεια, η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για το MOR της μονάδας, στην οποία λειτουργική περίοδο διατέθηκαν 3 μετρήσεις 11/11/2009, 18/11/2009 και 25/11/2009. Από αυτές κρίθηκε ότι αυτή στις 11/11/2009 ήταν ακατάλληλη για προσομοίωση λόγω προβληματικών τιμών στις συστάσεις του χημείου. Προχωρώντας στις 18/11/2009, στις μετρήσεις του χημείου της εξόδου του K4901, παρατηρήθηκε πως η σύσταση της μεθανόλης ήταν ασυνήθιστα πολύ μικρή σε σχέση με τη σύσταση των ισοαμυλενίων, αν ληφθεί υπόψη η συγκριτική εποπτεία των αντίστοιχων συστάσεων στο SOR. Έτσι, στα πειραματικά δεδομένα του διυλιστηρίου έγινε ο εξής υπολογισμός:

Λαμβάνοντας υπόψη τη πειραματική σύσταση εισόδου και εξόδου του K4901, υπολογίστηκαν οι γραμμομοριακές καταναλώσεις των ισοαμυλενίων και της μεθανόλης καθώς και η παραγωγή του TAME. Ο στόχος του υπολογισμού αυτού είναι να ελεγχθεί αν η παραγόμενη ποσότητα του TAME είναι αρκετά κοντά με αυτή της μεθανόλης καθώς η στοιχειομετρία των αντιδράσεων υποδεικνύει μια αναλογία 1-1 στην κατανάλωση της μεθανόλης και τη παραγωγή του TAME. Ενδεικτικά υπολογίστηκαν και η κατανάλωση των ισοαμυλενίων, αναμένοντας και η τελευταία κατανάλωση να είναι κοντά με της μεθανόλης λαμβάνοντας βέβαια μια μικρή απόκλιση λόγω του ισομερισμού. Επίσης, για συγκριτικούς σκοπούς παρατίθενται ο αντίστοιχος υπολογισμός για μια ημέρα του S.O.R. της μονάδας, στις 19-11-2003.

Πίνακας 5 , Γραμμομοριακές καταναλώσεις και παραγωγή των ισοαμυλενίων και του TAME αντίστοιχα στον K4901 , στις 18-11-2009

18-11-2009	
Καταναλώση-Παραγωγή συστατικών στον K4901	(kmol/hr)
Κατανάλωση Μεθανόλης	136.5
Κατανάλωση Ισοαμυλενίων	73.735
Παραγωγή TAME	80.85

Πίνακας 6 , Γραμμομοριακές καταναλώσεις και παραγωγή των ισοαμυλενίων και του TAME αντίστοιχα στον K4901 , στις 18-11-2009

19-11-2003	
Καταναλώση-Παραγωγή συστατικών στον K4901	(kmol/hr)
Κατανάλωση Μεθανόλης	69.4
Κατανάλωση Ισοαμυλενίων	66.1
Παραγωγή TAME	69.6

Ξεκινώντας τη διατύπωση των παρατηρήσεων από τον Πίνακα 6 παρατηρούμε στις 19-11-2003 , η μοριακή κατανάλωση της μεθανόλης και η αντίστοιχη παραγωγή του TAME παρουσιάζουν πολύ μικρό σχετικό σφάλμα της τάξεως του 0.4% , ενώ η κατανάλωση των ισοαμυλενίων έχει μια σχετική απόκλιση από αυτή της μεθανόλης , η οποία δικαιολογείται πλήρως από την ύπαρξη της αντίδρασης του ισομερισμού . Σε αντίθεση με το S.O.R. , στο M.O.R. , στις 18-11-2009 η παραγωγή του TAME αποκλίνει σημαντικά από την αντίστοιχη κατανάλωση της μεθανόλης και ομοιοτρόπως η κατανάλωση των ισοαμυλενίων είναι πολύ κοντά με το παραγόμενο TAME και αποκλίνει σημαντικά από αυτή της μεθανόλης . Αυτό μας οδηγεί στη διατύπωση δύο υποθέσεων . Η μία αφορά την πιθανή πραγματοποίηση παράπλευρων αντιδράσεων και η άλλη αφορά τη λαθεμένη μέτρηση της σύστασης της μεθανόλης από τη πλευρά του χημείου . Όσον αφορά στην πρώτη υπόθεση εργασίας , δηλαδή την πραγματοποίηση παράπλευρων αντιδράσεων , η παράπλευρη αντίδραση που αφορά την μεθανόλη είναι αυτή της αφυδάτωσης της μεθανόλης προς παραγωγή διμέθυλο-αιθέρα (DME) και νερό . Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως λόγω του γεγονότος ότι η αντίδραση της αφυδάτωσης της μεθανόλης είναι και αυτή έντονα εξώθερμη με ενθαλπία αντίδρασης -23 kJ/mol , δηλαδή πολύ κοντά με αυτή της παραγωγής TAME από το 2M2B , αν πραγματοποιούνταν η αντίδραση αυτή σε τέτοια έκταση που να επιτρέψει αυτή την τεράστια κατανάλωση

μεθανόλης τότε θα παρατηρούνταν μια ασυνήθιστη αύξηση της θερμοκρασίας σε σχέση με τη συνηθισμένη κατανομή θερμοκρασίας του αντιδραστήρα . Ωστόσο , όπως παρουσιάζεται παρακάτω σε Διαγράμματα δεν συμβαίνει κάτι τέτοιο . Επιπλέον , λόγω του ότι το διυλιστήριο διαθέτει έναν ηλεκτρονικό μετρητή για τη σύσταση του ρεύματος των C₅-Raffinates , οι οποίοι χρωματογράφοι μετράνε και τη σύσταση του DME παρατηρείται ότι το παραγόμενο DME είναι πολύ λίγο και μάλιστα η ποσότητα του είναι μικρότερη από αυτή στο S.O.R. .Ενδεικτικά , παρατίθενται ο παρακάτω πίνακας για τη σύσταση του DME στο ρεύμα των C₅-Raffinates που είναι το ρεύμα των C5 που παραλαμβάνεται από τη διεργασία της εκχύλισης με το νερό για τις δύο προαναφερθείσες ημερομηνίες ,18-11-2009 και 19-11-2003 .

Πίνακας 7 , % κατά βάρος σύσταση της περιεκτικότητας του ρεύματος C5-Raffinates σε DME στις 19-11-2003 και 18-11-2009

Ημερομηνίες	% (kg/kg) DME in C ₅ -Raffinates
18-11-2009	0.3%
19-11-2003	0.8%

Τέλος , βασιζόμενοι σε όλα τα παραπάνω σχόλια καθώς και στο γεγονός ότι το χημείο δεν μετράει τη σύσταση του DME στην έξοδο του K4901 , οδηγούμαστε στην επιβεβαίωση της δεύτερης υπόθεσης εργασίας ότι το χημείο δεν μετράει σωστά την μεθανόλη για αυτή τη λειτουργική περίοδο. Έτσι , στους παρακάτω υπολογισμούς που αφορούν τον K4901 , δεν λαμβάνεται υπόψη η σύσταση της μεθανόλης στην έξοδο του .

Στη συνέχεια , για το M.O.R. ακολουθήθηκε η ίδια μεθοδολογία όπως στο S.O.R. και έτσι με βάση τη σύσταση εξόδου του K4901 και τη κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος αυτού έγινε προσαρμογή των κινητικών στα βιομηχανικά δεδομένα και βεβαίωση της ικανότητας πρόβλεψης τους στις υπόλοιπες διυλιστηρικές μέρες. Δεδομένου ότι το M.O.R. της μονάδας είναι 6 χρόνια μετά μελετάται εκ νέου η απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω γήρανσης και πιθανών δηλητηρίων .

Διατηρώντας την διάταξη των αντιδραστήρων όπως παρουσιάστηκε στο S.O.R. , με δοκιμή και σφάλμα βρέθηκαν τόσο ο κατάλληλος συντελεστής απενεργοποίησης για τον PSEUDO αντιδραστήρα όσο και για τον K4901 . Οι συντελεστές αυτοί η_i , επιλέχθηκαν με κριτήριο η προσομοίωση να προσομοιώσει όσο το δυνατόν ακριβέστερα το θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα αλλά και τη σύσταση εξόδου , ενώ παρακάτω παρουσιάζονται τόσο οι τιμές των συντελεστών όσο και τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής θερμοκρασίας και σύστασης εξόδου του αντιδραστήρα . Σημειώνεται , πως η σχέση μεταξύ των συντελεστών απενεργοποίησης που αποτυπώνεται μέσω της σχέσης (18) ισχύει και στη μελέτη απενεργοποίησης του καταλύτη στον PSEUDO/K4901 και στο M.O.R. : Έτσι , έχουμε :

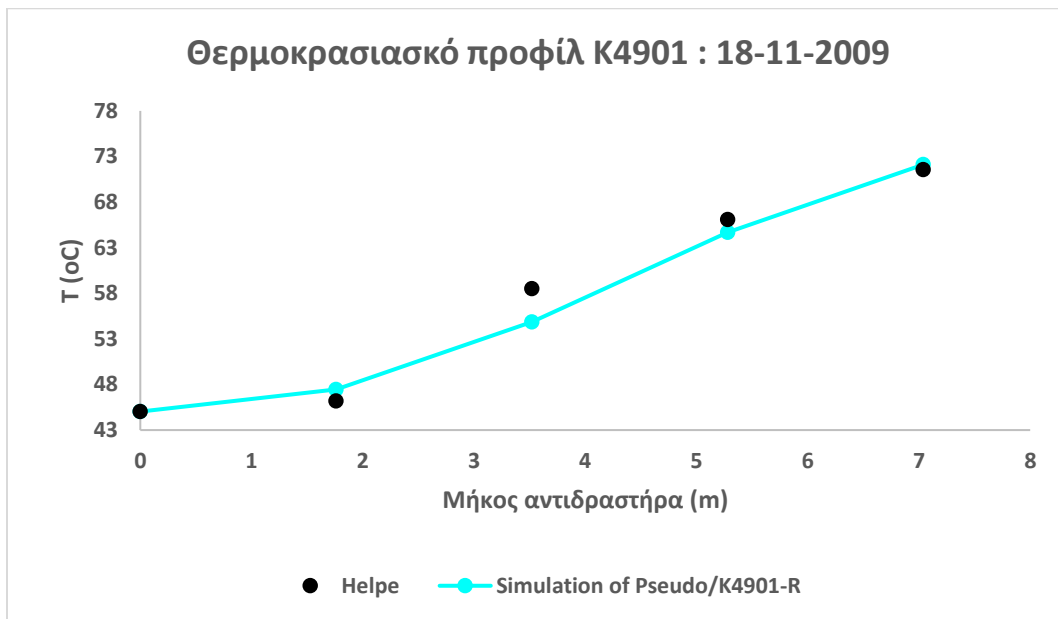
$$\eta_{2,j,k} = \eta_{3,j,k} = \eta_{1,j,k} + 0.05 , \quad j: PSEUDO, K4901 \quad k: SOR, MOR, EOR$$

$$\eta_{1,Pseudo,MOR} = 0.07$$

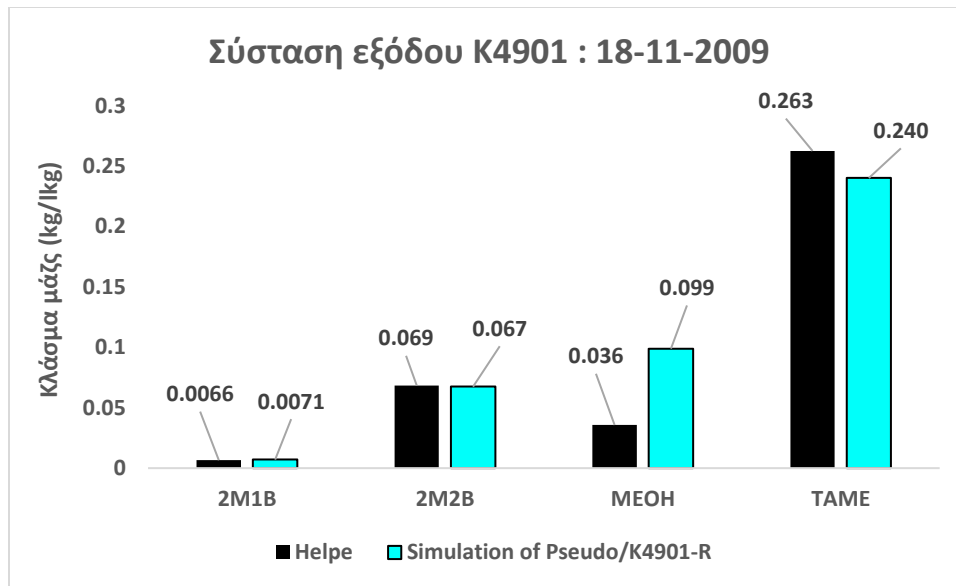
$$\eta_{2,Pseudo,MOR} = \eta_{3,Pseudo,MOR} = 0.12$$

$$\eta_{1,K4901,MOR} = 0.2$$

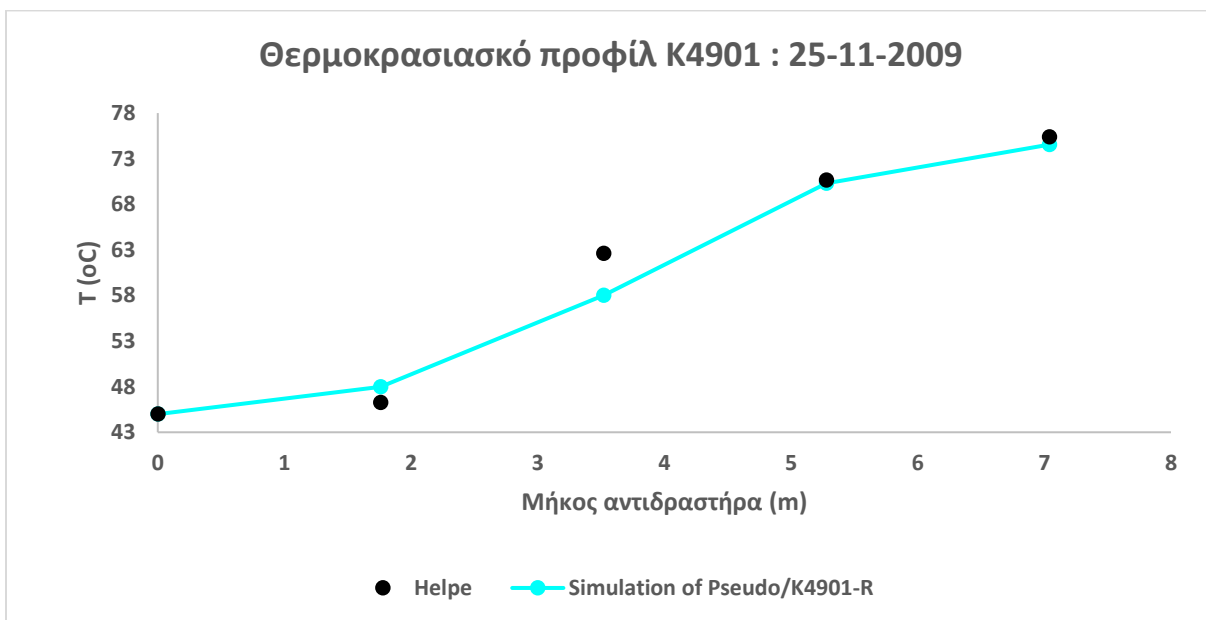
$$\eta_{2,K4901,MOR} = \eta_{3,K4901,MOR} = 0.25$$



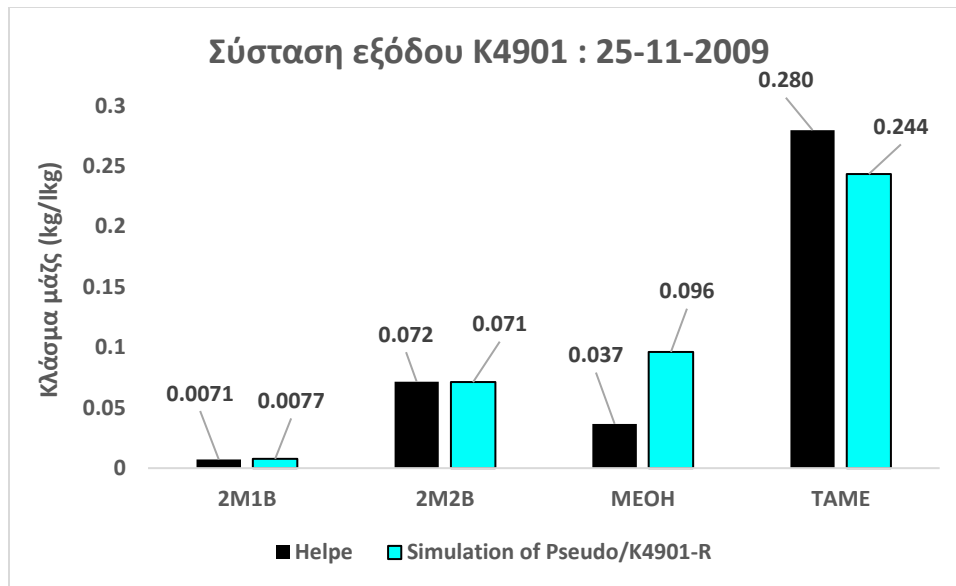
Διάγραμμα 36, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 18-11-2009 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 7% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 20% »



Διάγραμμα 37, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 18-11-2009 όπως μετρούνται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 7% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 20%»



Διάγραμμα 38, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 25-11-2009 όπως μετρούνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 7% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 20% »



Διάγραμμα 39, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 25-11-2009 όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης από τον Pseudo και K4901-R με τον καταλύτη του πρώτου να έχει το 7% της αρχικής του ενεργότητας ενώ ο δεύτερος το 20%»

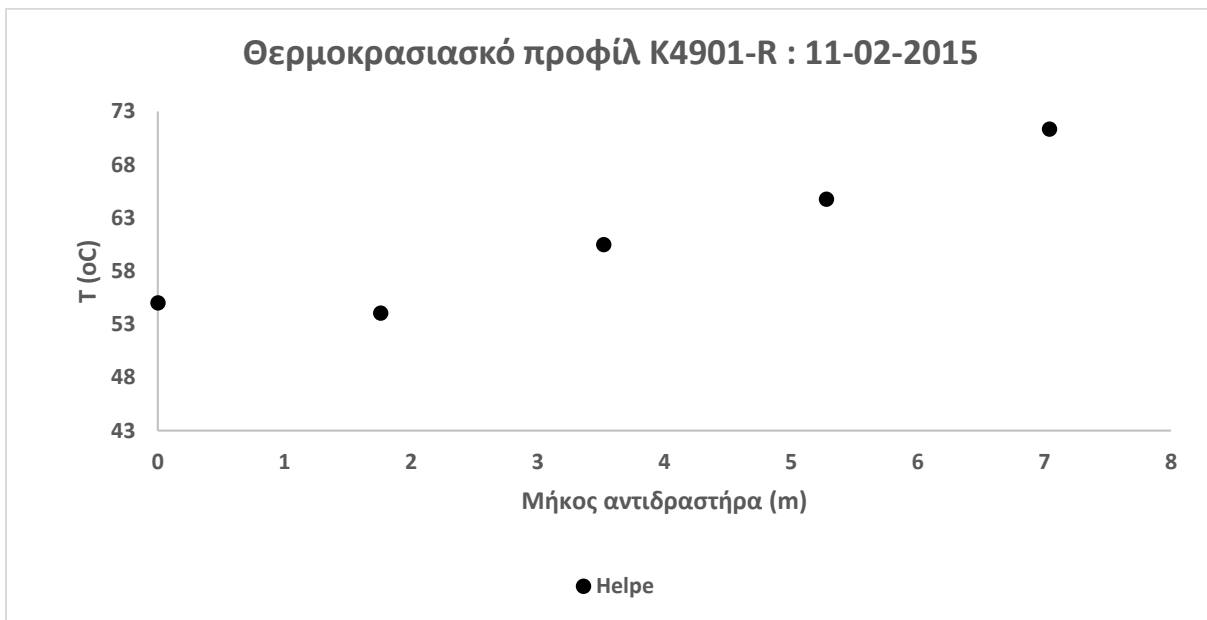
Από τα παραπάνω διαγράμματα της κατανομής της θερμοκρασίας και της σύστασης εξόδου του αντιδραστήρα για τις ημερομηνίες 18-11-2009 και 25-11-2009 παρατηρούμε πως η απενεργοποίηση που επιλέχθηκε για τον καταλύτη που αφορά τόσο την έκφραση της γήρανσης του όσο και της δηλητηρίασης που υφίστανται από την κακή λειτουργία του πύργου έκπλυσης, περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα του διυλιστηρίου.

Στη συνέχεια, η ίδια ανάλυση πραγματοποιείται και για το E.O.R. της μονάδας το 2015, όπου όπως παρουσιάζεται παρακάτω δεν υπάρχουν προβλήματα με τη σύσταση της μεθανόλης στην έξοδο του αντιδραστήρα, και το κινητικό μοντέλο μπορεί με σχετική ακρίβεια να περιγράψει τις συστάσεις εξόδου όλων των συστατικών. Ωστόσο, στο E.O.R. γίνεται η εξής παρατήρηση όσον αφορά στο θερμοκρασιακό προφίλ. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.20, η θερμοκρασία στα 1.76 m είναι λίγο πιο χαμηλή σε σχέση με τη θερμοκρασία εισόδου, το οποίο για έναν αντιδραστήρα στον οποίο πραγματοποιούνται έντονα εξώθερμες αντιδράσεις σημαίνει πως αυτό το κομμάτι του καταλυτικής κλίνης έχει απενεργοποιηθεί τελείως, και η μείωση της θερμοκρασίας αντιπροσωπεύει τις θερμικές απώλειες του αντιδραστήρα. Συνεπώς, σε επίπεδο προσομοίωσης ο αντιδραστήρας PSEUDO αφαιρείται λόγω μηδενικής δραστηριότητας του καταλύτη και παραμένει ο υπόλοιπος αντιδραστήρας K4901-R, του οποίου η θερμοκρασία εισόδου είναι αυτή που δείχνει το μετρητικό στα 1.76 m και οι κινητικές του για κάθε διυλιστηριακή μέρα

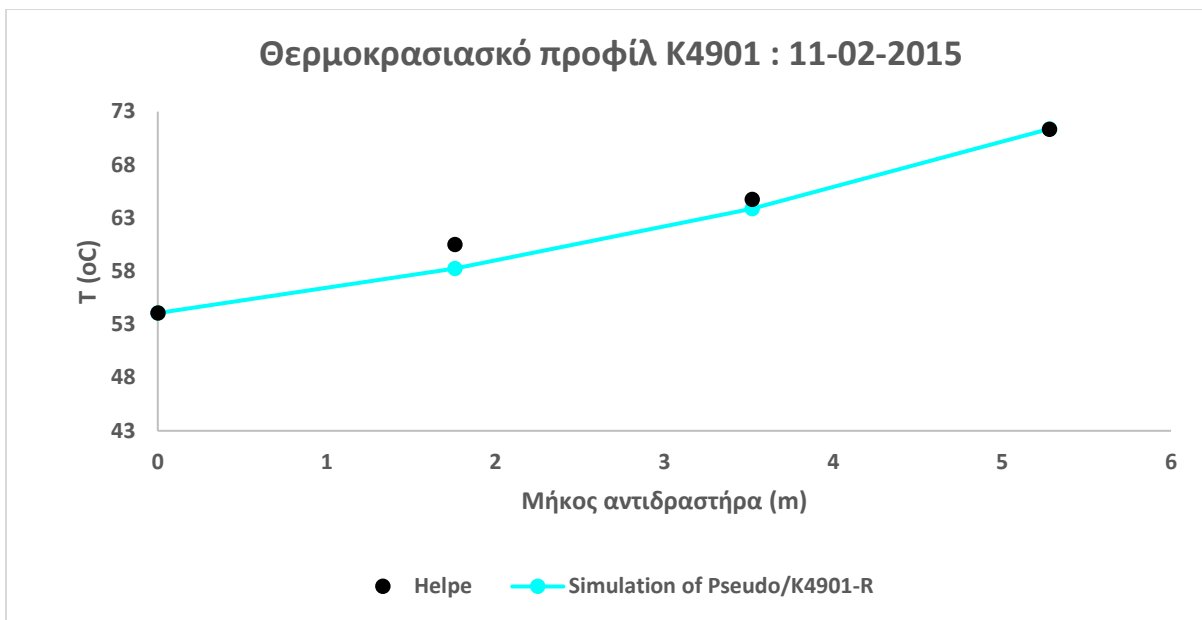
προσδιορίζονται με δοκιμή και σφάλμα όπως στο Μ.Ο.Ρ. Οι κινητικές για τον Κ4901-Ρ που αφορούν την απενεργοποίηση του καταλύτη καθώς και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα , όσον αφορά στη θερμοκρασιακή κατανομή της καταλυτικής κλίνης και τη σύστασης εξόδου παρουσιάζονται παρακάτω :

$$\eta_{1,K4901-R,EOR} = 0.04$$

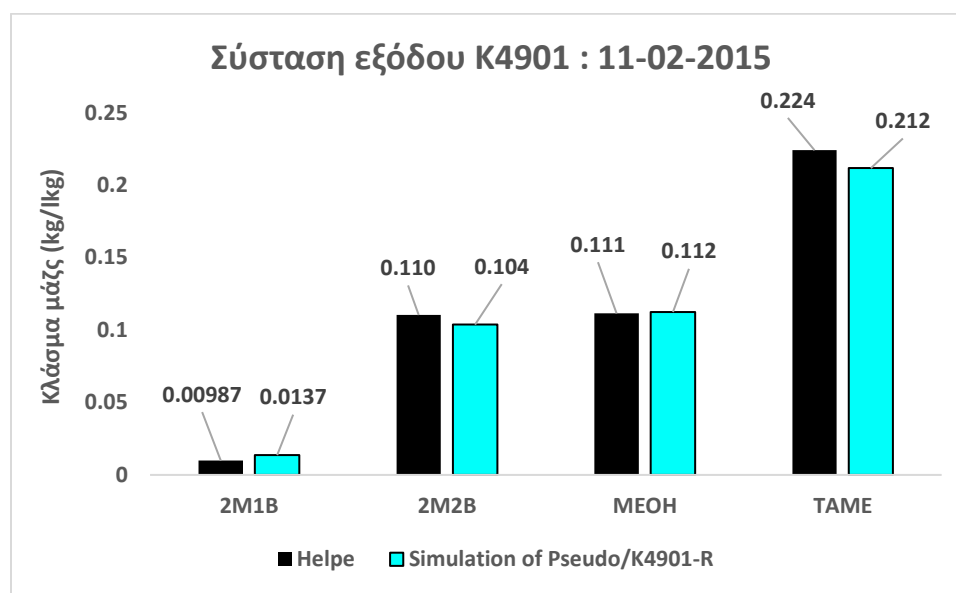
$$\eta_{2,K4901-R,EOR} = \eta_{3,K4901-R,EOR} = 0.09$$



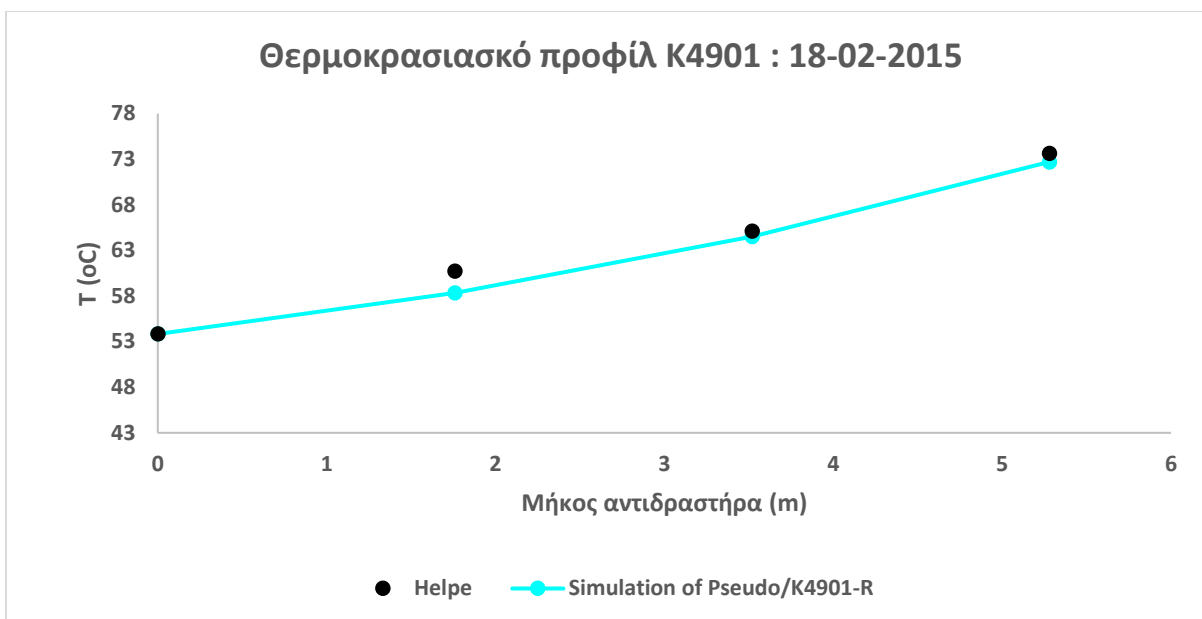
Διάγραμμα 40, «Θερμοκρασιακό προφίλ του αδιαβατικού αντιδραστήρα Κ4901 στις 11-02-2015 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε.»



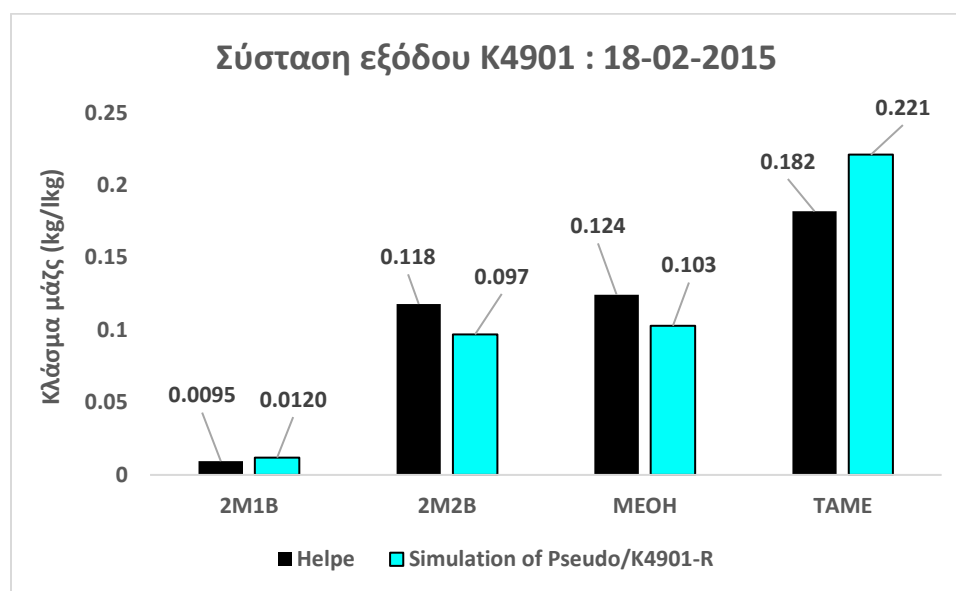
Διάγραμμα 41, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 11-02-2015 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας »



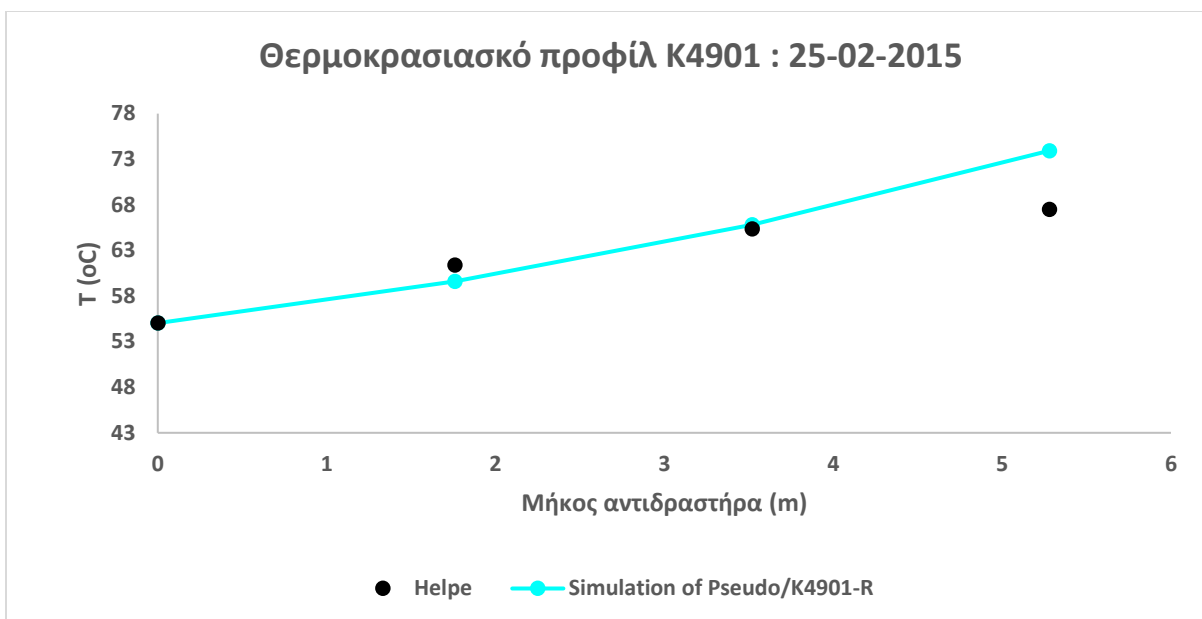
Διάγραμμα 42, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 11-02-2015 όπως μετριόνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας »



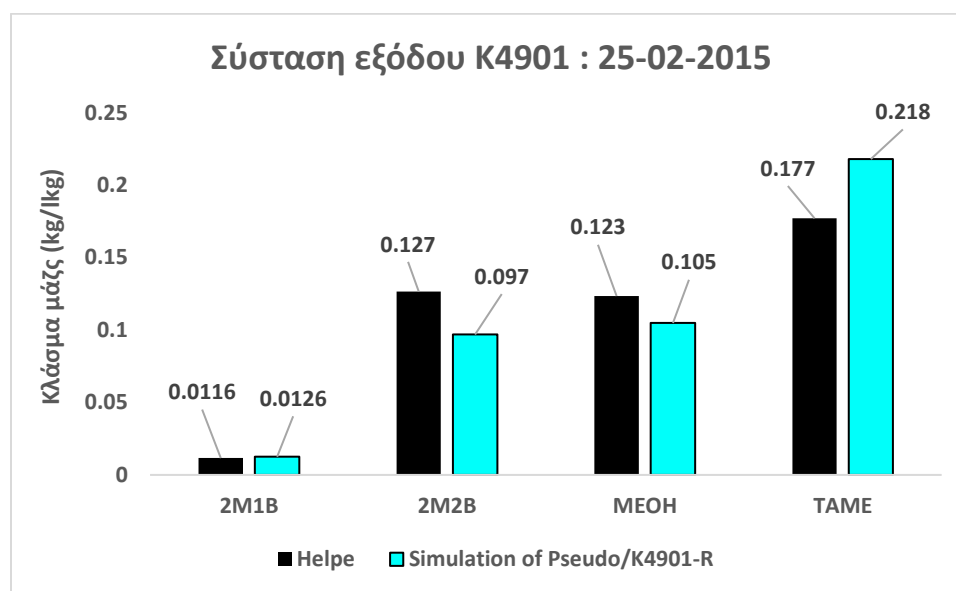
Διάγραμμα 43, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 18-02-2015 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας »



Διάγραμμα 44, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 18-02-2015 όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. . σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας»



Διάγραμμα 45, « Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 στις 25-02-2015 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας »

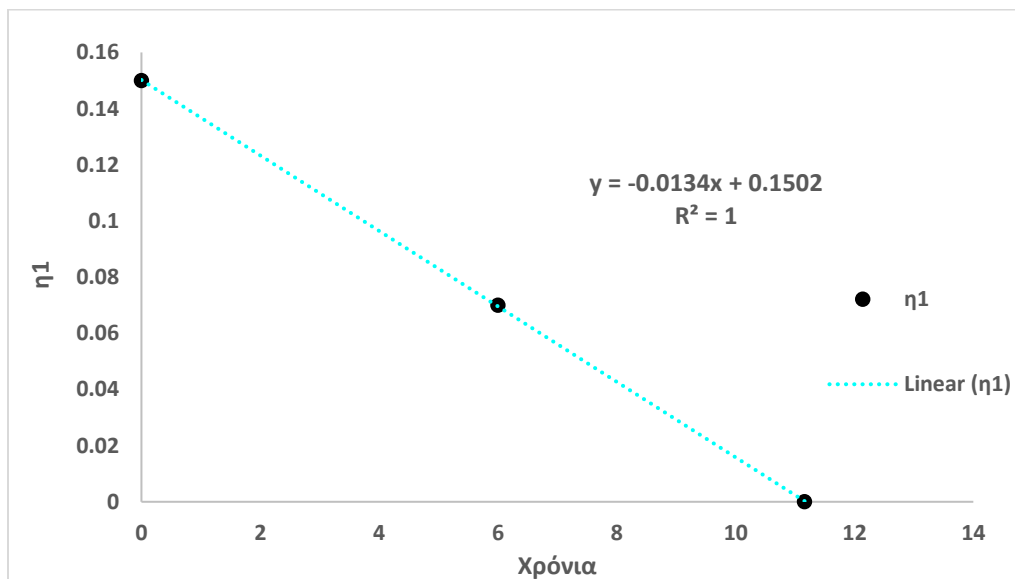


Διάγραμμα 46, « Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα K4901 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME στις 25-02-2015 όπως μετριόνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης από τον K4901-R με τον καταλύτη να έχει το 4% της αρχικής του ενεργότητας»

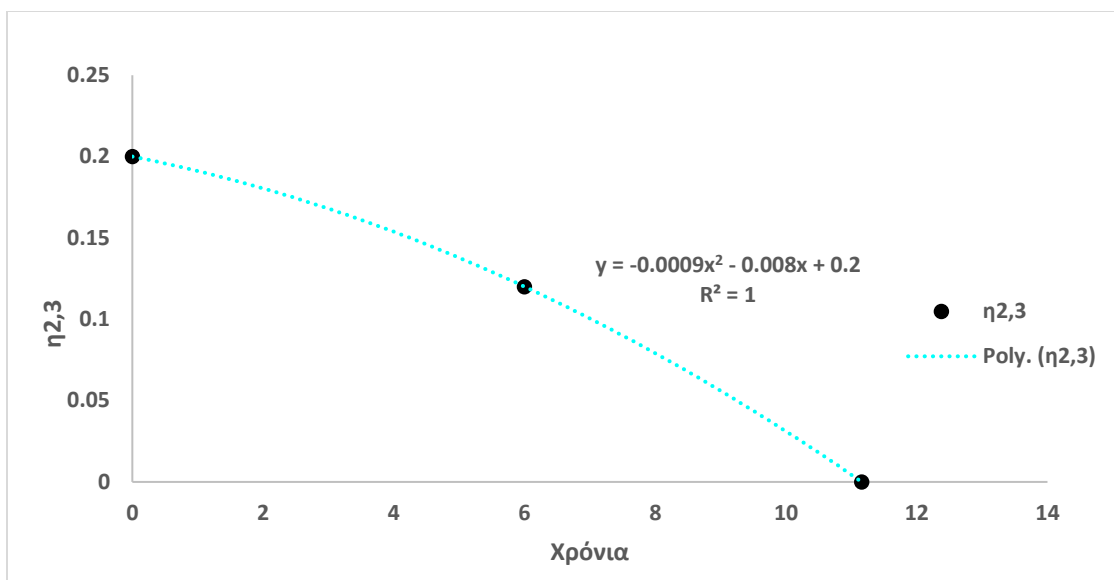
Βασιζόμενοι στα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε πως στις ημερομηνίες 11-02-2015 και 18-02-2015, τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται αρκετά ικανοποιητικά με τη δεδομένη δραστηρότητα που επιλέχθηκε για τον καταλύτη τόσο όσον αφορά τη σύσταση εξόδου όσο και τη κατανομή της

θερμοκρασίας. Ωστόσο, στις 25-02-2015 ξεκινώντας από το Διάγραμμα 40, παρατηρούμε πως σε σχέση με τις προηγούμενες ημερομηνίες του E.O.R., η θερμοκρασία στα 5.28 m μειώθηκε αρκετά, αλλά το ίδιο συμβαίνει και με τη θερμοκρασία που προβλέπει η προσομοίωση για τη δεδομένη δραστικότητα του καταλύτη. Χαμηλότερη πειραματική θερμοκρασία, σημαίνει και χαμηλότερη μετατροπή, άρα λιγότερη ποσότητα TAME στην έξοδο, το οποίο επιβεβαιώνεται και από το Διάγραμμα 41. όπου το διυλιστήριο μετράει πολύ λιγότερο TAME σε σχέση με αυτό που προβλέπει η προσομοίωση. Δεδομένου ότι το μοτίβο της θερμοκρασίας, το επαληθεύει και η μετατροπή οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι δεν είναι λάθος το μετρητικό στα 5.28 m, αλλά μάλλον πέρασε μεγαλύτερη ποσότητα δηλητηρίων ενδεχομένως από τη κακή λειτουργία του πύργου έκπλυσης, διότι τα αποτελέσματα αυτά είναι μία εβδομάδα μετά την 18/2/2015. Έτσι, αν η απενεργοποίηση του καταλύτη οφείλονταν σε γήρανση δεν θα περιμέναμε τόσο απότομη μείωση της δραστικότητάς του από τη μια εβδομάδα στην άλλη.

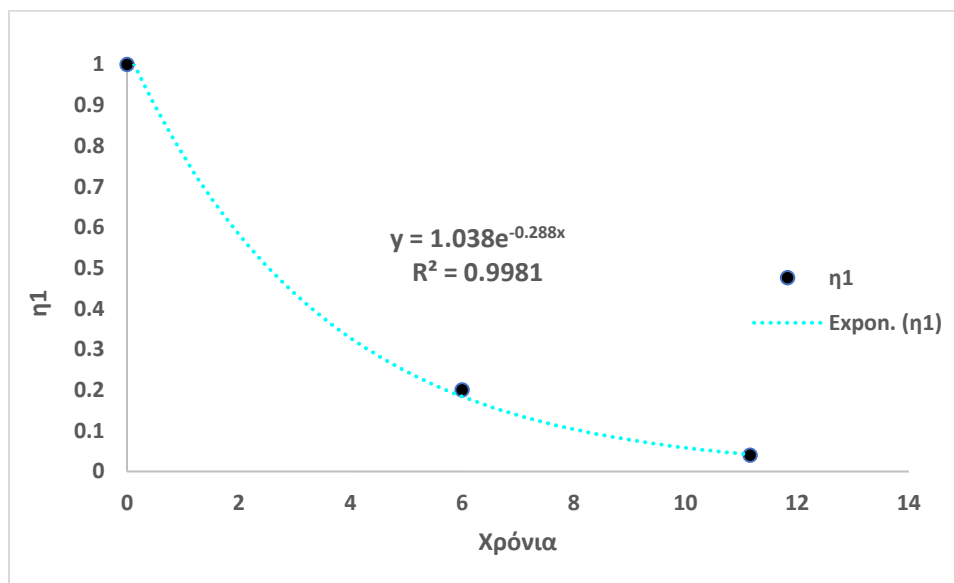
Τελικώς, έχοντας μελετήσει την απενεργοποίηση του καταλύτη για τις τρεις αντιδράσεις και για τις διάφορες λειτουργικές περιόδους, γίνεται παρακάτω μια προσπάθεια να βρεθεί αν η απενεργοποίηση του καταλύτη τόσο στον PSEUDO όσο και στον K4901-R ακολουθεί κάποια κατανομή. Τα αποτελέσματα αυτής της προσπάθειας παρουσιάζονται στα επόμενα Διαγράμματα.



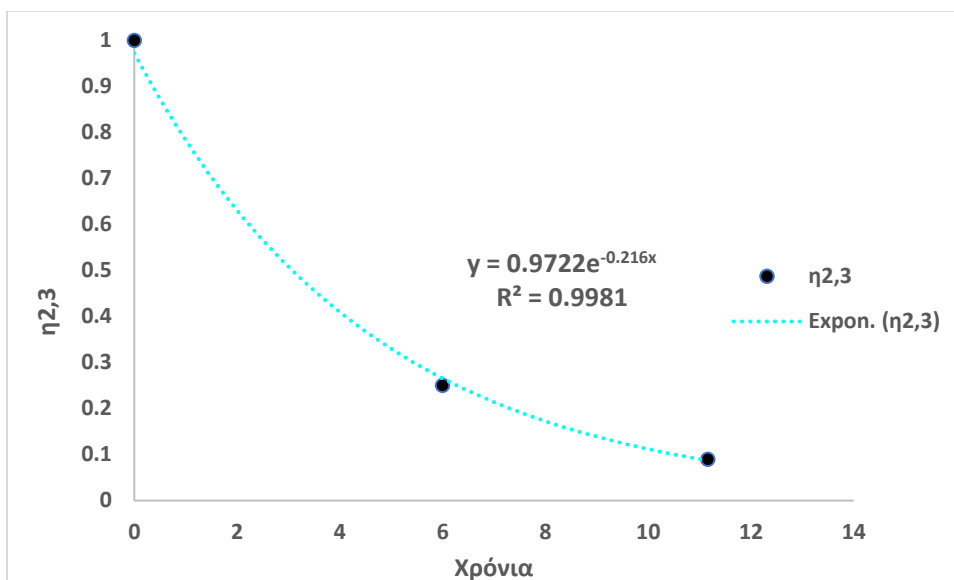
Διάγραμμα 47, «Καμπύλη απενεργοποίησης του καταλύτη στον PSEUDO αντιδραστήρα που αφορά την αντίδραση παραγωγής TAME από το 2MIB η οποία αναπαρίσταται με τη βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει αυτή την απενεργοποίηση »



Διάγραμμα 48, «Καμπύλη απενεργοποίησης του καταλύτη στον PSEUDO αντιδραστήρα που αφορά την αντίδραση παραγωγής TAME από το 2M2B και τον ισομερισμό η οποία αναπαρίσταται με τη βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει αυτή την απενεργοποίηση »



Διάγραμμα 49, «Καμπύλη απενεργοποίησης του καταλύτη στον K4901-R αντιδραστήρα που αφορά την αντίδραση παραγωγής TAME από το 2M1B η οποία αναπαρίσταται με τη βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει αυτή την απενεργοποίηση »



Διάγραμμα 50, «Καμπύλη απενεργοποίησης του καταλύτη στον K4901-R αντιδραστήρα που αφορά την αντίδραση παραγωγής TAME από το 2M2B και τον ισομερισμό η οποία αναπαρίσταται με τη βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει αυτή την απενεργοποίηση »

Στους επόμενους Πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για τις κινητικές που προσομοιώνουν τόσο το S.O.R , M.O.R και E.O.R. , και για τον PSEUDO και για τον K4901-R ξεχωριστά .

Πίνακας 8, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law στην αρχική περίοδο λειτουργίας της μονάδας (S.O.R.) για τον αντιδραστήρα PSEUDO

PSEUDO αντιδραστήρας – S.O.R.						
Reactions	A_{fi} (kmol / s kg)	E_{fi} (kJ/mol)	A_{bi} (kmol / s kg)	E_{bi} (kJ/mol)	DH_{rxn} (kJ/mol)	K_{oi}
Reaction 1	2.93E+07	76.1037	3.53E+10	110.541	-34.44	0.00056
Reaction 2	3.30E+10	98.2302	3.08E+13	124.994	-26.76	0.00089
Reaction 3	5.44E+09	96.5226	9.84E+09	104.196	-7.67	0.55

Πίνακας 9, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law στην μέση περίοδο λειτουργίας της μονάδας (M.O.R.) για τον αντιδραστήρα PSEUDO

PSEUDO αντιδραστήρας – M.O.R.						
Reactions	$A_{fi}(\text{kmol} / \text{s kg})$	$E_{fi} (\text{kJ/mol})$	$A_{bi}(\text{kmol} / \text{s kg})$	$E_{bi} (\text{kJ/mol})$	$DH_{rxn}(\text{kJ/mol})$	K_{ai}
Reaction 1	1.37E+07	76.1037	1.65E+10	110.541	-34.44	0.00056
Reaction 2	1.98E+10	98.2302	1.85E+13	124.994	-26.76	0.00089
Reaction 3	3.26E+09	96.5226	5.90E+09	104.196	-7.67	0.55

Πίνακας 10, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law στην αρχική περίοδο λειτουργίας της μονάδας (S.O.R.) για τον αντιδραστήρα K4901-R

K4901-R αντιδραστήρας – S.O.R.						
Reactions	$A_{fi}(\text{kmol} / \text{s kg})$	$E_{fi} (\text{kJ/mol})$	$A_{bi}(\text{kmol} / \text{s kg})$	$E_{bi} (\text{kJ/mol})$	$DH_{rxn}(\text{kJ/mol})$	K_{ai}
Reaction 1	1.95E+08	76.1037	2.3535E+11	110.541	-34.44	0.00056
Reaction 2	1.65E+11	98.2302	1.5414E+14	124.994	-26.76	0.00089
Reaction 3	2.72E+10	96.5226	4.92E+10	104.196	-7.67	0.55

Πίνακας 11, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law στην μέση περίοδο λειτουργίας της μονάδας (M.O.R.) για τον αντιδραστήρα K4901-R

K4901-R αντιδραστήρας – M.O.R.						
Reactions	$A_{fi}(\text{kmol} / \text{s kg})$	$E_{fi} (\text{kJ/mol})$	$A_{bi}(\text{kmol} / \text{s kg})$	$E_{bi} (\text{kJ/mol})$	$DH_{rxn}(\text{kJ/mol})$	K_{ai}
Reaction 1	3.90E+07	76.1037	4.71E+10	110.541	-34.44	0.00056
Reaction 2	4.13E+10	98.2302	3.85E+13	124.994	-26.76	0.00089
Reaction 3	6.80E+09	96.5226	1.23E+10	104.196	-7.67	0.55

Πίνακας 12, Αριθμητικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου Power-law στην τελική περίοδο λειτουργίας της μονάδας (E.O.R.) για τον αντιδραστήρα K4901-R

K4901-R αντιδραστήρας – E.O.R.						
Reactions	A_{fi} (kmol / s kg)	E_{fi} (kJ/mol)	A_{bi} (kmol / s kg)	E_{bi} (kJ/mol)	DH_{rxn} (kJ/mol)	K_{ai}
Reaction 1	7.80E+06	76.1037	9.41E+09	110.541	-34.44	0.00056
Reaction 2	1.49E+10	98.2302	1.39E+13	124.994	-26.76	0.00089
Reaction 3	2.45E+09	96.5226	4.43E+09	104.196	-7.67	0.55

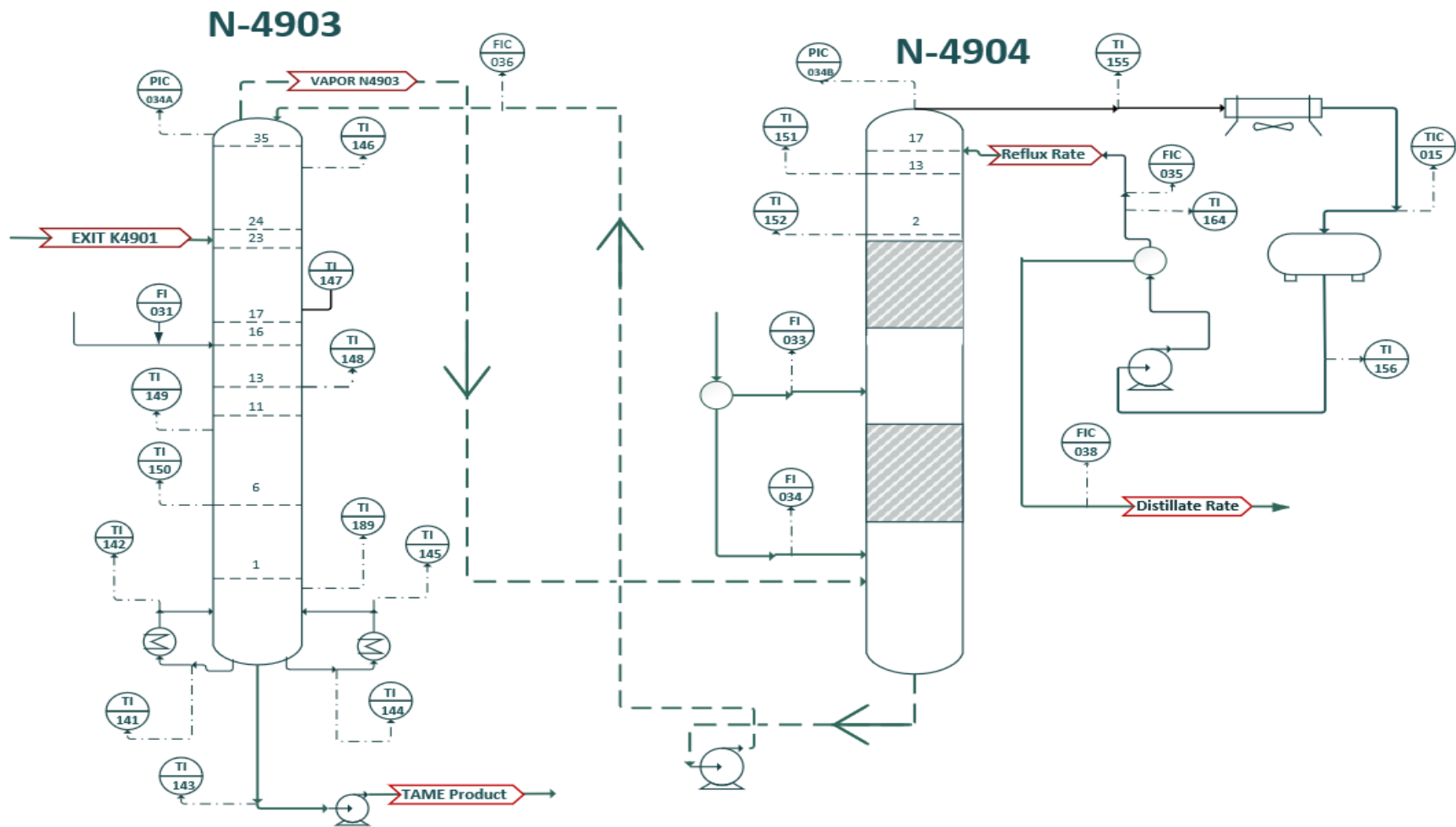
3.2.2. Διεργασία Απόσταξης με Χημική Αντίδραση

Για να μπορέσει να περιγραφεί με σαφήνεια ο σχεδιασμός της προσομοίωσης της διεργασίας της Απόσταξης με Χημική Αντίδραση, της οποίας η λειτουργία αναπτύχθηκε συνοπτικά στη παράγραφο 3.1., παρατίθεται το Σχήμα με το αναλυτικό Διάγραμμα Ροής . Στο Σχήμα 18 παρατίθενται αναλυτικά όλα τα μετρητικά που αφορούν τη λειτουργία των δύο στηλών N-4903, N-4904 και τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για να μπορέσει να σχεδιαστεί η προσομοίωση της Διεργασίας . Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως ο σχεδιασμός της προσομοίωσης των στηλών N-4903 , N-4904 έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε οι δύο στήλες να προσομοιωθούν ως μία , διότι διαφορετικά στην προσομοίωση θα συμπεριλαμβάνονταν ανακυκλώσεις , το οποίο συνήθως σε υπολογιστικά πακέτα όπως το Aspen-Plus δημιουργεί αρκετά προβλήματα σύγκλισης . Η προσομοίωση των στηλών N-4903 , N-4904 ως μία επίσης απεικονίζεται στο Σχήμα 19, στην οποία συμπεριλαμβάνονται και όλα τα μετρητικά που χρησιμοποιήθηκαν για να στηθεί η προσομοίωση .

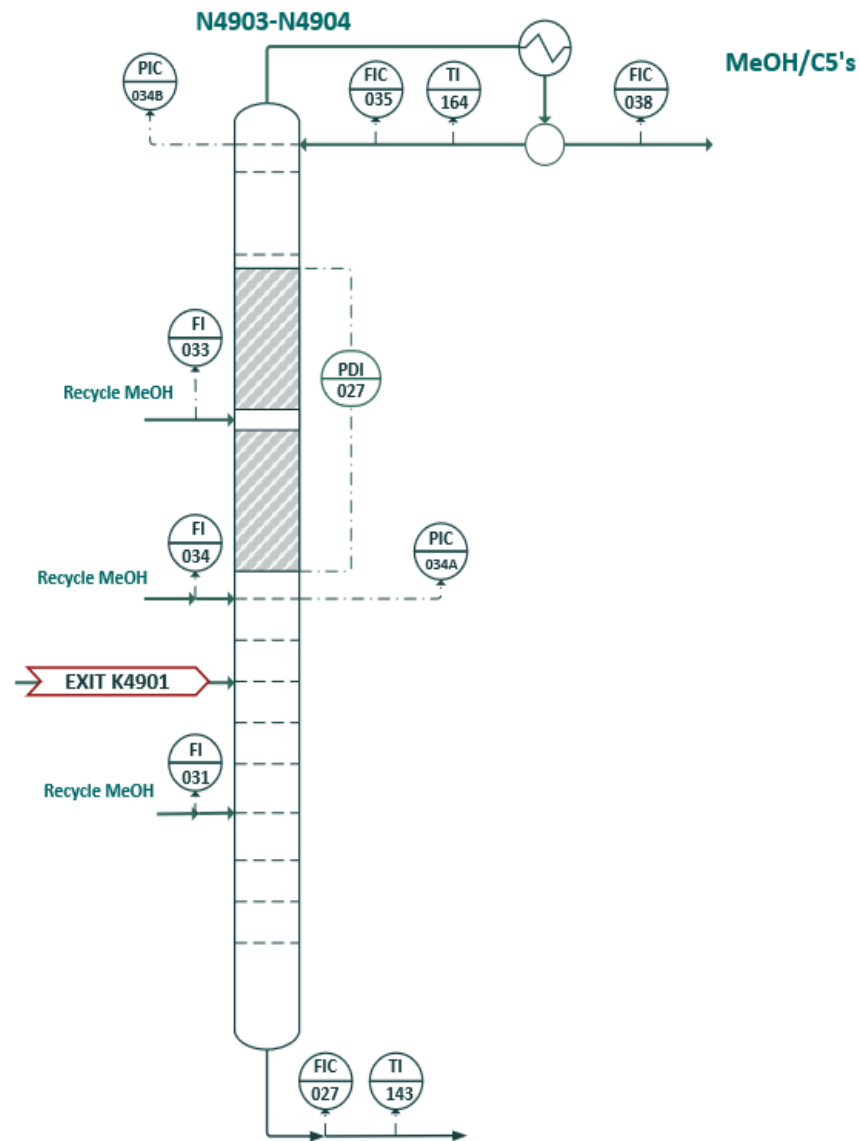
Ο σχεδιασμός της προσομοίωσης διακρίνεται σε 2 κύριες ενότητες , οι οποίες με τη σειρά τους διακρίνονται σε υπό-ενότητες :

- 1) Επιλογής Εξοπλισμού , που συμπεριλαμβάνει την επιλογή της διαμέτρου της στήλης , τον αριθμό των δίσκων , την απόσταση των δίσκων , το είδος του Packing και το ύψος του

- 2) Επιλογής Λειτουργικών Χαρακτηριστικών , που συμπεριλαμβάνει τη πίεση λειτουργίας της στήλης , το λόγο αναρροής , την παροχή του πυθμένα , την υπόψυξη στον συμπυκνωτήρα , την ποσότητα του καταλύτη στη στήλη , καθώς και τις κινητικές που περιγράφουν το κομμάτι της αντίδρασης



Σχήμα 18, Διάγραμμα Ροής της συνδεσμολογίας των N403, N4904 μαζί με όλα τα απαραίτητα μετρητικά ροής, πίεσης και θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκαν στο σχεδιασμό της προσομοίωσης και στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της



Σχήμα 19, Σχηματική απεικόνιση της ενοποίησης των δύο ξεχωριστών στηλών N4903, N4904 ως μία μαζί με τα απαραίτητα μετρητικά που χρησιμοποιήθηκαν ως μεταβλητές εισόδου στην προσομοίωση στο AspenPlus V8.8

3.2.2.1. Επιλογή Εξοπλισμού

Όσον αφορά στην επιλογή του εξοπλισμού που είναι απαραίτητη για το σχεδιασμό της προσομοίωσης, τα βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει αρχικά να προσδιοριστούν είναι ο αριθμός των δίσκων, το είδος τους και έπειτα η διάμετρος της στήλης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποια βασικά χαρακτηριστικά του εξοπλισμού των στηλών N-4903, N-4904 που αφορούν το κομμάτι της απόσταξης που λαμβάνει χώρα και στους δύο πύργους:

Πίνακας 13, Βασικά χαρακτηριστικά διαστασιολόγησης του εξοπλισμού των πύργων N4903, N4904 όπως η διάμετρος, ο αριθμός των δίσκων και τα είδη των δίσκων των δύο στηλών

Χαρακτηριστικά Εξοπλισμού	N-4903	N-4904
Αριθμός δίσκων απόσταξης	35	16
Είδος δίσκων απόσταξης	Με βαλβίδες	Με βαλβίδες
Διάμετρος στήλης	3.1	2.9

Πίνακας 14, Βασικά χαρακτηριστικά διαστασιολόγησης του εξοπλισμού των πύργων N4903, N4904 όπως η απόσταση των δίσκων και ο αριθμός των περασμάτων σε κάθε δίσκο των δύο στηλών

N-4903		
Δίσκοι	Απόσταση Δίσκων (mm)	Αριθμός Περασμάτων
1-8	600	2
9-22	550	2
23-35	500	1
N-4904		
Δίσκοι	Απόσταση Δίσκων (mm)	Αριθμός Περασμάτων
3-17	550	1

Όσον αφορά στον αριθμό και το είδος των δίσκων της απόσταξης , την απόσταση τους και τα περάσματα σε κάθε έναν από αυτά , όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι απαραίτητα για τον προσδιορισμό του εξοπλισμού στον ASPEN-Plus .

Μια άλλη βασική παράμετρος του σχεδιασμού της προσομοίωσης είναι τα χαρακτηριστικά των καταλυτικών κλινών στον πύργο N-4904 . Αυτά που παρέχονται από το διυλιστήριο είναι ο αριθμός των καταλυτικών κλινών και το ύψος κάθε καταλυτικού πληρωτικού υλικού που είναι καταγεγραμμένα στον Πίνακα 15 .

Πίνακας 15 , Βασικά χαρακτηριστικά των καταλυτικών κλινών του πύργου N4904

Χαρακτηριστικά Εξοπλισμού	N-4904
Αριθμός Packing	2
Ύψος κάθε καταλυτικού Packing	4.6

Ωστόσο , στο Aspen-Plus για να προσομοιωθεί ένα κομμάτι μιας καταλυτικής κλίνης σε μια στήλη απόσταξης πρέπει να προσδιοριστούν τα εξής 4 χαρακτηριστικά :

- 1) Το είδος του καταλυτικού πληρωτικού υλικού
- 2) Ο αριθμός των δίσκων που αντιστοιχεί στο δεδομένο πληρωτικό υλικό (H.E.T.P)
- 3) Το ύψος του
- 4) Η ποσότητα του καταλύτη που περιέχεται σε αυτό

Ωστόσο , τα διαθέσιμα από τη βιομηχανία χαρακτηριστικά είναι μόνο ένα από το παραπάνω βασικά χαρακτηριστικά που απαιτούνται για να προσομοιωθεί το κομμάτι των καταλυτικών κλινών του πύργου N-4904 , το οποίο είναι το ύψος του κάθε packing. Συνεπώς , τα άλλα 3 απαραίτητα χαρακτηριστικά για την προσομοίωση επιλέγονται με κάποια συγκεκριμένα κριτήρια τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια . Όσον αφορά στο είδος του πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιούνται σε συστήματα Απόσταξης με Χημική αντίδραση για την παραγωγή αιθέρων όπως το MTBE , TAME και ETBE , η βιβλιογραφία [23] αναφέρει ότι κυρίως χρησιμοποιείται το packing KATAPAK-SP . Ωστόσο , λόγω του γεγονότος ότι οι βιβλιοθήκες του ASPEN-Plus δεν περιλαμβάνουν αυτό το packing , έπρεπε να επιλεγεί ένα άλλο . Το packing που επιλέχθηκε ήταν το Mellapak Plus -250Y , η οποία επιλογή βασίστηκε σε δύο κριτήρια :

- 1) Όπως υπογραμμίζει ένας από τους βασικούς προμηθευτές καταλυτικών κλινών για διεργασίες απόσταξης με Χημική αντίδραση (Sulzer ChemTech) [23] σημειώνεται πως το packing

ΚΑΤΑΡΑΚ-SP συνηθίζεται να συμπληρώνεται με επιστρώσεις από ένα άλλο packing το MellaPak-Plus , ενώ

- 2) Επίσης το Aspen Plus έχει εγκατεστημένες στις βιβλιοθήκες του όλες τις εξισώσεις που αφορούν τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά του packing αυτού

Σημειώνεται πως οι άλλοι συγγραφείς που έκαναν προσομοιώσεις τέτοιου συστήματος σαν το δικό μας ή δεν ανέφεραν καθόλου το είδος του Packing που χρησιμοποίησαν ή χρησιμοποίησαν άλλου είδους packing όπως Multipak ή BALE που επίσης δεν υπήρχαν ως επιλογές στο ASPEN-Plus .

Στη συνέχεια , αναφορικά με το 2^ο χαρακτηριστικό που πρέπει να προσδιοριστεί , την αντιστοίχιση του ισοδύναμου αριθμού δίσκων που αντιστοιχούν σε ένα δεδομένο ύψος packing τότε ζητείται η γνώση ενός συγκεκριμένου μεγέθους , του H.E.T.P. (Height Equivalent to a theoretical Plate) . Το μέγεθος αυτό είναι βασικό χαρακτηριστικό ενός packing και εκφράζει πόσοι δίσκοι αντιστοιχούν στη μονάδα μήκους του packing αυτού , ώστε να επιτευχθεί ο ίδιος διαχωρισμός . Για τη δική μας περίπτωση , στη βιβλιογραφία συναντώνται τιμές του H.E.T.P. από 0.35-0.55 (Sulzer ChemTech) ενώ ο (Subwalla,1999) χρησιμοποίησε μια τιμή του H.E.T.P ίση με 0.56 . Στη δική μας προσομοίωση επιλέχθηκε μια μέση τιμή για το H.E.T.P ίση με 0.45 , η οποία αντιστοιχεί με 10 δίσκους για κάθε καταλυτική κλίνη δεδομένου του ύψους της, άρα συνολικά 20 δίσκους όπου πραγματοποιείται απόσταξη και χημική αντίδραση στον πύργο N-4904.

Η ποσότητα του καταλύτη που περιέχεται μέσα σε κάθε καταλυτική κλίνη του N-4904 , η οποία δεν είναι γνωστή στη βιομηχανία, και για τον προσδιορισμό της ακολουθείται μια άλλη διαδικασία , η οποία περιγράφεται σε επόμενη ενότητα.

Συνεπώς , τα βασικά χαρακτηριστικά που αφορούν τον εξοπλισμό των δύο πύργων N4903,N4904 και τον τρόπο με τον οποίο αυτοί προσομοιώνονται ως μία στήλη παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 16 , Βασικά χαρακτηριστικά της ενσωμάτωσης των δύο στηλών N4903,N4904 σε μία όπως συμπεριλήφθηκε στη προσομοίωση

Χαρακτηριστικά του Εξοπλισμού της μιας Ενιαίας Στήλης N4903-N4904	N-4904
Δίσκος 1	Συμπυκνωτήρας
Δίσκος 2-16	Δίσκοι Απόσταξης του N-4904
Δίσκος 17-26	Δίσκοι Απόσταξης με Χημική αντίδραση του N-4904
Δίσκος 27	Δίσκοι Απόσταξης του N-4904 ανάμεσα στα καταλυτικά packing

Δίσκος 28-37	Δίσκοι Απόσταξης με Χημική αντίδραση του N-4904
Δίσκος 38-71	Δίσκοι Απόσταξης του N-4903
Δίσκος 72	Αναβραστήρας

3.2.2.2. Επιλογή Λειτουργικών Χαρακτηριστικών

3.2.2.2.1. Πίεση Λειτουργίας

Όσον αφορά στην επιλογή των λειτουργικών χαρακτηριστικών , το πρώτο λειτουργικό χαρακτηριστικό που εξετάζεται είναι η πίεση λειτουργίας της ενιαίας στήλης N4903-N4904 , η οποία προκύπτει από τα μετρητικά πίεσης PIC034A , PIC034B που αφορούν την κορυφή κάθε μιας στήλης ξεχωριστά όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3.1. Ακόμα , στην στήλη N4904 υπάρχει ένα διαφορικό πίεσης το PDI027 το οποίο μετράει τη πτώση πίεσης κατά μήκος των καταλυτικών κλινών ενώ για τους δίσκους που γίνεται απόσταξη τόσο στον πύργο N4903 όσο και N4904 δεν υπάρχουν διαφορικά πίεσης που να μετρούν της πτώση πίεσης κατά μήκος αυτών των τμημάτων . Για το λόγο αυτό , λόγω του γεγονότος ότι κατά μήκος μιας αποστακτικής υπάρχει πάντα μια πτώση πίεσης , θα πρέπει να θεωρηθεί μια αυθαίρετη τιμή ώστε να συμπεριληφθεί στο προφίλ της πίεσης στη στήλη N4903-N4904 . Οι τιμές για τη πτώση πίεσης που θεωρούνται είναι αυτές που το διυλιστήριο έχει καταχωρημένες στο εγχειρίδιο λειτουργίας που έχει δοθεί από το κατασκευαστή της μονάδας που αφορούν την πτώση πίεσης κατά μήκος όλης της στήλης ξεχωριστά για τη N4903 και τη N4904 , και οι οποίες καταγράφονται στον Πίνακα 17 .

Πίνακας 17, Δεδομένα για την πτώση πίεσης των στηλών N4903 ,N4904 όπως παρουσιάζονται στο εγχειρίδιο λειτουργίας της μονάδας

Στήλη	Πτώση πίεσης (bar)
N-4903	0.3
N-4904	0.2

Συνεπώς , με τα δεδομένα αυτά και αυτές τις παραδοχές είναι γνωστό το προφίλ της πίεσης που συμπεριλαμβάνεται αρχικά στο σχεδιασμό της προσομοίωσης και στον παρακάτω πίνακα αποτυπώνεται αναλυτικά το προφίλ της πίεσης για μια διυλιστηριακή ημέρα, την 19-11-2003.

Πίνακας 18, Πτώση πίεσης κατά μήκος της στήλης N4903-N4904 όπως συμπληρώθηκε στην προσομοίωση λαμβάνοντας υπόψη τα μετρητικά πίεσης και συνολική πτώση πίεσης κατά μήκος των δύο στηλών

Δίσκοι	Πίεση (bar)
1	4.92
17	5.104
37	5.12
38	5.04
72	5.34

Από τον παραπάνω πίνακα γίνεται η εξής παρατήρηση : Η πίεση στον δίσκο 38 είναι μικρότερη απ' ότι στον δίσκο 37, για τη δεδομένη πτώση πίεσης στο packing . Αυτό δεν είναι εφικτό διότι αν παρατηρήσουμε την Εικόνα 18 οι ατμοί από την κορυφή του πύργου N4903 ρέουν με φυσικό τρόπο χωρίς να υπάρχει κάποιο μέσο συμπίεσης στον αγωγό, το οποίο υποδεικνύει ότι στο τέλος της σωλήνωσης για να υπάρχει φυσική ροή του αερίου , θα πρέπει η πίεση στο σημείο αυτό (πυθμένας N-4904) να είναι μικρότερη από τη πίεση στην κορυφή του N-4903 . Συνεπώς , γίνεται αντιληπτό πως ίσως το μετρητικό στην κορυφή του N-4903 να μην λειτουργεί σωστά , το οποίο πρόβλημα όμως για την ορθότητα των υπολογισμών της προσομοίωσης πρέπει να διορθωθεί ώστε από το δίσκο 38 στον 37 να υπάρχει φυσική ροή του αερίου , άρα η πίεση στο δίσκο 38 να είναι μεγαλύτερη από τον 37 . Ωστόσο , υπολογιστικά η διόρθωση αυτή γίνεται σε επόμενη ενότητα , έχοντας καταγεγραμμένα τα αποτελέσματα της κατανομής της θερμοκρασίας από την προσομοίωση για της 19-11-2003 , και για το δεδομένο προφίλ πίεσης του Πίνακα 18 .

3.2.2.2.2. Λόγος Αναρροής , Παροχή Πυθμένα και Θερμοκρασία Υπόψυξης

Σε μια κλασσική διεργασία απόσταξης οι βαθμοί ελευθερίας που πρέπει να προσδιοριστούν είναι δύο , ενώ σε μια διεργασία Απόσταξης με Χημική Αντίδραση , οι βαθμοί ελευθερίας που πρέπει να προσδιοριστούν είναι τρεις . Ο τρίτος βαθμός ελευθερίας που εισάγεται στο σύστημα αυτό είναι η ποσότητα του υγρού στους δίσκους στους οποίους πραγματοποιείται ταυτόχρονη απόσταξη και χημική αντίδραση (για ομογενείς αντιδράσεις) ή αντιστοίχως η ποσότητα του καταλύτη που περιέχεται στους δίσκους αυτούς (για ετερογενείς αντιδράσεις) [9]. Οι δύο από τους 3 βαθμούς ελευθερίας που αφορούν το κομμάτι του διαχωρισμού επιλέγεται να είναι ο λόγος αναρροής και η παροχή του πυθμένα ενώ ο τρίτος αναλύεται σε επόμενη παράγραφο .

Συνεπώς , αναφορικά με το λόγο αναρροής , αυτός υπολογίζεται μέσω των μετρητικών FIC035 και FIC038 όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 19 . Ωστόσο , ο λόγος αναρροής που ορίζεται ως ο λόγος της ροής που επιστρέφει στην στήλη προς τη ροή που απομακρύνεται από τη στήλη (το απόσταγμα), δεν υπολογίζεται ως λόγος όγκων αλλά συνήθως εκφράζεται ως λόγος μαζών ή mol των ρευμάτων αυτών . Έτσι , στο ASPEN-Plus υπολογίζονται ξεχωριστά οι μάζες που αντιστοιχούν στα μετρητικά FIC035 και FIC038 μέσω των αντίστοιχων μετρητικών θερμοκρασίας και επίσης εισάγεται η σύσταση του αποστάγματος όπως μετριέται στο διυλιστήριο . Με τον τρόπο αυτό υπολογίζονται οι μάζες των ρευμάτων αυτών άρα και ο λόγος αναρροής για κάθε διυλιστηριακή ημέρα που προσομοιώθηκε . Στο σημείο αυτό σημειώνεται πως η θερμοκρασία υπόψυξης , δηλαδή η θερμοκρασία του ρεύματος που επιστρέφει στη στήλη (αναρροή) , λαμβάνεται από το μετρητικό T1164.

Με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω υπολογίζεται αντιστοίχως και ο δεύτερος βαθμός ελευθερίας του διαχωρισμού ,η μαζική ροή του πυθμένα , λαμβάνοντας υπόψη το μετρητικό FIC027 , T1143 , και τη σύσταση του ρεύματος πυθμένα για κάθε διυλιστηριακή ημέρα που προσομοιώθηκε .

3.2.2.2.3. Κινητικές και Holdup

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι απαραίτητη η γνώση του τρίτου βαθμού ελευθερίας για την ολοκλήρωση του σχεδιασμού της προσομοίωσης μιας Διεργασίας Απόσταξης με Χημική Αντίδραση, που ονομάζεται Holdup . Το Holdup στην διεργασία που μελετάται στην παρούσα Διπλωματική εκφράζει την ποσότητα του καταλύτη που περιέχεται σε κάθε δίσκο των καταλυτικών κλινών του N4904 , διότι οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα μας είναι ετερογενείς. Όπως προαναφέρθηκε, το διυλιστήριο δεν έχει την πληροφορία της ποσότητας του καταλύτη που περιέχεται μέσα στον πύργο N-4904 , το οποίο σημαίνει ότι ο τρίτος βαθμός ελευθερίας της διεργασίας που πρέπει να προσομοιωθεί είναι άγνωστος . Έτσι , στο βαθμό που είναι απαραίτητο να καθοριστεί η ποσότητα του καταλύτη για να υπάρξει προσομοίωση , πρέπει και σε αυτό το μέγεθος να δοθεί μια τιμή η οποία θα είναι ικανή να προσομοιώσει τα πειραματικά δεδομένα . Συνεπώς , έχοντας γνωστές τις συστάσεις του πυθμένα και της κορυφής μπορεί να γίνει μια εκτίμηση για την ποσότητα αυτή δεδομένου του ότι η τελευταία καθορίζει την αντίστοιχη μετατροπή των αντιδρώντων στο απόσταγμα και την παραγωγή του προϊόντος πυθμένα. Η εκτίμηση αυτή γίνεται με δοκιμή και σφάλμα ώστε να προβλεφθούν σωστά οι συστάσεις κορυφής και πυθμένα , δηλαδή να είναι σύμφωνες με αυτές του διυλιστηρίου . Η διαδικασία αυτή ξεκίνησε για την πρώτη διυλιστηριακή ημέρα 19-11-2003 και έπειτα η τιμή που αποκτήθηκε δοκιμάστηκε αν μπορεί να προσομοιώσει αντίστοιχα με την ίδια ακρίβεια τις συστάσεις κορυφής και πυθμένα στις υπόλοιπες διυλιστηριακές ημέρες .

Επίσης , έχοντας πραγματοποιήσει μια σύντομη ανάλυση της διαδικασίας ανεύρεσης του Holdup είναι σημαντικό να σχολιαστούν οι κινητικές που εισάγονται στο καταλυτικό τμήμα της στήλης N4903-N4904 και η συσχέτιση του καταλύτη του K4901 με αυτόν του πύργου N4903-N4904 και την αντίστοιχη απενεργοποίηση του σε σχέση με τις τρεις λειτουργικές περιόδους που μελετήθηκε η λειτουργία της μονάδας . Αρχικά , ο καταλύτης που περιέχεται στον πύργο N4904 είναι και αυτός Amberlyst 35 απλώς είναι τελείως διαφορετική η δομή και η σύνθεση του πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιείται για μια Διεργασία Απόσταξης με Χημική Αντίδραση σε σχέση με τη δομή της καταλυτικής κλίνης που περιέχεται σε έναν αυλωτό καταλυτικό αντιδραστήρα όπως ο K-4901. Συνεπώς , αναφορικά με τις κινητικές της αντίδρασης είναι σαφές ότι θα είναι οι ίδιες με αυτές που περιγράφουν τη λειτουργία του K-4901 (του μη απενεργοποιημένου κομματιού του) τουλάχιστον όσον αφορά στο S.O.R. της μονάδας . Το τελευταίο ισχύει διότι όπως περιγράφεται στο εγχειρίδιο λειτουργίας που έχει δοθεί από το κατασκευαστή της μονάδας , μέσα στο πύργο N-4903 στον οποίο τροφοδοτείται η επιπλέον μεθανόλη, ένα κομμάτι αυτής χρησιμεύει στο να διατηρείται ένα συγκεκριμένο προφίλ συγκέντρωσης της μεθανόλης, ώστε να σχηματιστεί το αζεότροπο του TAME-προπανονιτριλίου (PrN) έναντι του αζεότροπου MeOH-προπανονιτριλίου (PrN) και να διαφύγουν τα προπανονιτρίλια στο πυθμένα μαζί με το προϊόν. Το τελευταίο οδηγεί στο να κρατηθούν τα προπανονιτρίλια στο πυθμένα και να μην περάσουν στις καταλυτικές κλίνες του N4904 και δηλητηριάσουν το καταλύτη με τους τρόπους που περιγράφονται στην ενότητα 2.3.2.2. Συμπερασματικά λοιπόν , για το SOR , οι κινητικές που χρησιμοποιούνται στις καταλυτικές κλίνες της στήλης N4903-N4904 ,είναι αυτές που περιγράφουν τη λειτουργία του K4901-R , του μη απενεργοποιημένου κομματιού του K-4901 . Για το MOR και EOR , γίνεται η υπόθεση μιας δεδομένης απενεργοποίησης για τον καταλύτη των καταλυτικών κλινών σαφέστατα πιο μικρή από αυτή K4901-R για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω (σχηματισμός κατάλληλων αζεοτροπών-αποφυγή δηλητηρίασης καταλύτη) , η οποία κατόπιν επιβεβαιώνεται ή όχι με δοκιμή και σφάλμα εφόσον υπάρχουν πειραματικές τιμές για τη σύσταση κορυφή και πυθμένα . Τα αποτελέσματα της παραπάνω διαδικασίας παρουσιάζονται σε επόμενη ενότητα μαζί με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

3.2.2.2.4. Αποδόσεις Δίσκων

Είναι γνωστό πως σε μια βιομηχανική αποστακτική στήλη η απόδοση του κάθε δίσκου δεν είναι 100% και ενίοτε υπάρχουν και αρκετοί δίσκοι οι οποίοι δεν λειτουργούν καθόλου καθώς προχωρά η λειτουργία της στήλης . Ωστόσο , είναι δύσκολο να διαπιστωθεί σε μια βιομηχανική μονάδα ποιοι δίσκοι λειτουργούν και ποιοι όχι , και γι' αυτό το λόγο συνήθως θεωρείται ένας μέσος βαθμός απόδοσης στους δίσκους , ο οποίος λαμβάνει υπόψη τα παραπάνω φαινόμενα . Στην περίπτωση της προσομοίωσης της στήλης N4903-N4904 συμπεριλαμβανομένων των δίσκων είναι όσοι οι δίσκοι απόσταξης της κάθε μιας στήλης N4903 και N4904

ξεχωριστά , συμπεριλαμβανομένου των δίσκων που αντιστοιχούν στις καταλυτικές κλίνες (θεώρηση μέσου του H.E.T.P.), πρέπει να θεωρηθεί ένας συντελεστής απόδοσης για τους δίσκους , ο οποίος θα συσχετίσει την απόδοση των δίσκων του διυλιστηρίου με αυτούς της προσομοίωσης . Επισημαίνεται πως ο τρόπος με τον οποίο έχει επιλεγεί να γίνει η προσομοίωση της στήλης N4903-N4904 στο ASPEN-Plus, είναι θεωρώντας πλήρη ισορροπία φάσεων του υγρού και του ατμού σε κάθε δίσκο (EQUILLIBRIUM MODE) , το οποίο είναι σαφές ότι δεν είναι ρεαλιστικό σε μια πραγματική βιομηχανική στήλη ,με αποτέλεσμα να καθίσταται απαραίτητο να γίνει διόρθωση με το συντελεστή απόδοσης των δίσκων. Ο συντελεστής απόδοσης των δίσκων μιας αποστακτικής στήλης γνωστός και ως συντελεστής Murphree , χρησιμοποιείται για να εκφράσει τη συσχέτιση της ιδανικής (από το μοντέλο) ισορροπίας φάσεων και της πραγματικής , τόσο στους δίσκους που λαμβάνει χώρα μόνο απόσταξη όσο και στους δίσκους που πραγματοποιείται ταυτόχρονη απόσταξη και χημική αντίδραση . Λόγω του γεγονότος ότι η ισορροπία φάσεων εκπροσωπείται ουσιαστικά από μεγέθη όπως η θερμοκρασία και σύσταση ατμώδους και υγρής φάσης , και τα πειραματικά δεδομένα του διυλιστηρίου μας παρέχουν πληροφορίες για τη κατανομή της θερμοκρασίας όπως φαίνεται από τα μετρητικά του Σχήματος 18 , η ανεύρεση του κατάλληλου συντελεστή πραγματοποιείται μέσω της σωστής προσαρμογής του προβλεπόμενου από το μοντέλου θερμοκρασιακό προφίλ στο πειραματικό .

3.3. Αποτελέσματα Προσομοίωσης

3.3.1. Προσαρμογή της Πίεσης, της ποσότητας του καταλύτη (Holdup) και της Απόδοσης των Δίσκων

Αρχικά , όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η ποσότητα του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών η οποία εκφράζεται μέσω του όρου Holdup προσδιορίζεται μέσω δοκιμής και σφάλματος ώστε να υπάρχει συμφωνία της πειραματικής σύστασης της κορυφής και του πυθμένα με αυτής της προσομοίωσης . Η τιμή που θα προκύψει για τη διυλιστηριακή μέρα στην οποία θα γίνει ο εν λόγω προσδιορισμός χρησιμοποιείται για να ελεγχθεί αν η τελευταία είναι ικανή να προσομοιώσει τα πειραματικά δεδομένα των επόμενων διυλιστηριακών ημερών . Αν η τιμή αυτή καταφέρει και προσομοιώσει αποτελεσματικά και τα υπόλοιπα πειραματικά δεδομένα , αυτό θα σημαίνει ότι ορθώς επιλέχθηκε η αρχική τιμή . Η τιμή που βρέθηκε για την 19-11-2003 είναι : Holdup=50 kg

Κατόπιν, για την παραπάνω τιμή του Holdup γίνεται μια προσπάθεια να διορθωθεί το πρόβλημα με την πίεση το οποίο συνοπτικά αναφέρθηκε σε παραπάνω παράγραφο. Συγκεκριμένα , οι πιέσεις που καταγράφονται από τα μετρητικά PIC034A , PIC034B μαζί με τις θεωρητικές τιμές για την πτώση πίεσης κατά μήκος των δύο στηλών N4903 , N4904 παρουσιάζουν μεγάλη ασυμφωνία στο σημείο όπου δεν

επιτρέπεται η φυσική ροή των ατμών της κορυφής του πύργου N4903 προς το πυθμένα του N4904 . Στη βάση αυτή , μια πρώτη εκτίμηση για τη διόρθωση της πίεσης είναι ότι η διορθωμένη πίεση θα πρέπει να επιτρέπει τη φυσική ροή των ατμών του N4903 προς το N4904 , ενώ η συνολική εικόνα του προφίλ της πίεσης θα πρέπει να προσομοιώνει αποτελεσματικά το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης N4903-N4904, καθώς η πίεση επηρεάζει σημαντικά την ισορροπία φάσεων και άρα τις θερμοκρασίες μέσα στη στήλη .

Τέλος , μαζί με τη διόρθωση της πίεσης πραγματοποιείται και επιλογή του συντελεστή Murphree για την απόδοση των δίσκων

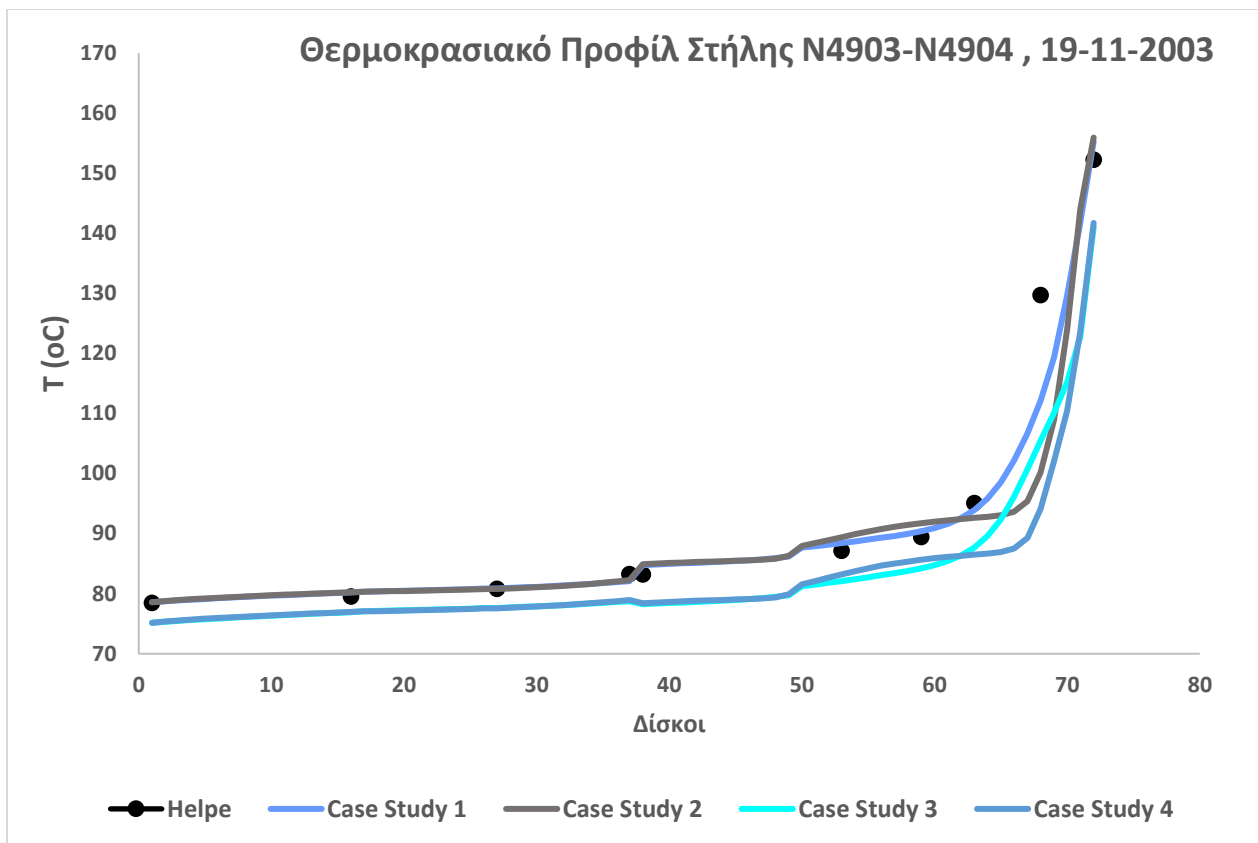
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται σενάρια (Case Study 1,2,3,4) που αφορούν τη πίεση και το συντελεστή Murphree για της 19-11-2003 για το Holdup=50 kg , και τιμές για τις κινητικές παραμέτρους αυτές του K4901-R για τους λόγους που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη ενότητα . Παρακάτω παρουσιάζονται εκτενώς τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των Case Studies , τα οποία εστιάζονται στην εκτίμηση του θερμοκρασιακού προφίλ της στήλης και τη σύσταση του αποστάγματος και του προϊόντος πυθμένα. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 51,52,53 αντιστοίχως.

Στο Case Study 1 προσομοιώνεται η λειτουργία της στήλης για πίεση στους δίσκους 1-36 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 0.5 bar και στους δίσκους 37-72 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 1 bar διατηρώντας σταθερή πτώση πίεσης κατά μήκος αυτών . Επίσης , έχει χρησιμοποιηθεί συντελεστής Murphree ίσος με 0.5 για όλη την στήλη , με το Holdup=50 kg και κινητικές αυτές του K4901-R

Στο Case Study 2 προσομοιώνεται η λειτουργία της στήλης για πίεση στους δίσκους 1-36 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 0.5 bar και στους δίσκους 37-72 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 1 bar διατηρώντας σταθερή τη πτώση πίεσης κατά μήκος αυτών . Επίσης , έχει χρησιμοποιηθεί συντελεστής Murphree ίσος με 1 για όλη τη στήλη , με το Holdup=50 kg και κινητικές αυτές του K4901-R

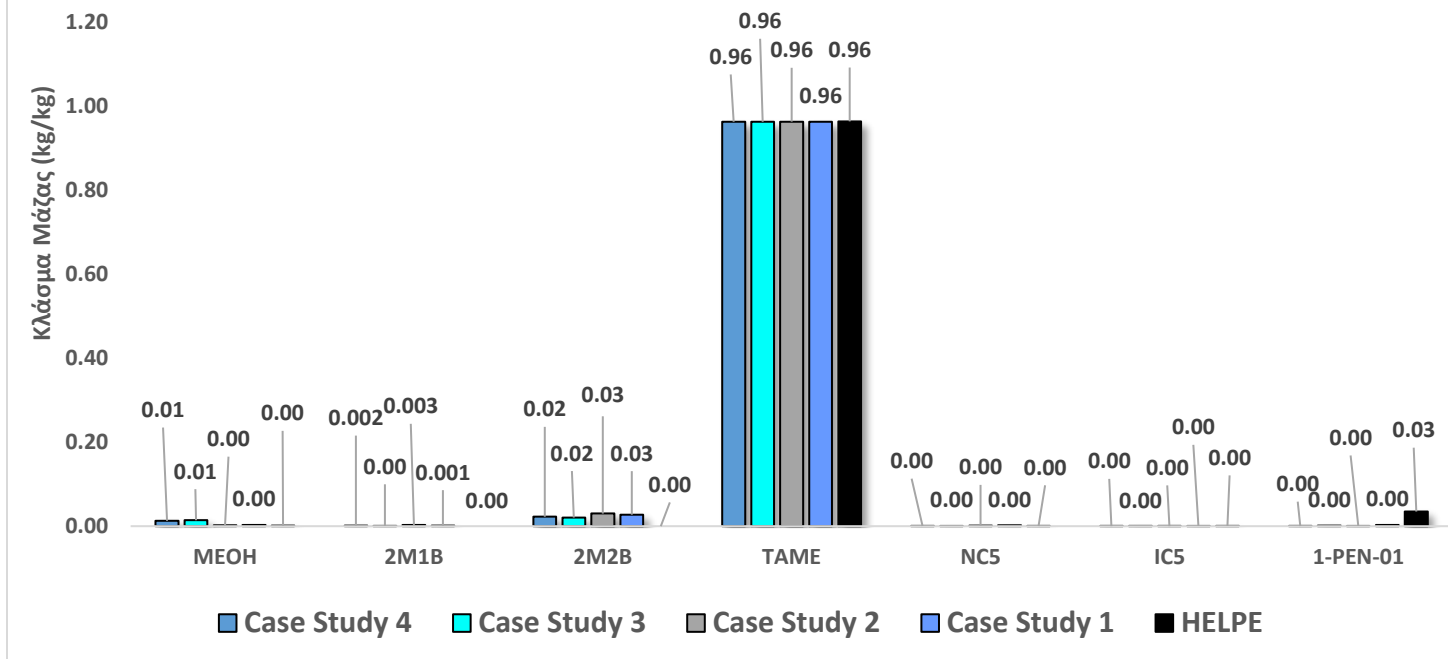
Στο Case Study 3 προσομοιώνεται η λειτουργία της στήλης για πίεση όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου. Επίσης , έχει χρησιμοποιηθεί συντελεστής Murphree ίσος με 0.5 για όλη τη στήλη , με το Holdup=50 kg και κινητικές αυτές του K4901-R

Στο Case Study 4 προσομοιώνεται η λειτουργία της στήλης για πίεση όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου. Επίσης , έχει χρησιμοποιηθεί συντελεστής Murphree ίσος με 1 για όλη τη στήλη , με το Holdup=50 kg και κινητικές αυτές του K4901-R



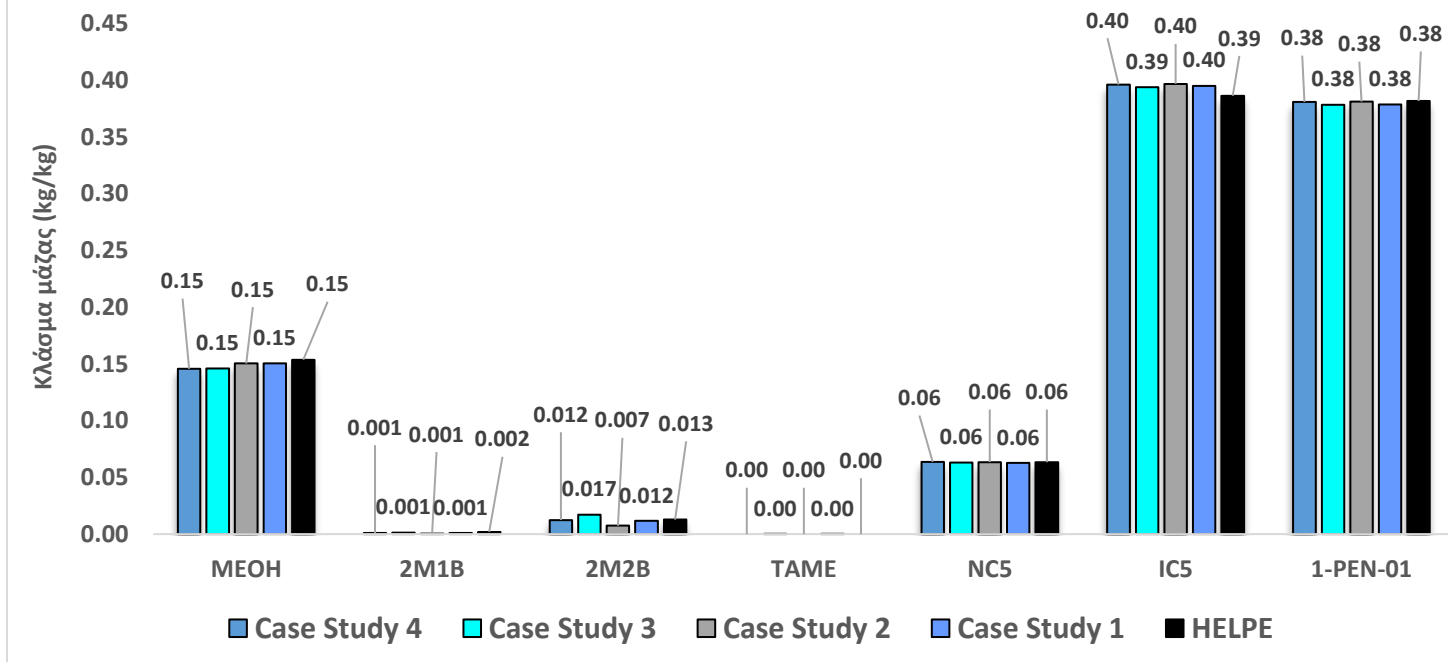
Διάγραμμα 51, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 , 2 , 3 , 4 »

Σύσταση Προϊόντος Πυθμένα ,19-11-2003

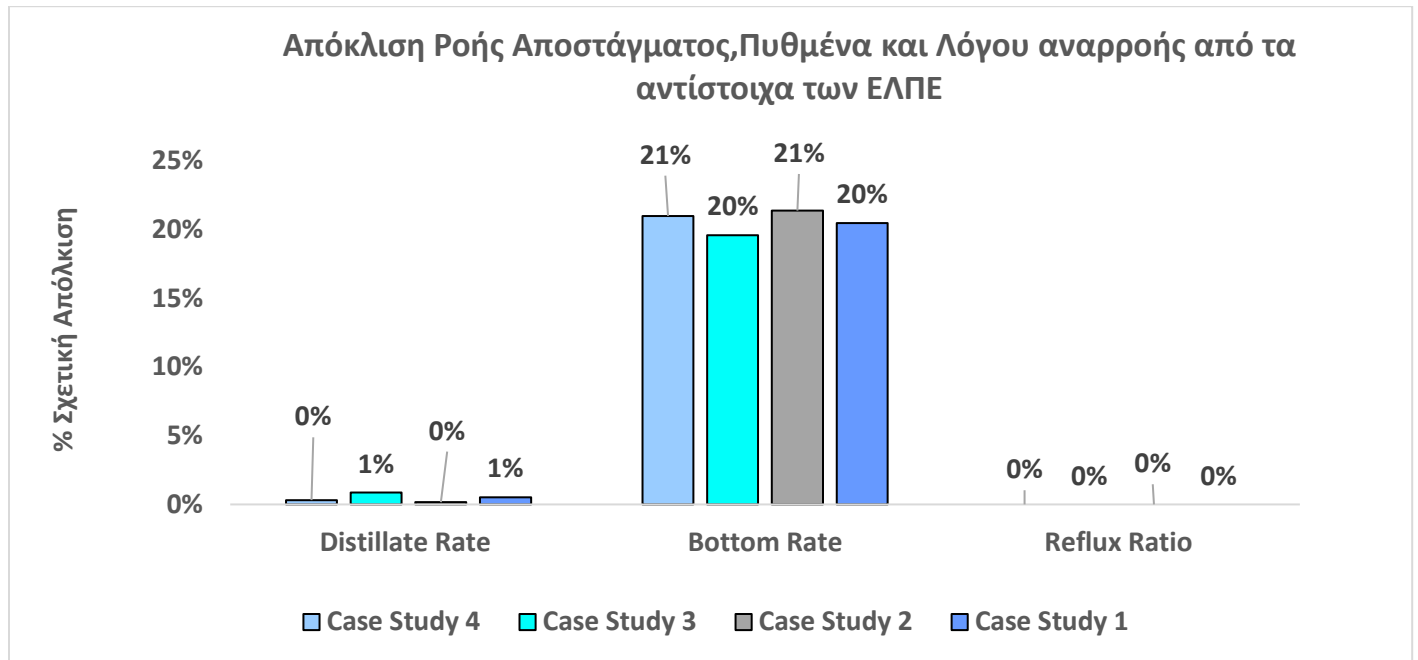


Διάγραμμα 52, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1, 2, 3, 4»

Σύσταση Αποστάγματος , 19-11-2003



Διάγραμμα 53, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1, 2, 3, 4»

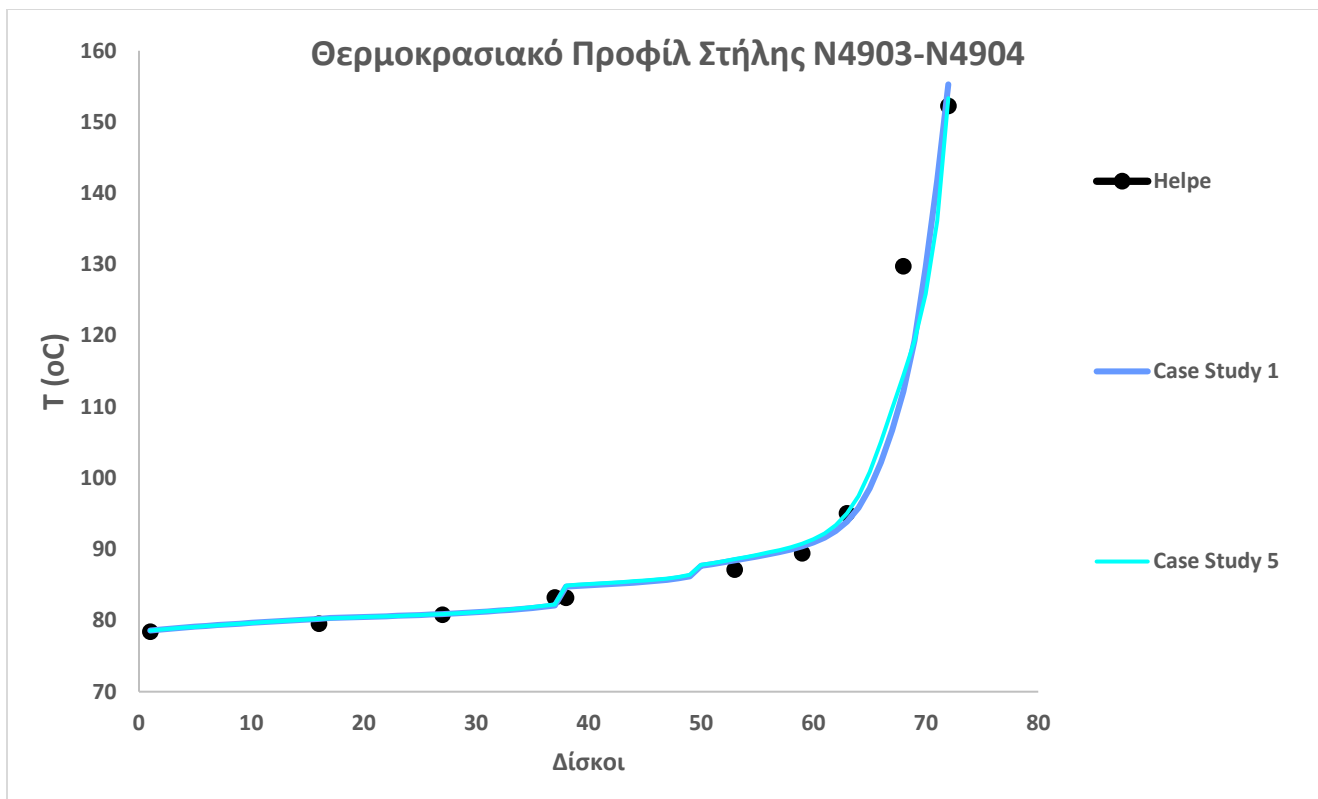


Διάγραμμα 54, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 1, 2, 3, 4 »

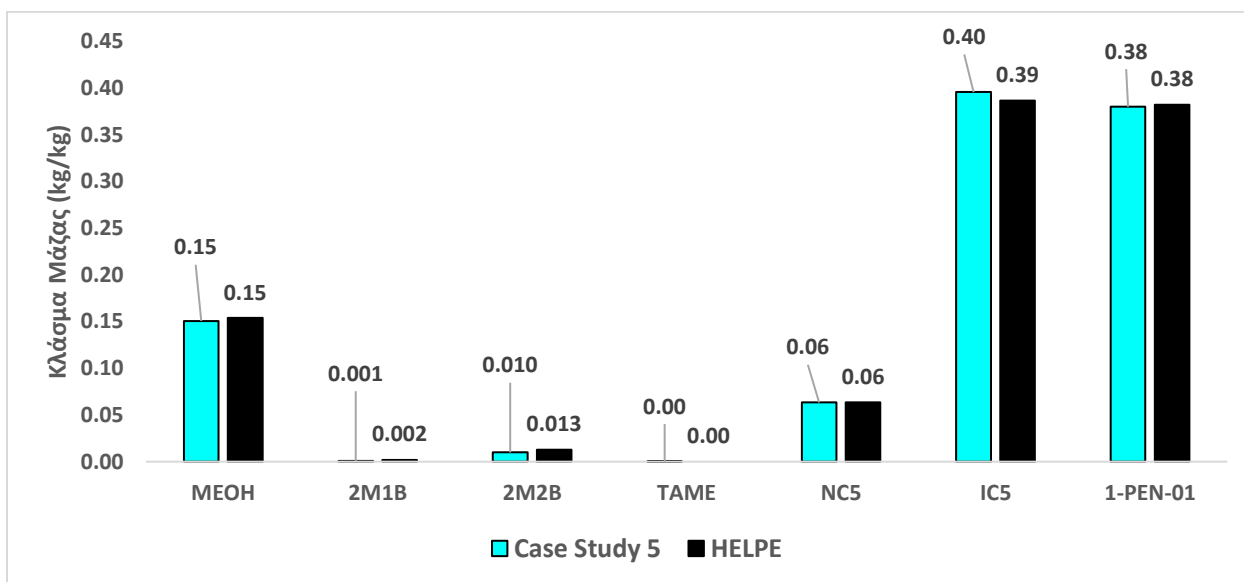
Από το Διάγραμμα της θερμοκρασιακής κατανομής παρατηρούμε πως και τα δύο σενάρια που προσομοιώθηκαν με την αρχική πίεση του διωλιστηρίου (Case Study 3,4) προβλέπουν θερμοκρασίες που είναι αρκετά χαμηλότερες από αυτές των πειραματικών δεδομένων ανεξαρτήτως τι συντελεστής Murphree επιλεχθεί . Αντιθέτως , όταν γίνεται διόρθωση της πίεσης με +0.5 bar στο κομμάτι που αντιστοιχεί στον πύργο N4904 και +1bar στο κομμάτι που αντιστοιχεί στον πύργο N4903 (Case Study 1,2) παρατηρείται ότι οι θερμοκρασίες του μοντέλου έρχονται πολύ κοντά με αυτές του διωλιστηρίου με το Case Study 2 να υποδεικνύει την αναγκαιότητα χρήσης συντελεστή Murphree ιδιαίτερα στο κομμάτι του N4903 που είναι από το δίσκο 37 έως 72 . Σημειώνεται η παρατήρηση πως από το δίσκο 1-50 η κατανομή της θερμοκρασίας δεν αλλάζει σχεδόν καθόλου είτε χρησιμοποιηθεί συντελεστής Murphree είτε όχι ενώ το κομμάτι από το δίσκο 50-72 επηρεάζεται σημαντικά με την επιλογή αυτή , με το Murphree=0.5 να περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 51.

Στη συνέχεια , όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 52,53,54 που αφορούν τη σύσταση του αποστάγματος και του προϊόντος πυθμένα καθώς και την απόκλιση της ροής του πυθμένα , του αποστάγματος και του λόγου αναρροής από τα πειραματικά δεδομένα βλέπουμε πως η πρόβλεψη όλων των σεναρίων είναι αρκετά ικανοποιητική , οπότε η κατάλληλη επιλογή της πίεσης και του Murphree γίνεται από τη θερμοκρασιακή κατανομή . Είναι προφανές λοιπόν ότι το Case Study 1 περιγράφει καλύτερα απ' όλα τα πειραματικά δεδομένα τόσο της θερμοκρασιακής κατανομής , όσο και της σύστασης κορυφής και πυθμένα . Από το Διάγραμμα 54 (Απόκλιση ροής) παρατηρούμε ότι το ισοζύγιο μάζας του διωλιστηρίου δεν ικανοποιείται δεδομένου του ότι η προσομοίωση συνέκλινε στα παραπάνω αποτελέσματα με απόκλιση στη παροχή του πυθμένα της τάξεως του 20% για όλες τις περιπτώσεις .

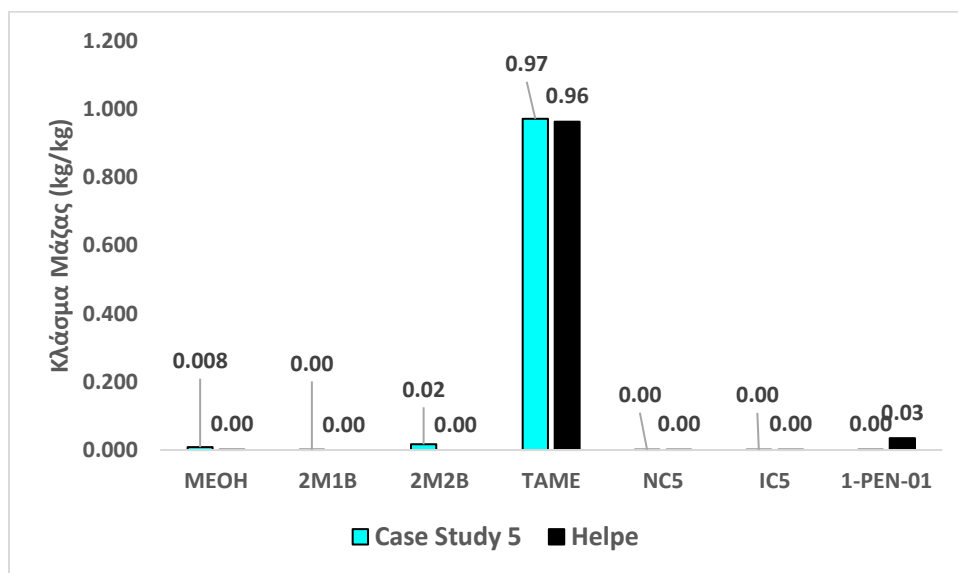
Δοκιμάστηκε λοιπόν, να μειωθεί η ροή εισόδου κατά 17% για να ελεγχθεί αν υπάρχει πρόβλημα με την τροφοδοσία και αν η τελευταία προκαλεί αυτή την απόκλιση στη παροχή του πυθμένα ενώ οι υπόλοιπες λειτουργικές συνθήκες ήταν όπως αυτές του Case Study 1. Για διευκρινιστικούς λόγους το σενάριο αυτό όπου η ροή έχει μειωθεί κατά 17% σε σχέση με την αρχική και οι υπόλοιπες λειτουργικές συνθήκες έμειναν ίδιες όπως αυτές του Case Study 1 θα αποκαλεστεί Case 5. Τα αποτελέσματα για το Case Study 5 όσον αφορά στη θερμοκρασιακή κατανομή τη σύσταση και την απόκλιση των ροών κορυφής και πυθμένα φαίνονται στα παρακάτω Διαγράμματα :



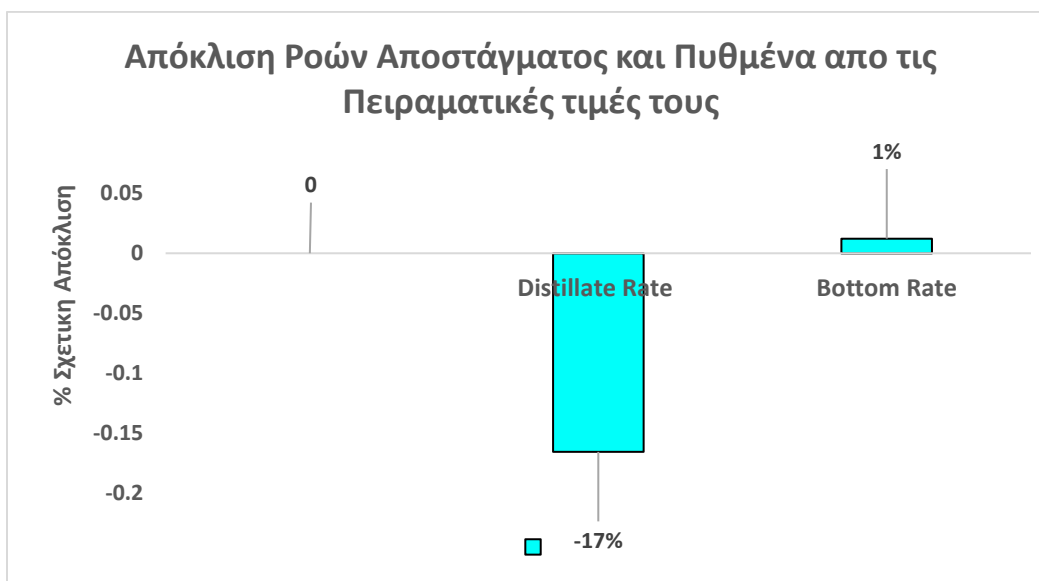
Διάγραμμα 55, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1,5»



Διάγραμμα 56, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριόται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 5»



Διάγραμμα 57, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετρούνται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 5»



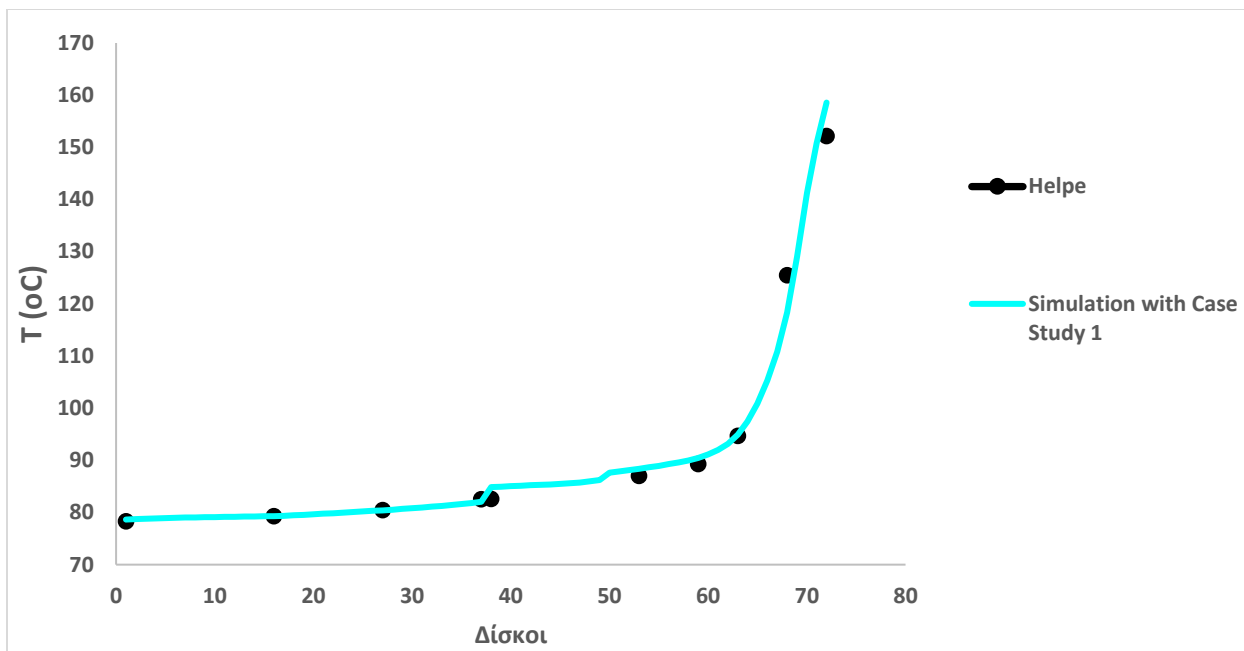
Διάγραμμα 58, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 19-11-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Α.Π.Ε. βάση το Case Study 5»

Από τα παραπάνω Διαγράμματα παρατηρούμε πως μια μείωση στη τροφοδοσία κατά 17% προσομοιώνεται αρκετά ικανοποιητικά τόσο όσον αφορά στο θερμοκρασιακό προφίλ όσο και στη σύσταση κορυφής και πυθμένα. Ωστόσο, αυτό που παρατηρούμε από το Διάγραμμα 58 είναι πως η μείωση της τροφοδοσίας κατά 17% επέφερε σχεδόν μηδενική απόκλιση στην παροχή του πυθμένα σε αντίθεση με τη παροχή του αποστάγματος που πριν τη μείωση της ροής είχε 1% απόκλιση και τώρα έχει 17%. Συμπερασματικά λοιπόν, το σφάλμα στο κλείσιμο του ισοζυγίου μάζας δεν οφείλεται σε έναν μόνο παράγοντα αλλά και στα 6 μετρητικά που συμμετέχουν στην προσομοίωση. Τα 5 αφορούν τις κύριες εισόδους και εξόδους της στήλης και το 6^ο αφορά το λόγο αναρροής. Ωστόσο, είναι σαφές ότι δεν μπορεί να διαπιστωθεί ποιος συνδυασμός σφαλμάτων στις εισόδους-εξόδους οδηγεί στην απαιτούμενη παροχή να αποκλίνει κατά 20%, οπότε γίνεται αποδεκτό το σφάλμα αυτό και συνεχίζεται η προσομοίωση των επόμενων διυλιστηριακών ημερών για να ελεγχθεί αν αυτό το σφάλμα είναι συστηματικό.

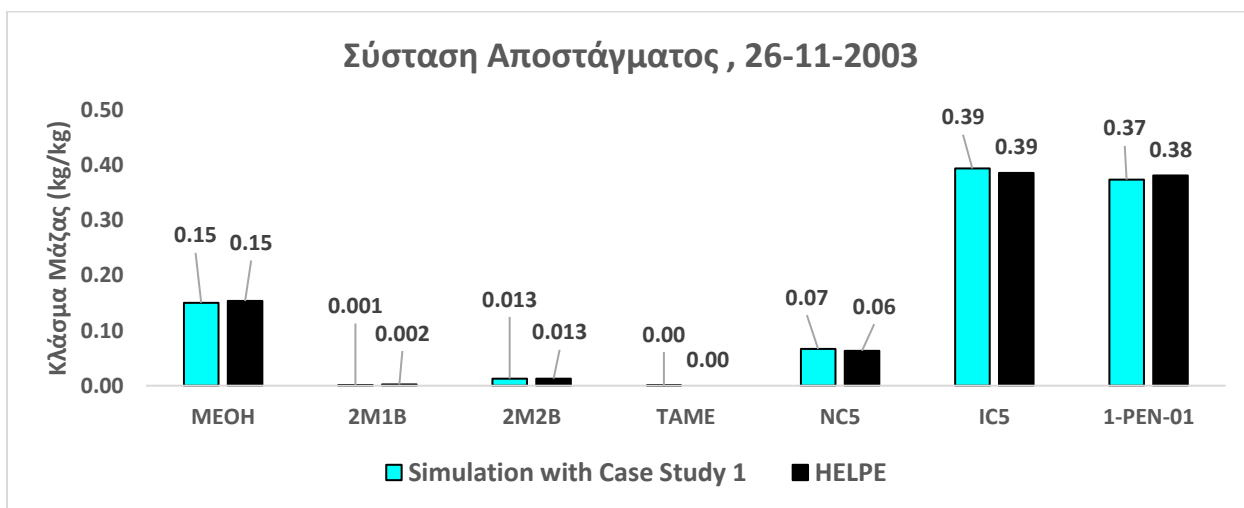
3.3.2. Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Προσομοίωσης των Λειτουργικών Περιόδων της Μονάδας

3.3.2.1. Αρχική Περίοδος Λειτουργίας

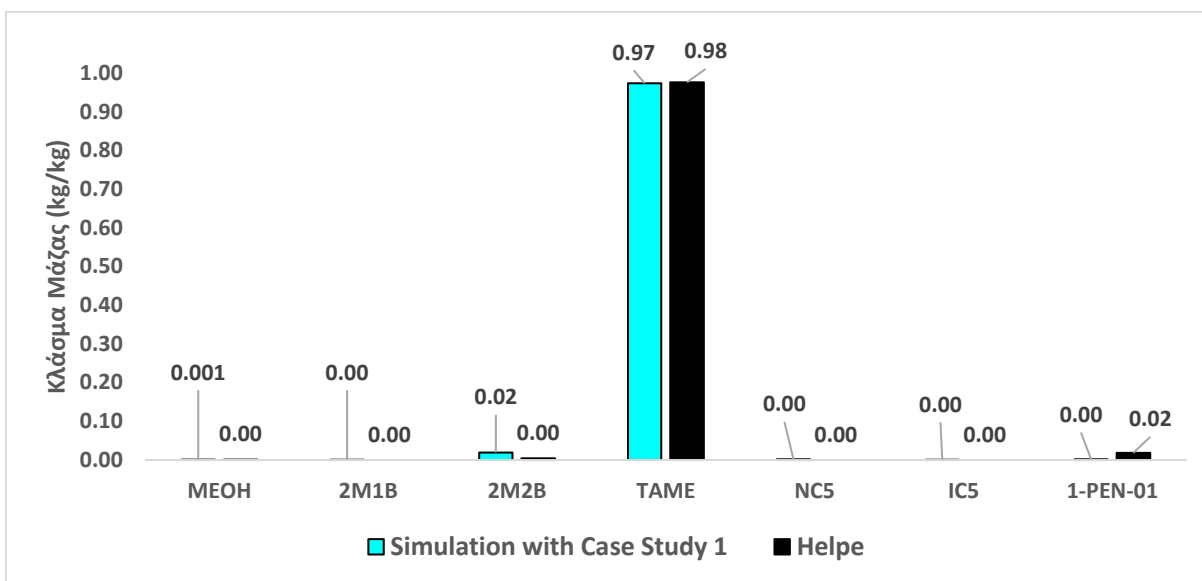
Στα παρακάτω Διαγράμματα παρουσιάζονται τα συνολικά αποτελέσματα που αφορούν και τις υπόλοιπες 4 διυλιστηριακές ημέρες οι οποίες είναι 26-11-2003, 3-12-2003, 10-12-2003 και 17-12-2003. Τα αποτελέσματα αυτών των προσομοιώσεων έχουν προκύψει βασισμένα στο Case Study 1 το οποίο επιτυχημένα προσομοίωσε τη λειτουργία της στήλης στις 19-11-2003, και το οποίο υπενθυμίζεται ότι αποτελείται από έναν συντελεστή Murphree κατά μήκος της στήλης 0.5 και πίεση από το δίσκο 1-37 αυξημένη συν 0.5 bar σε σχέση με το αντίστοιχο μετρητικό της κάθε διυλιστηριακής ημέρας και από το δίσκο 38-72 συν 1 bar. Οι χρησιμοποιούμενες κινητικές είναι αυτές του K4901-R.



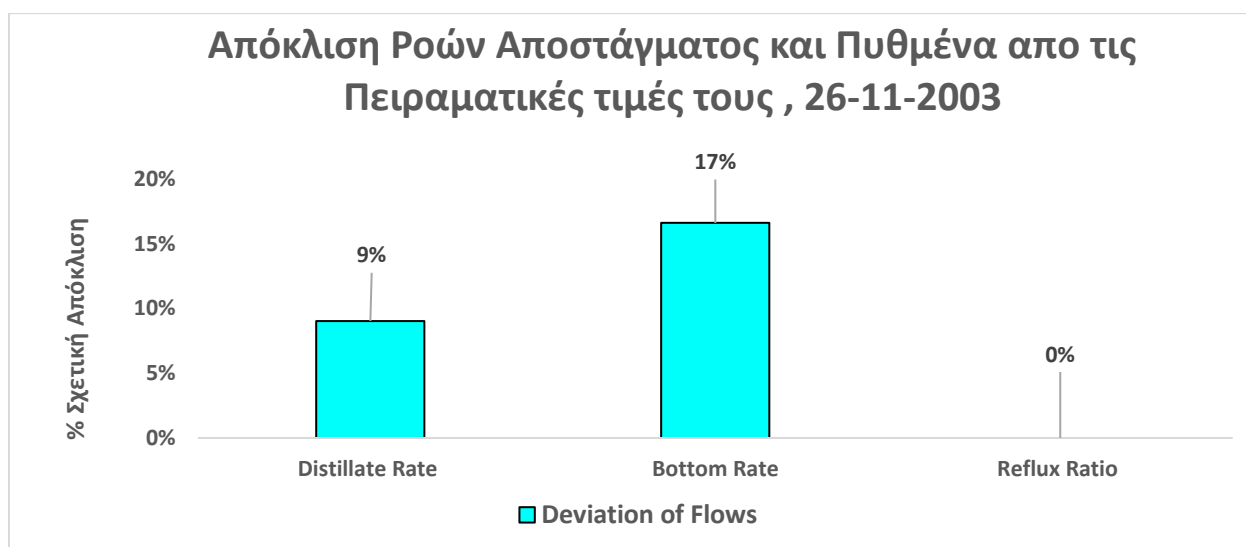
Διάγραμμα 59, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»



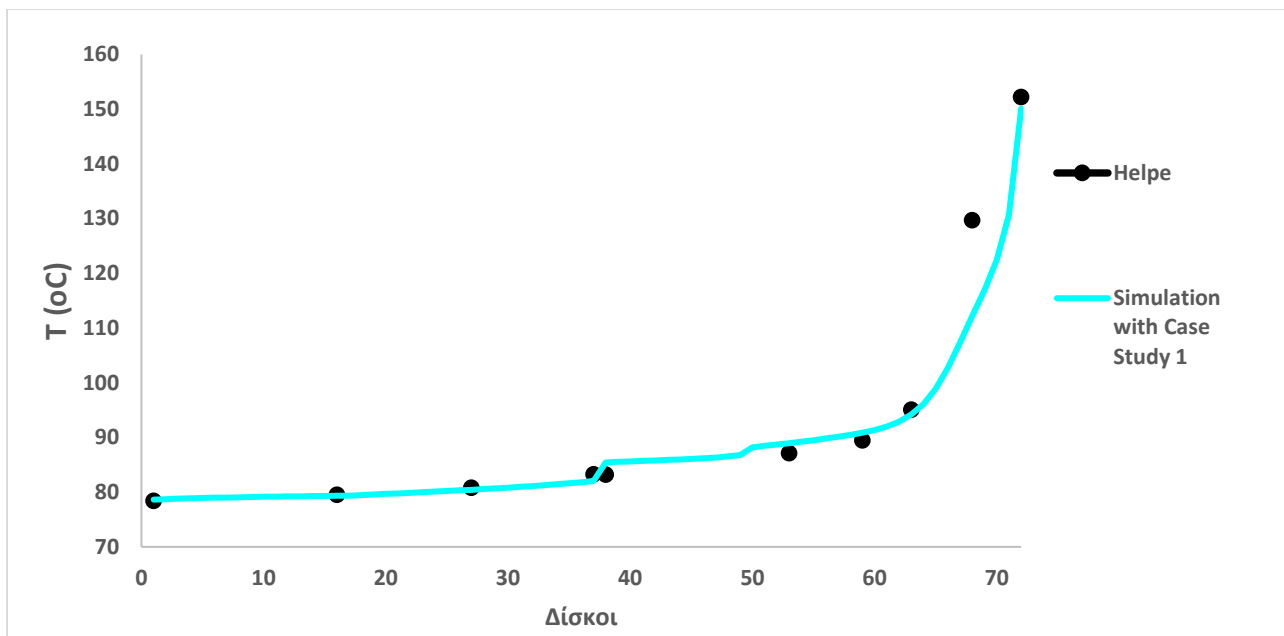
Διάγραμμα 60, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριόται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»



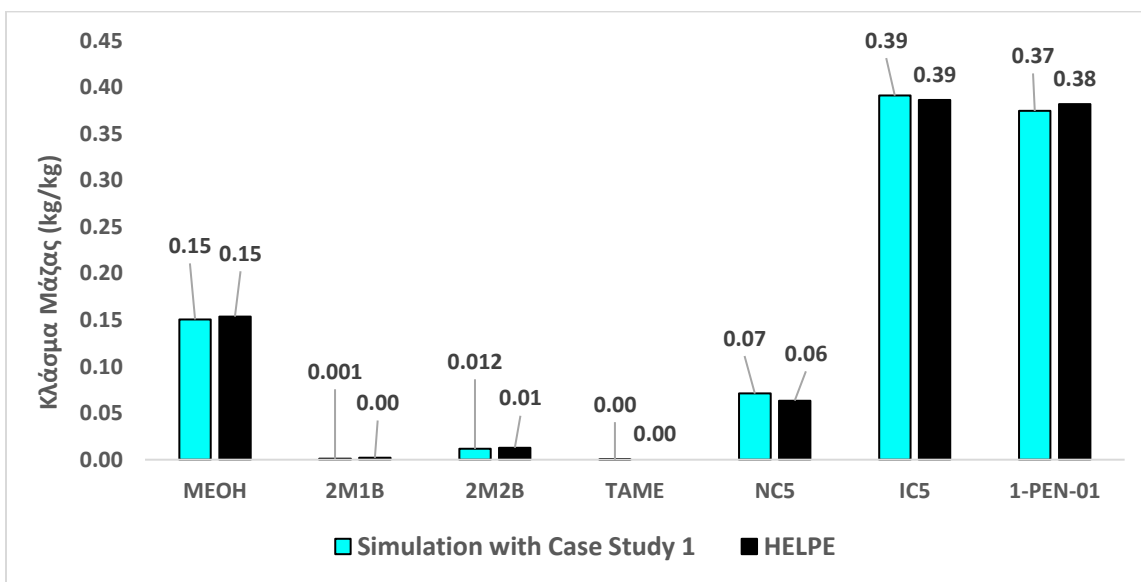
Διάγραμμα 61, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»



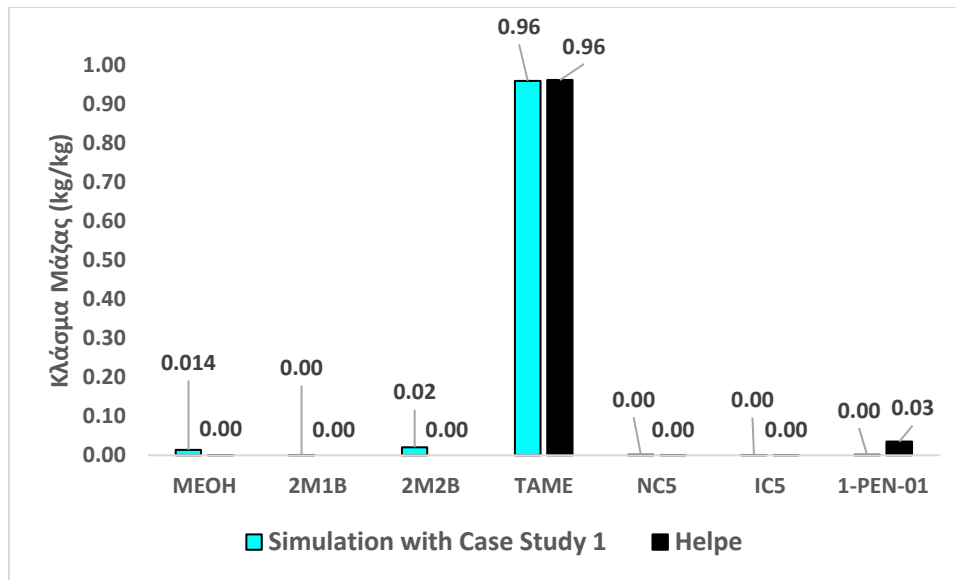
Διάγραμμα 62, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Λ.Π.Ε. βάση το Case Study 1»



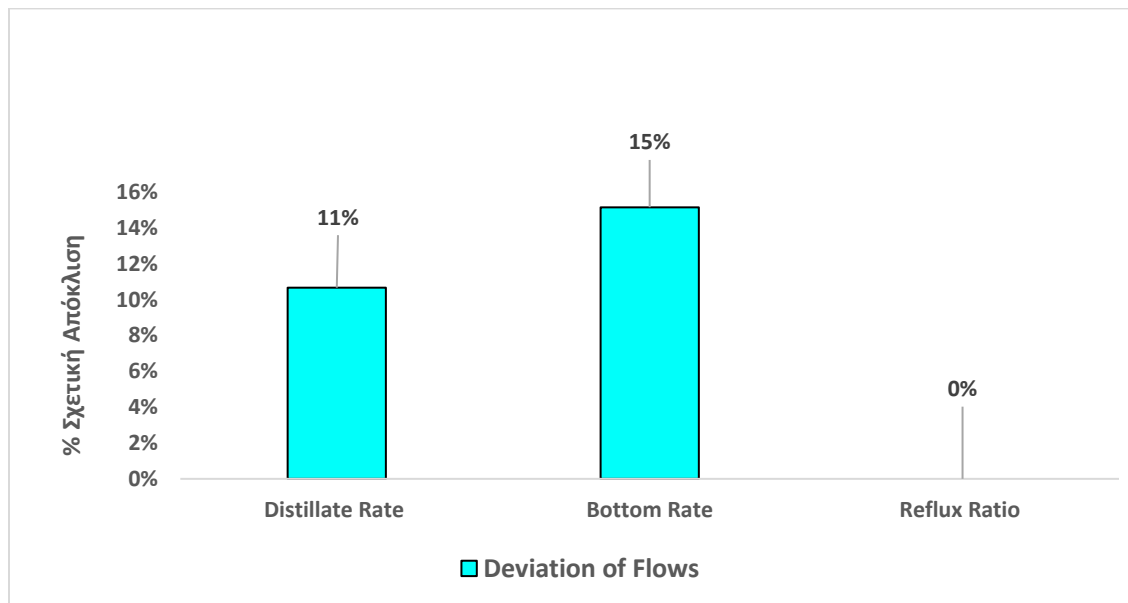
Διάγραμμα 63, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 3-12-2003 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»



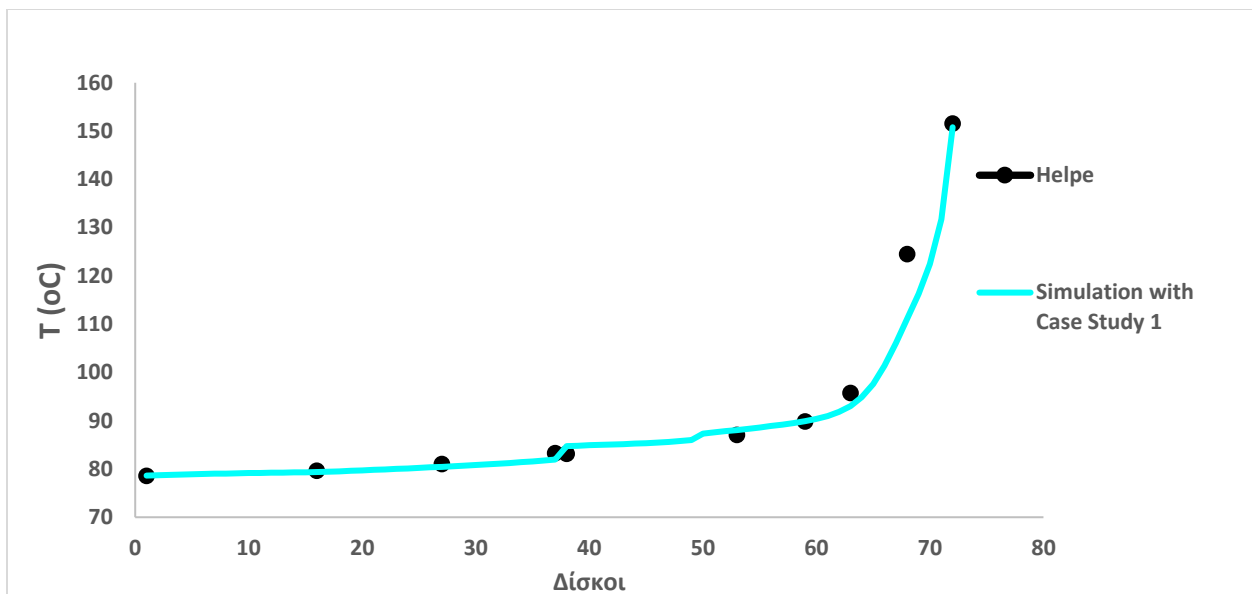
Διάγραμμα 64, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 3-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»



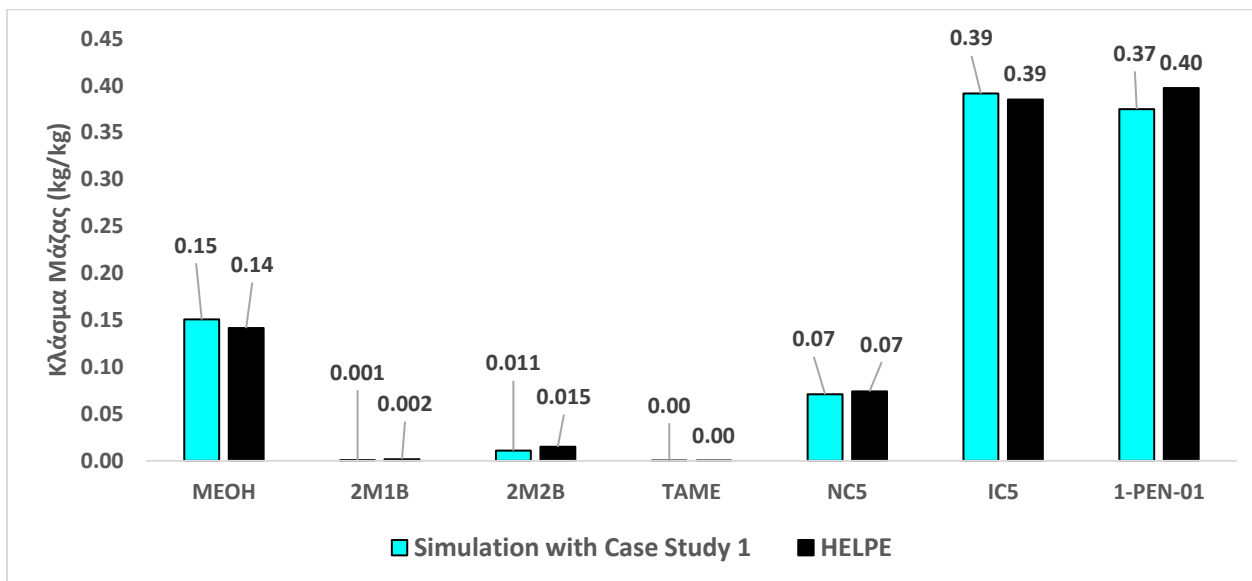
Διάγραμμα 65, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 3-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 »



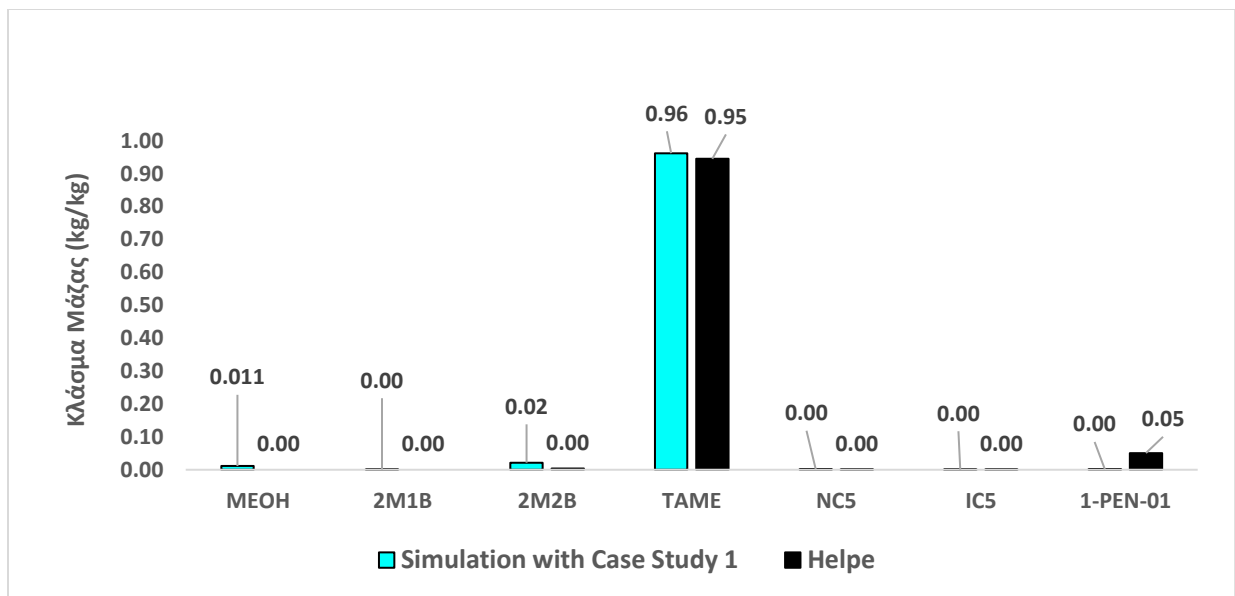
Διάγραμμα 66, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 3-12-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Α.Π.Ε. βάση το Case Study 1 »



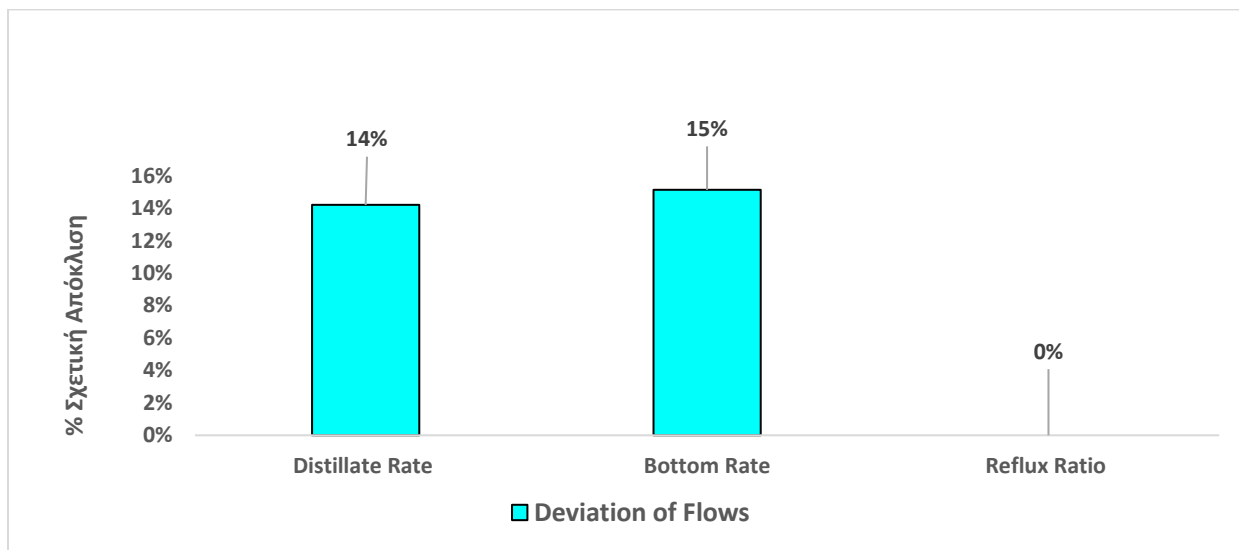
Διάγραμμα 67, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 10-12-2003 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»



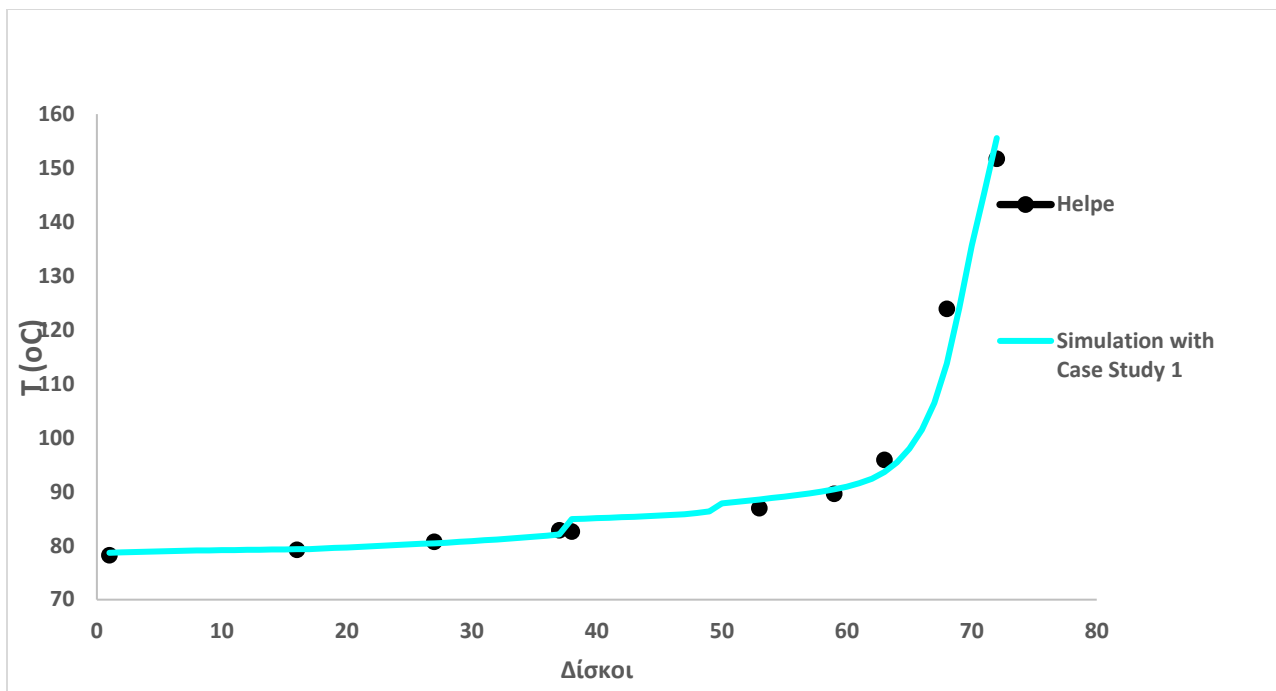
Διάγραμμα 68, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 10-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριόταν από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»



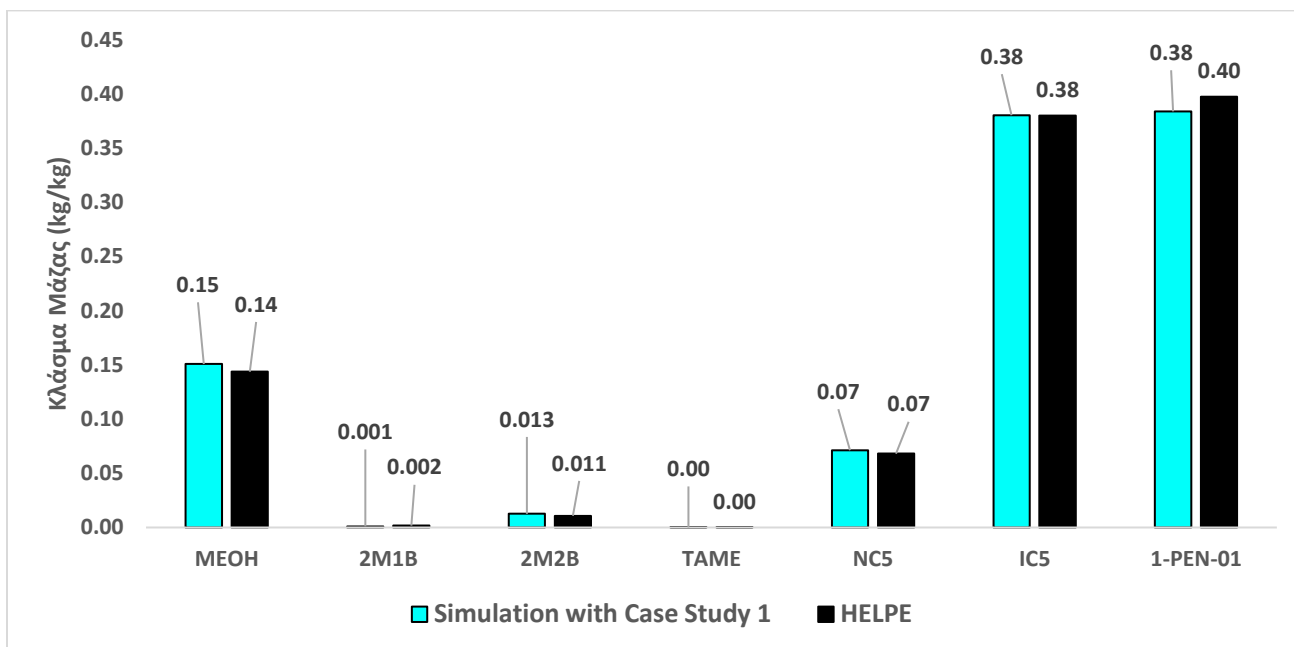
Διάγραμμα 69, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 10-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 »



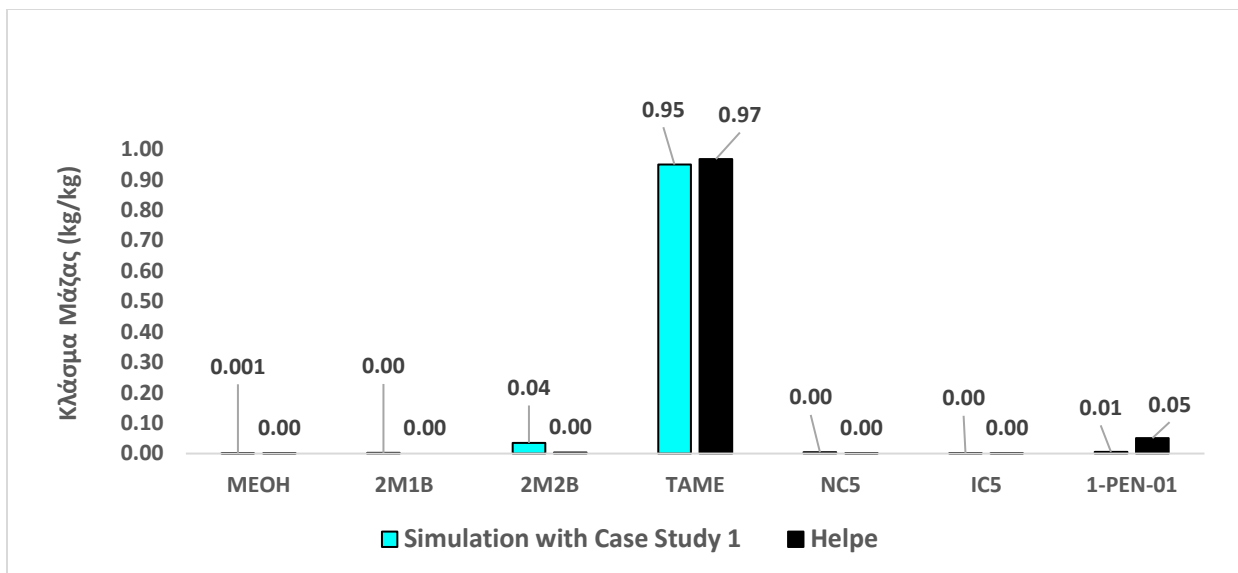
Διάγραμμα 70, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 10-12-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Α.Π.Ε. βάση το Case Study 1 »



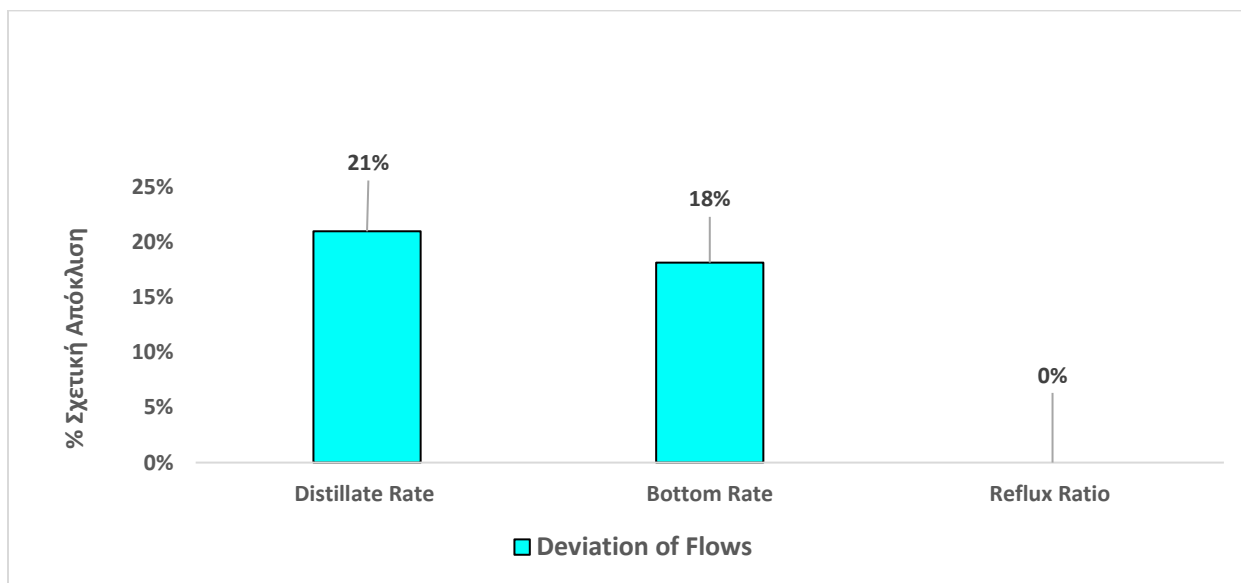
Διάγραμμα 71, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»



Διάγραμμα 72, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριόταν από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1»



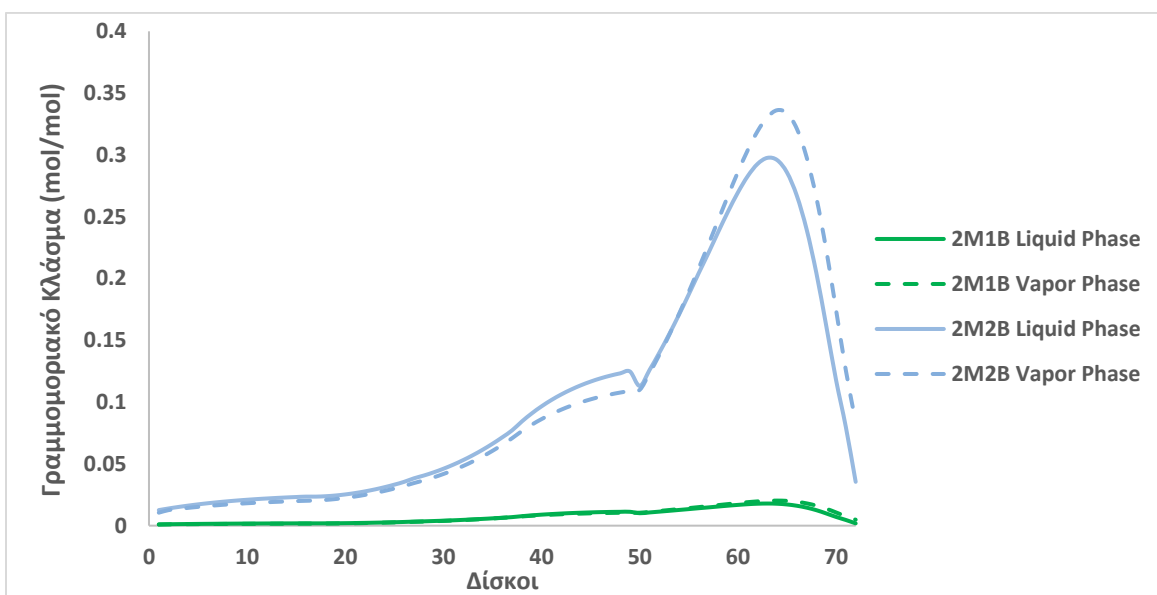
Διάγραμμα 73, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χιμείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 »



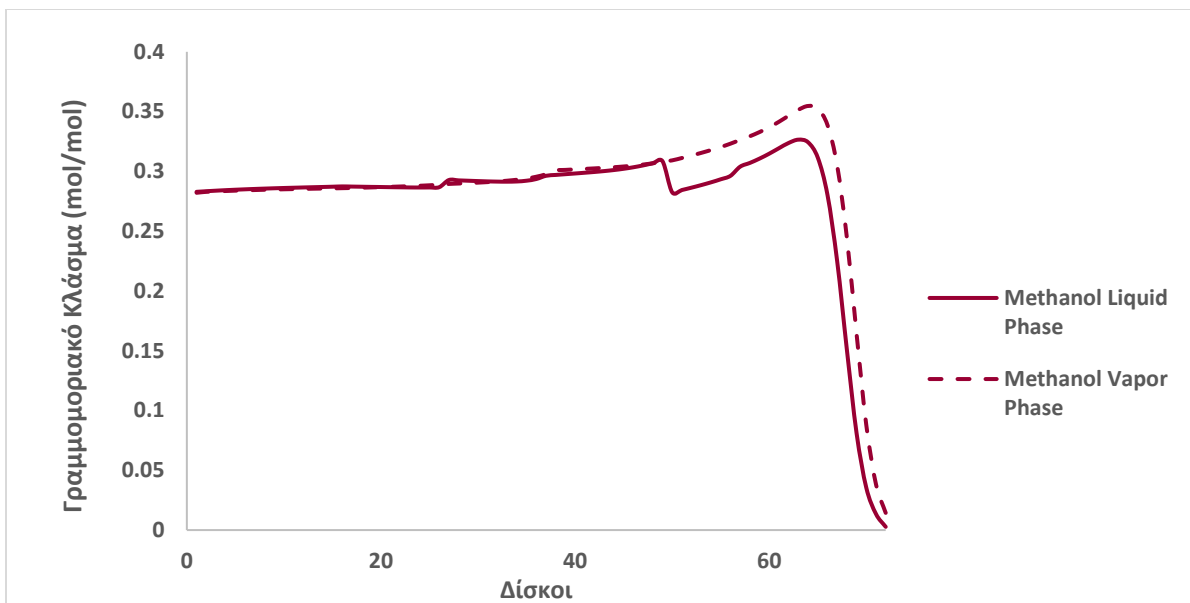
Διάγραμμα 74, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Α.Π.Ε. βάση το Case Study 1 »

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, γίνεται αντιληπτό ότι το Case Study 1 το οποίο ουσιαστικά διαμορφώθηκε στις 19-11-2003 μέσω της προσπάθειας της σωστής πρόβλεψης της θερμοκρασιακής κατανομής μέσα στη στήλη καθώς επίσης και της ορθής πρόβλεψης των συστάσεων κορυφής και πυθμένα, είναι ικανό να προβλέψει με επιτυχία τα ίδια μεγέθη με την ίδια επιτυχία και για τις υπόλοιπες

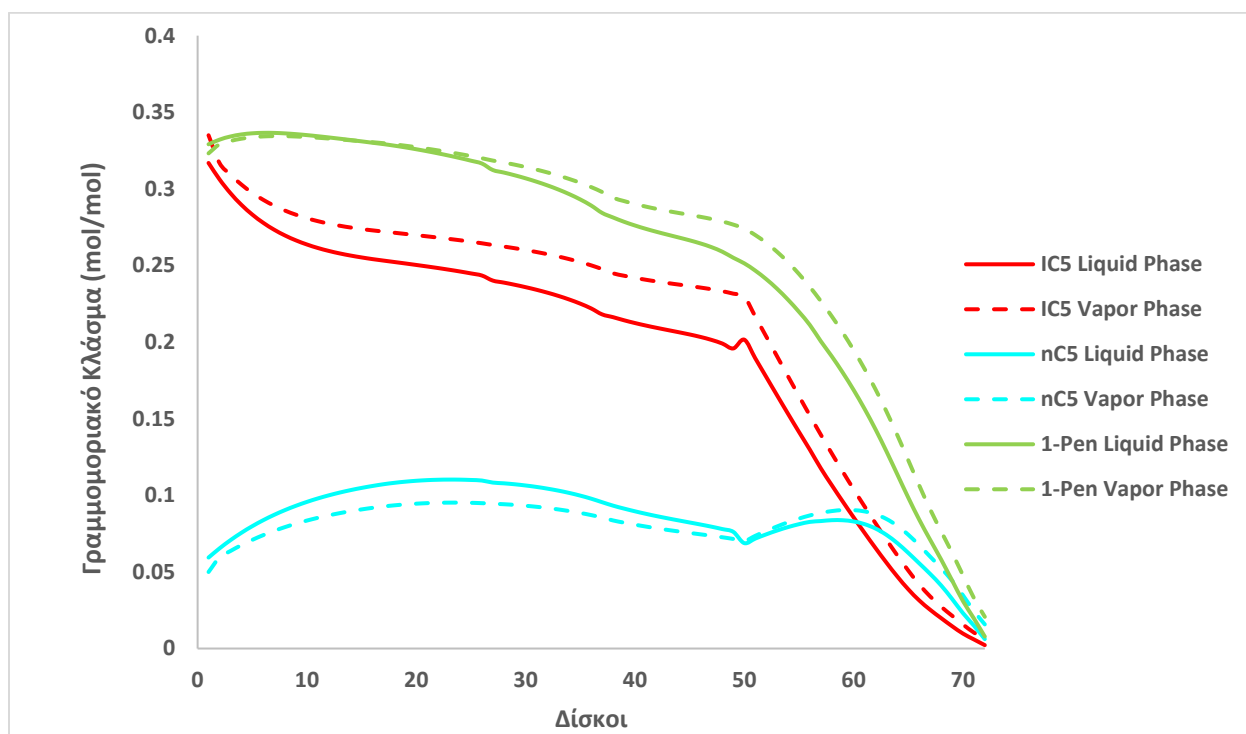
διυλιστηριακές ημέρες .Ακόμα, διαπιστώνεται πως η προσομοίωση είναι επιτυχής τόσο για το κομμάτι των καταλυτικών κλινών της στήλης N4903-N4904 αλλά και στο κομμάτι του καθαρού διαχωρισμού από το δίσκο 38-72 . Το τελευταίο μας υποδεικνύει την ορθότητα των υποθέσεων ου οδήγησαν στη διαμόρφωση του Case Study 1 καθώς και την εγκυρότητα του στη πρόβλεψη του θερμοκρασιακού προφίλ αλλά και των συστάσεων κορυφής και πυθμένα . Σημειώνεται πως το σφάλμα στο κλείσιμο του ισοζυγίου μάζας των Ε.Λ.Π.Ε. επαναλαμβάνεται συστηματικά για όλες τις διυλιστηριακές ημέρες όπως φαίνεται και από τα Διαγράμματα που αποτυπώνουν την απόκλιση των ροών και όπως προαναφέρθηκε είναι ένα σφάλμα του οποίου η πηγή δεν μπορεί να προσδιοριστεί λόγω έλλειψης δεδομένων. Τέλος , διατυπώνεται πως λόγω των πολλών διυλιστηριακών ημέρων προς προσομοίωση άρα και των συνεπαγόμενων αποτελεσμάτων στη συνέχεια επιλέγεται μια από τις παραπάνω διυλιστηριακές ημέρες η 17-12-2003 ώστε να παρουσιαστούν η κατανομή των γραμμομοριακών συστάσεων κατά μήκος της στήλης N4903-N4904:



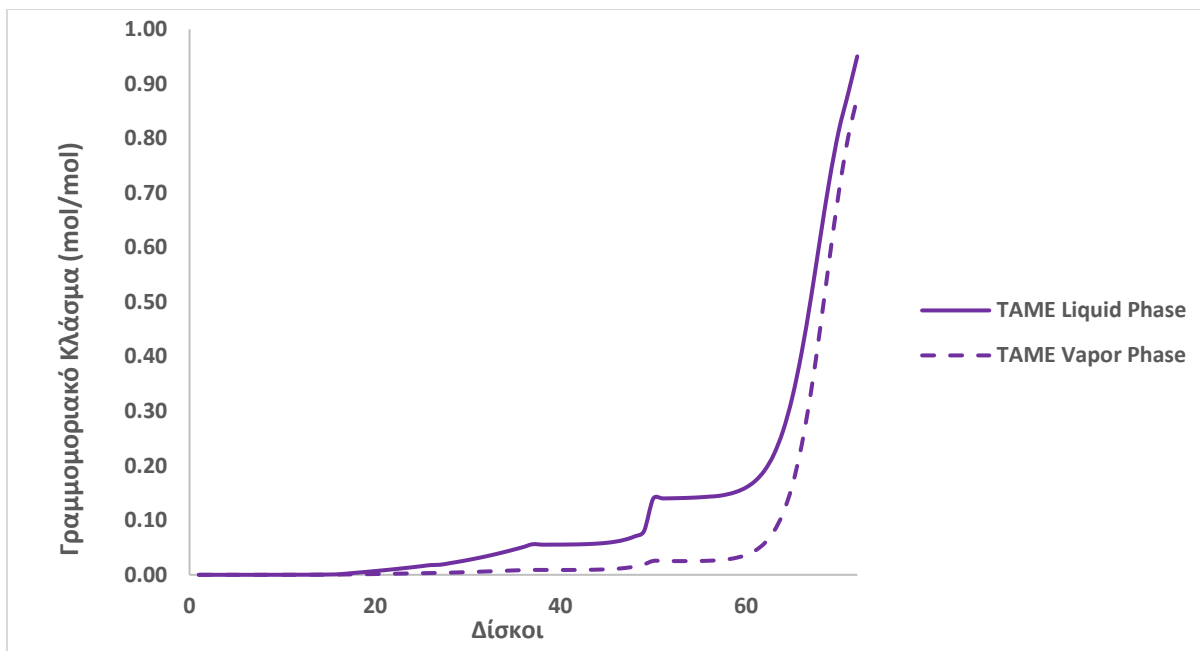
Διάγραμμα 75, «Προφίλ γραμμομοριακών συστάσεων των αντιδρώντων 2M1B,2M2B τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 με βάση το Case Study 1 »



Διάγραμμα 76, «Προφίλ γραμμομοριακών συστάσεων της μεθανόλης τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 με βάση το Case Study 1 »

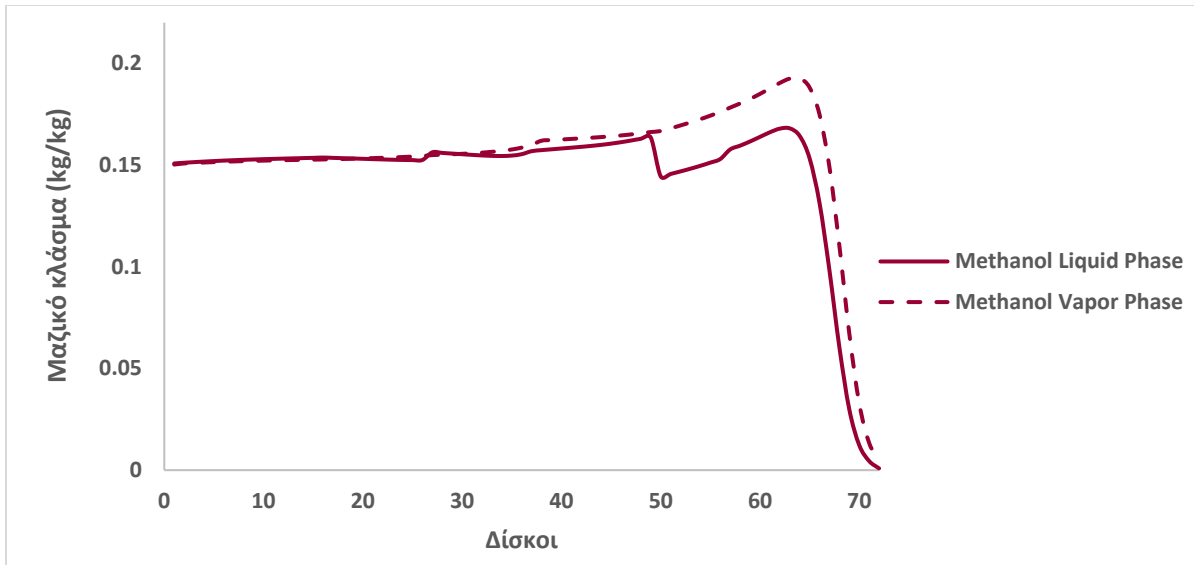


Διάγραμμα 77, «Προφίλ γραμμομοριακών συστάσεων των αδρανών nC5,iC5 ,1-pentene τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 με βάση το Case Study 1 »

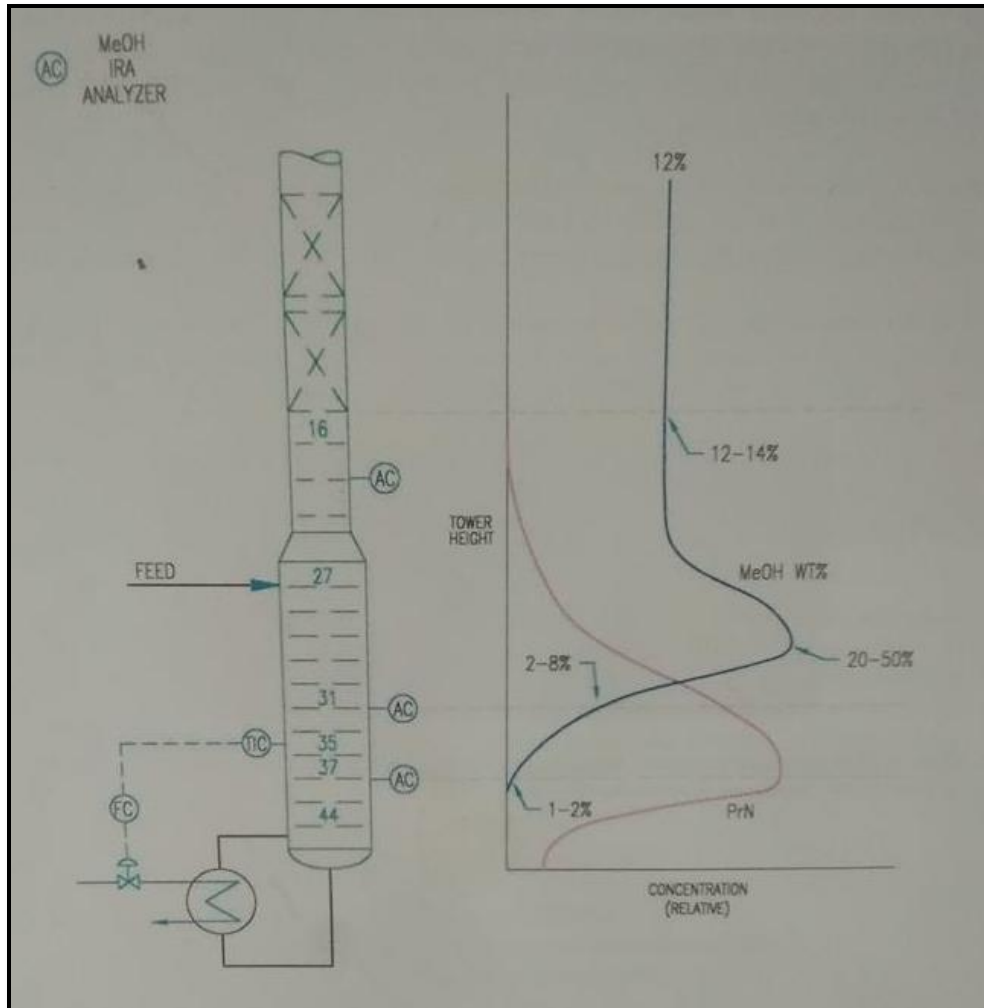


Διάγραμμα 78, «Προφίλ γραμμομοριακής σύστασης του TAME τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 με βάση το Case Study 1»

Αναφορικά με το προφίλ της μεθανόλης στο εγχειρίδιο λειτουργίας των Ε.Λ.Π.Ε δίνεται ένα τυπικό προφίλ της μεθανόλης κατά μήκος της στήλης N4903-N4904 το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 19 . Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι το προφίλ αυτό αντιπροσωπεύει το μαζικό κλάσμα δεδομένου ότι το τελευταίο διευκρινίζεται σε προηγούμενο σημείο στο εγχειρίδιο Λειτουργίας. Κατά συνέπεια , έχοντας ως βάση το προφίλ αυτό ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η συγκριτική αξιολόγηση του προφίλ της μεθανόλης όπως δίνεται από την Αμερικάνικη Εταιρεία σε σχέση με αυτό που προβλέπει η προσομοίωση. Στο παρακάτω Διάγραμμα παρουσιάζεται η κατανομή της σύστασης (κατά μάζα) της μεθανόλης κατά μήκος της στήλης και στην ακριβώς επόμενη εικόνα παρουσιάζεται το αντίστοιχο προφίλ από την Αμερικάνικη Εταιρεία :



Διάγραμμα 79, «Προφίλ μαζικής σύστασης της μεθανόλης τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 με βάση το Case Study 1 »



Σχήμα 20 , «Προφίλ σύστασης της μεθανόλης κατά μήκος της στήλης N4903-N4904 όπως λαμβάνεται από το εγχειρίδιο λειτουργίας της μονάδας των Ε.Α.Π.Ε.»

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 1 , η πρόβλεψη της προσομοίωσης συμφωνεί με αυτή της Αμερικάνικης Εταιρείας , πράγμα το οποίο συμπληρωματικά επιβεβαιώνει την επιτυχία της προσομοίωσης να προβλέψει σωστά τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος , λαμβάνοντας υπόψη τη ταύτιση της γραμμομοριακής σύστασης της υγρής και της αέριας φάσης της μεθανόλης περίπου από το δίσκο και 1-50 διαπιστώνεται πως η μεθανόλη σε αυτή τη περιοχή βρίσκεται στην αζεοτροπική της σύσταση.

3.3.2.2. Μέση Περίοδος Λειτουργίας

Αναφορικά με τη μέση περίοδο λειτουργίας της μονάδας , όπως αναλύθηκε και παραπάνω υπάρχει το πρόβλημα της ασυμφωνίας της πειραματικής σύστασης της μεθανόλης με αυτή της προσομοίωσης . Η ασυμφωνία αυτή βασιζόμενη στη διαφορετική μετατροπή των ισοαμυλενίων σε σχέση με αυτή της μεθανόλης στον αδιαβατικό αντιδραστήρα υποδεικνύει την ύπαρξη ενός προβλήματος με τη σύσταση της μεθανόλης και για αυτό το λόγο η προσομοίωση στο M.O.R. της μονάδας δεν θα γίνει συνδέοντας σειριακά τον αδιαβατικό αντιδραστήρα με την στήλη N4903-N4904 , αλλά θα θεωρηθεί ξεχωριστά ένα ρεύμα που θα έχει την πειραματική σύσταση του χημείου στην έξοδο του αδιαβατικού αντιδραστήρα και το τελευταίο θα αποτελέσει την τροφοδοσία της στήλης .Όσον αφορά στις βασικές λειτουργικές παραμέτρους της προσομοίωσης όπως η κατανομή της πίεσης στη στήλη , ο συντελεστής Murphree , και η απενεργοποίηση του καταλύτη στις καταλυτικές κλίνες του N4903-N4904 , οι οποίες αποτέλεσαν σημεία κλειδιά για τη σωστή πρόβλεψη των αποτελεσμάτων του S.O.R. , οι δύο πρώτες στο M.O.R. θα θεωρηθούν ίδιες με του S.O.R. ενώ η απενεργοποίηση του καταλύτη παραμένει μια ελεύθερη μεταβλητή . Βασιζόμενοι στην ανάλυση που έχει ήδη γίνει για την απενεργοποίηση των καταλυτικών κλινών στην παράγραφο 3.2.2.2.3. , και ότι η τελευταία θα πρέπει να είναι σίγουρα μικρότερη από αυτή του K4901 , θεωρήθηκε έπειτα από δοκιμές ένας συντελεστής για την ενεργότητα των αντιδράσεων της τάξεως του 70% (δηλαδή 30% απενεργοποίηση) όπως φαίνεται παρακάτω :

$$\eta_2 = \eta_3 = \eta_1 + 0.05 \quad (2.2.1)$$

$$\eta_{1, RD \text{ packing}} = 0.7$$

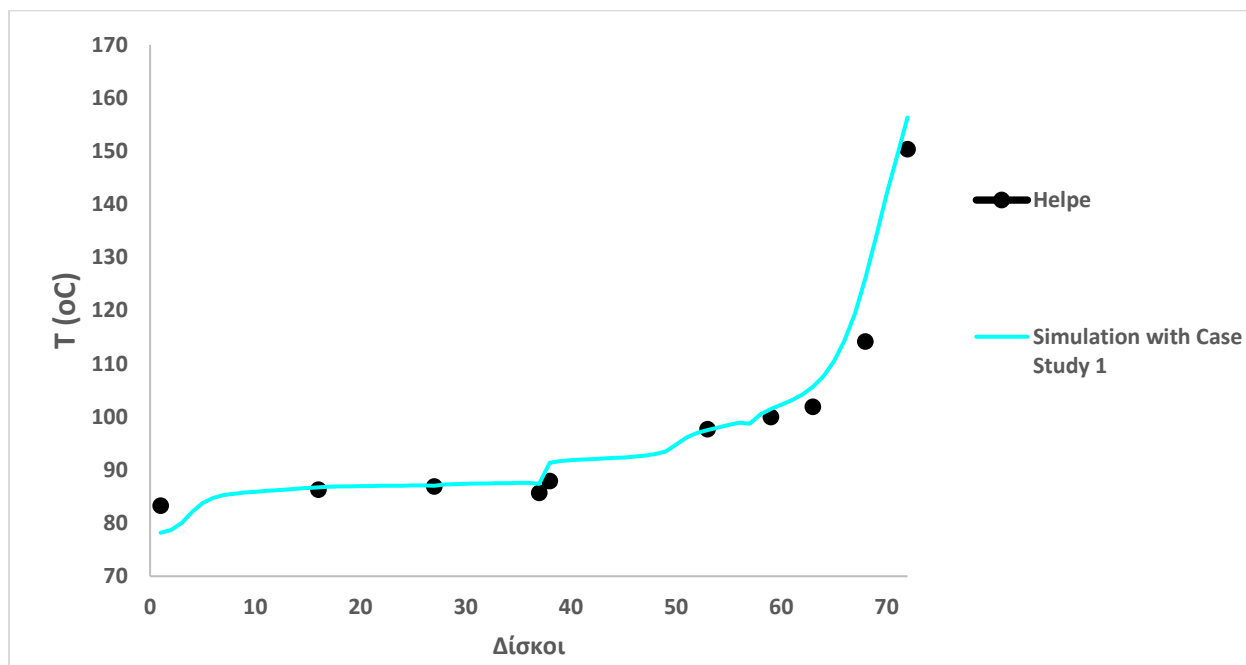
$$\eta_{2, RD \text{ packing}} = \eta_{3, RD \text{ packing}} = 0.75$$

Οι τελικές χρησιμοποιούμενες κινητικές φαίνονται στον παρακάτω πίνακα :

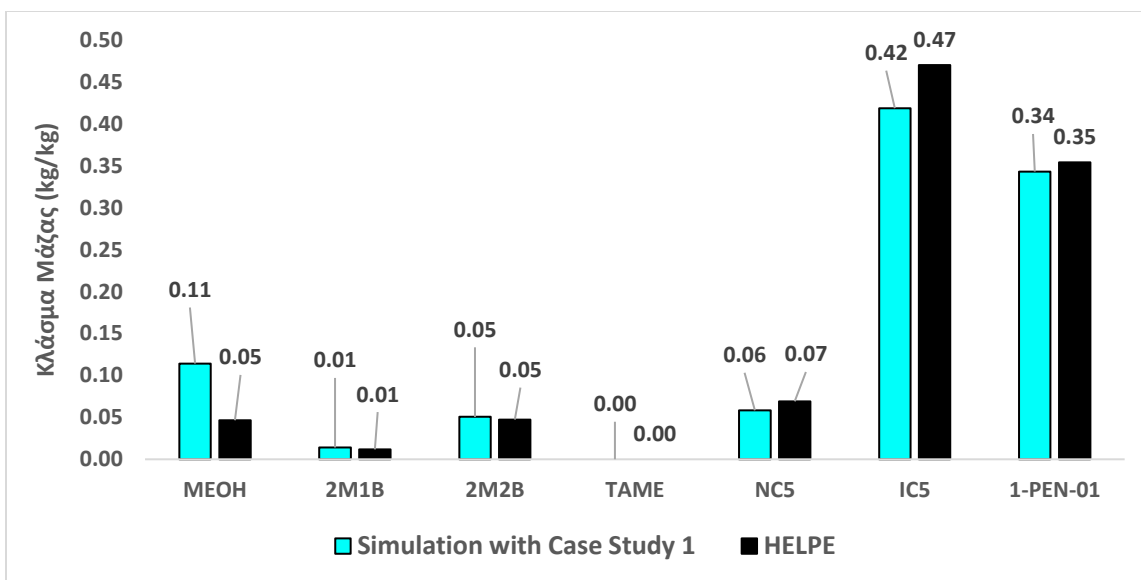
Πίνακας 19, Χρησιμοποιούμενες κινητικές του μοντέλου Power-law για τις αντιδράσεις των καταλυτικών κλινών του N4903-N4904 για το M.O.R.

N4903-N4904 – M.O.R.						
Reactions	$A_{fi}(\text{kmol} / \text{s kg})$	$E_{fi} (\text{kJ/mol})$	$A_{bi}(\text{kmol} / \text{s kg})$	$E_{bi} (\text{kJ/mol})$	$DH_{rxn}(\text{kJ/mol})$	K_{ai}
Reaction 1	1.37E+08	76.1037	1.65E+11	110.541	-34.44	0.00056
Reaction 2	1.24E+11	98.2302	1.16E+14	124.994	-26.76	0.00089
Reaction 3	2.04E+10	96.5226	3.69E+10	104.196	-7.67	0.55

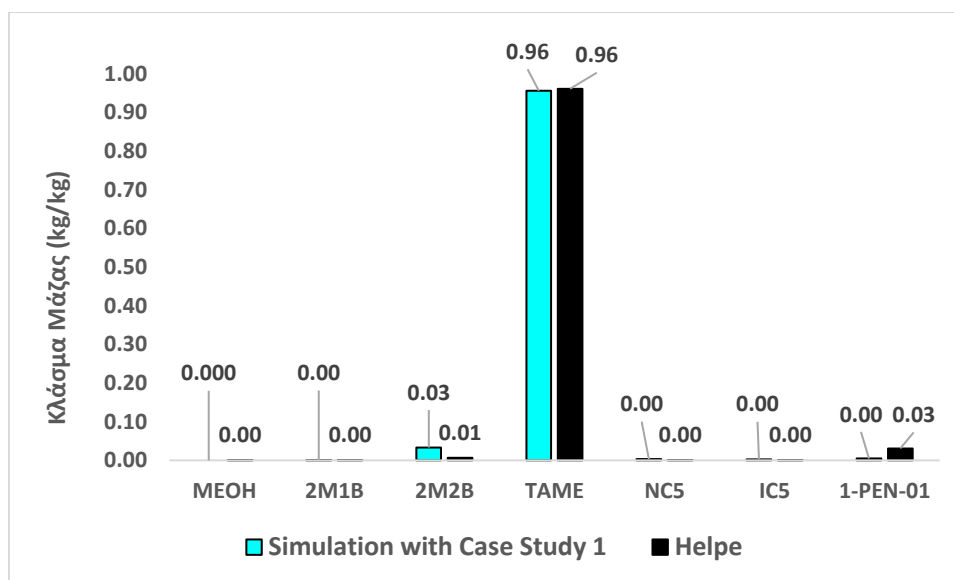
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όσον αφορά το θερμοκρασιακό προφίλ και τη σύσταση του αποστάγματος και του προϊόντος πυθμένα και για τις δύο διωλιστηριακές ημέρες :



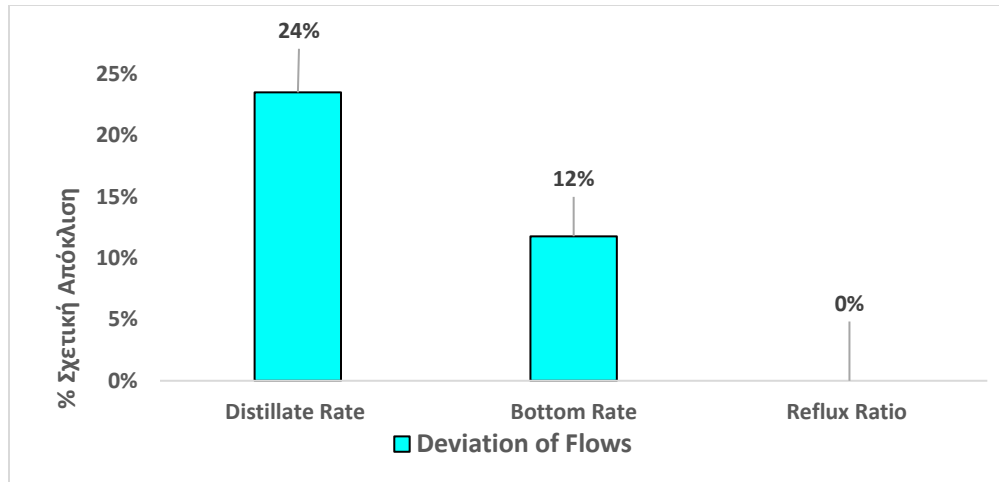
Διάγραμμα 80, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-11-2009 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%»



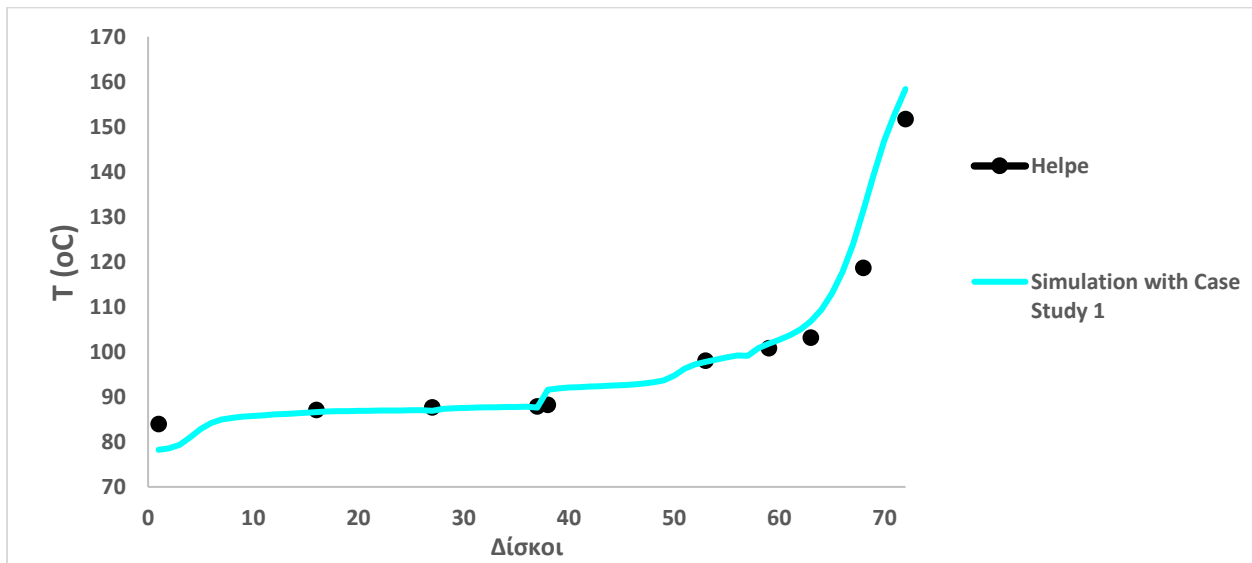
Διάγραμμα 81, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-11-2009 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%»



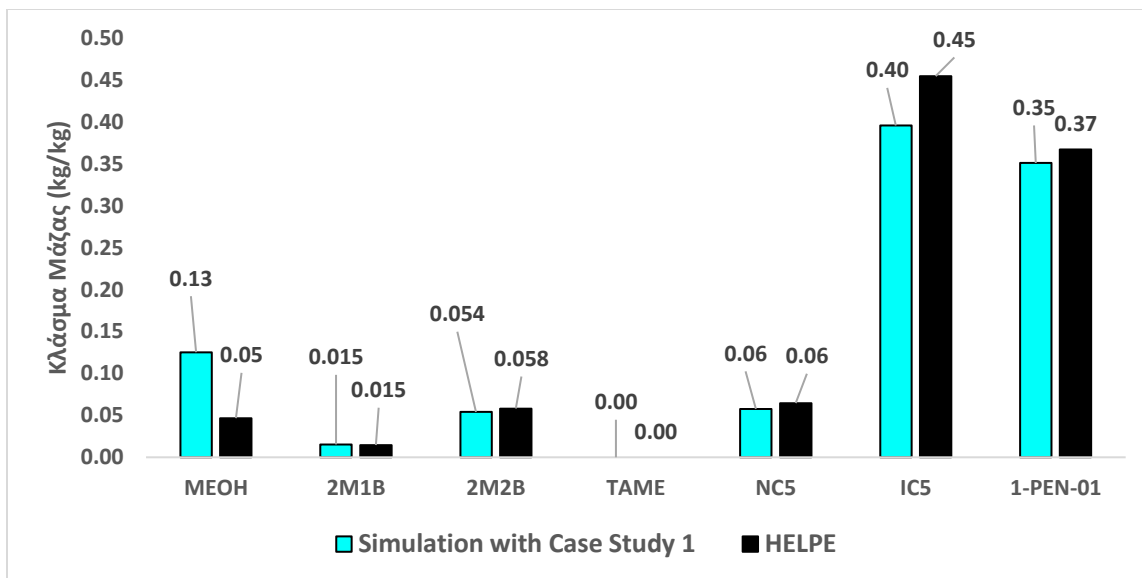
Διάγραμμα 82, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%»



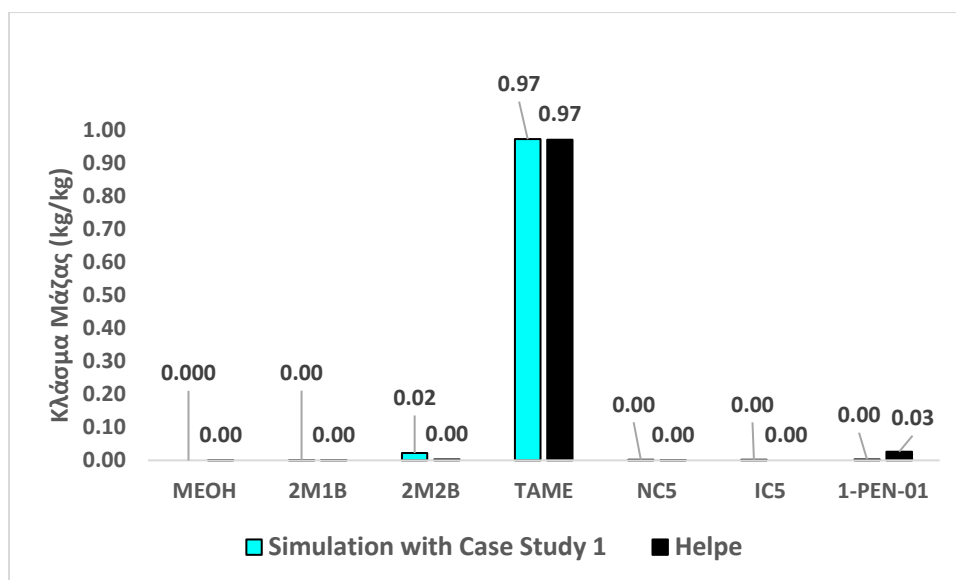
Διάγραμμα 83, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 17-12-2003 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Α.Π.Ε. βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%»»



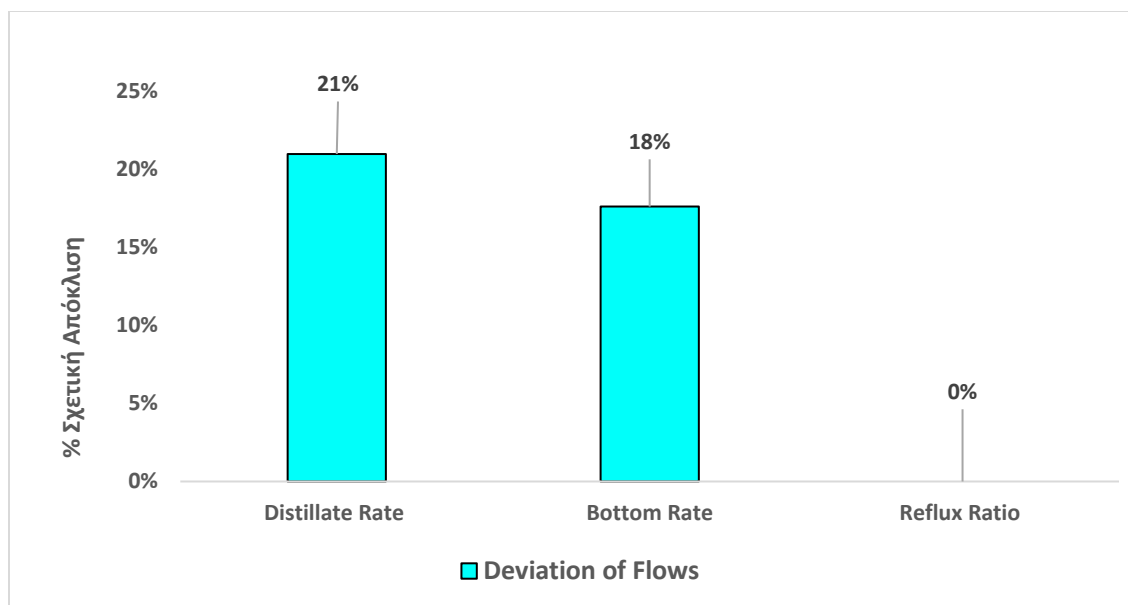
Διάγραμμα 84, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-11-2009 όπως μετρώνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%»»



Διάγραμμα 85, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-11-2009 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%»

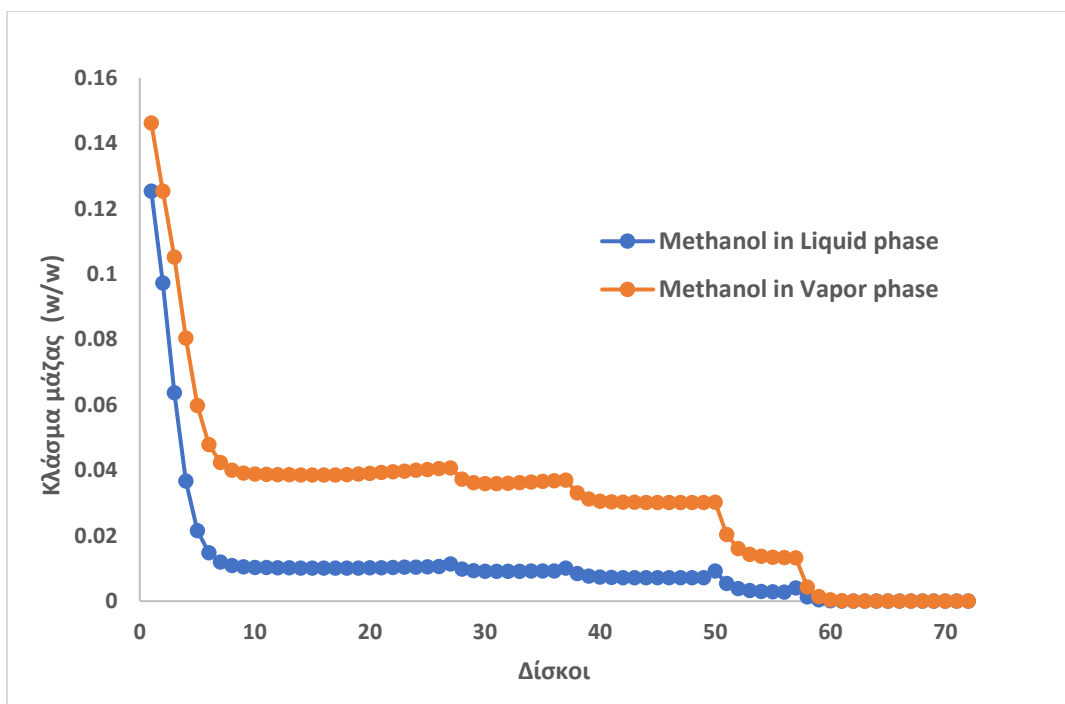


Διάγραμμα 86, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-11-2009 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%»



Διάγραμμα 87, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-11-2009 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Α.Π.Ε. βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30%»

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε πως οι συστάσεις όλων των συστατικών προβλέπονται σωστά και για τις δύο διυλιστηριακές ημέρες εκτός από της μεθανόλης που εκ των προτέρων αναλύθηκε το πρόβλημα με τη σύσταση της . Η προσομοίωση προβλέπει μια σύσταση της τάξεως του 13% w/w ενώ το χημείο μετράει 5% w/w , το οποίο πρόβλημα αποτυπώνεται και στο θερμοκρασιακό προφίλ στη κορυφή της στήλης N4903-N4904 και στις δύο διυλιστηριακές ημέρες. Παρατηρείται μια απότομη μείωση της θερμοκρασίας όσο προσεγγίζεται ο συμπυκνωτήρας η οποία οφείλεται στην απότομη αύξηση της μεθανόλης. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται και από το Διάγραμμα 88 όπου αποτυπώνεται σύστασης της μεθανόλης κατά μήκος της στήλης για της 25-11-2009 :



Διάγραμμα 88, «Προφίλ γραμμομοριακών συστάσεων των αντιδρώντων 2M1B,2M2B τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση κατά μήκος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-11-2009 με βάση το Case Study 1 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 30% »

Από το παραπάνω Διάγραμμα επιβεβαιώνεται η προηγούμενη διατύπωση ότι η απότομη αύξηση της μεθανόλης στα τελευταία στάδια προς στο συμπυκνωτήρα οδηγεί στην απότομη μείωση της θερμοκρασίας ενώ επίσης γίνεται η παρατήρηση ότι το συνολικό προφίλ της μεθανόλης στο M.O.R. διαφέρει σημαντικά από το αντίστοιχο στο S.O.R. για τις δεδομένες λειτουργικές συνθήκες και μάλιστα δεν συμφωνεί με το πρότυπο προφίλ της μεθανόλης από την Αμερικάνικη Εταιρεία.

3.3.2.3. Τελική Περίοδος Λειτουργίας

Περνώντας τώρα στη τελευταία λειτουργική περίοδο της μονάδας όπου είναι περίπου 12 χρόνια μετά την αρχή λειτουργίας της μονάδας και πλέον το πρόβλημα με τη μεθανόλη έχει επιλυθεί όπως περιεγράφηκε και στην ανάλυση της αντίστοιχης περιόδου λειτουργίας του αδιαβατικού αντιδραστήρα ακολουθείται μια διαφορετική προσέγγιση .Αρχικά , όπως και στη μέση περίοδο λειτουργίας της μονάδας πρέπει να υποθεθεί μια απενεργοποίηση για την αντίδραση , η οποία θα θεωρηθεί γραμμική για αρχή καθώς όπως δοκιμάστηκε στο M.O.R. το οποίο χρονικά ήταν μετά από 6 χρόνια μια απενεργοποίηση στο καταλύτη της τάξεως του 30% έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά τη σύσταση των ισοαμυλενίων και του TAME, άρα μετά από 12 χρόνια η απενεργοποίηση θα θεωρηθεί 60% . Είναι σαφές ότι τα αποτελέσματα της σύστασης του αποστάγματος και του πυθμένα θα υποδείξουν την ορθότητα αυτής της επιλογής. Όσον αφορά στη

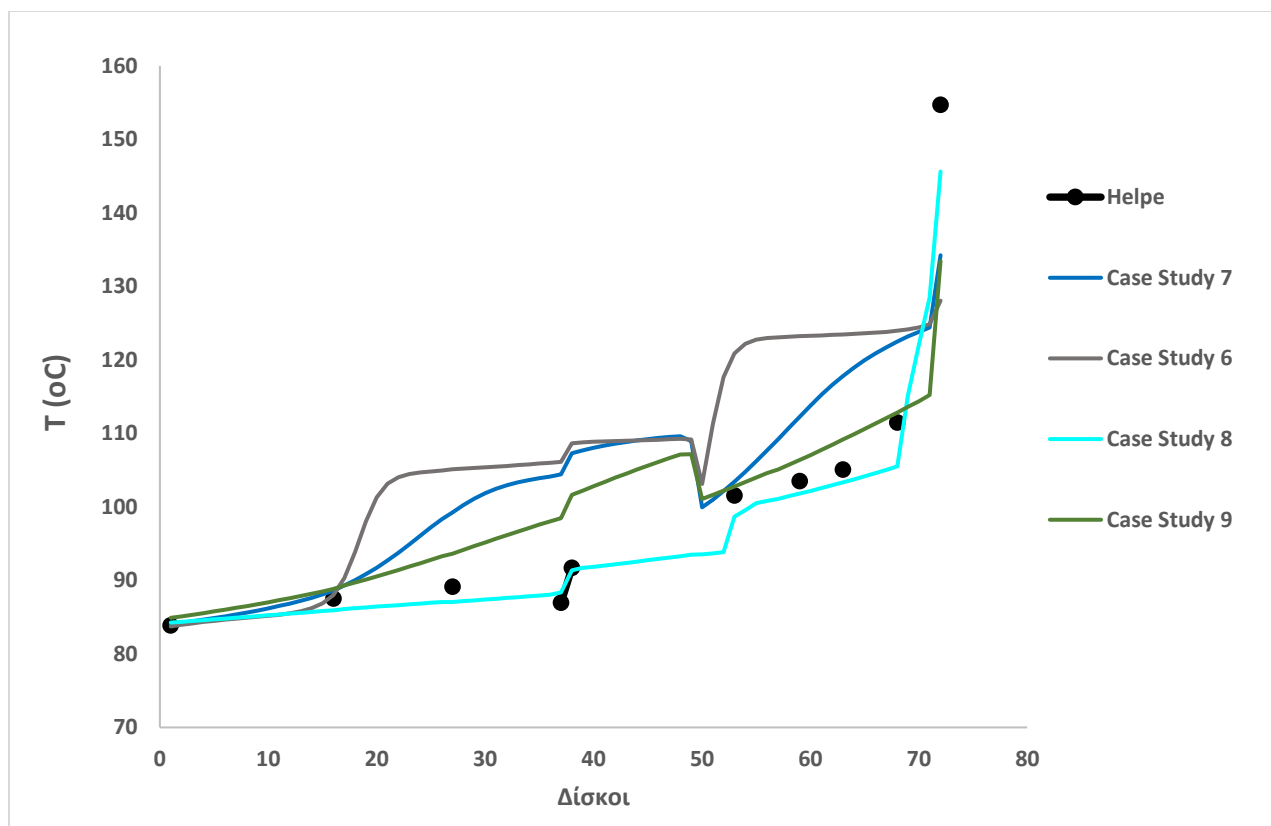
πίεση ,η πίεση θα συνεχίσει να διατηρείται όπως στο Case study 1 , δηλαδή όσο δείχνει κάθε φορά το μετρητικό του διωλιστηρίου +0.5 bar για τους δίσκους 1-37 και +1 bar για τους 38-72.Το σενάριο τροποποιείται για το συντελεστή Murphree διότι όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του παρακάτω Διαγράμματος μια ενιαία κατανομή του Murphree αποτυγχάνει πλήρως να προσομοιώσει τα πειραματικά δεδομένα .Στο Διάγραμμα 89 αποτυπώνονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για 4 διαφορετικά Case Studies τα οποία αναλύονται παρακάτω:

Στο **Case Study 6** προσομοιώνεται η λειτουργία της στήλης για πίεση στους δίσκους 1-37 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 0.5 bar και στους δίσκους 38-72 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 1 bar διατηρώντας σταθερή τη πτώση πίεσης κατά μήκος αυτών . Επίσης , έχει χρησιμοποιηθεί συντελεστής Murphree ίσος με 0.5 για όλη τη στήλη , με το Holdup=50 kg και κινητικές με την ενεργότητα του καταλύτη στο 40% της αρχικής ενεργότητας (Πίνακας 20)

Στο **Case Study 7** προσομοιώνεται η λειτουργία της στήλης για πίεση στους δίσκους 1-37 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 0.5 bar και στους δίσκους 38-72 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 1 bar διατηρώντας σταθερή τη πτώση πίεσης κατά μήκος αυτών . Επίσης , έχει χρησιμοποιηθεί συντελεστής Murphree ίσος με 0.1 για όλη τη στήλη , με το Holdup=50 kg και κινητικές με την ενεργότητα του καταλύτη στο 40% της αρχικής ενεργότητας (Πίνακας 20)

Στο **Case Study 8** προσομοιώνεται η λειτουργία της στήλης για πίεση στους δίσκους 1-37 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 0.5 bar και στους δίσκους 38-72 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 1 bar διατηρώντας σταθερή τη πτώση πίεσης κατά μήκος αυτών . Επίσης , έχει χρησιμοποιηθεί κατανομή του συντελεστή Murphree κατά μήκος της στήλης , με τους δίσκους 1-68 να διατηρούν μια κατανομή του συντελεστή αυτού γύρω στο 5-10% , ενώ οι δίσκοι 69-71 χρειάστηκαν μια τιμή του συντελεστή Murphree ίσο με 0.8. Παρακάτω επεξηγείται η διαδικασία με την οποία επιλέχθηκε αυτή η κατανομή. Το Holdup=50 kg και κινητικές με την ενεργότητα του καταλύτη στο 40% της αρχικής ενεργότητας (Πίνακας 20)

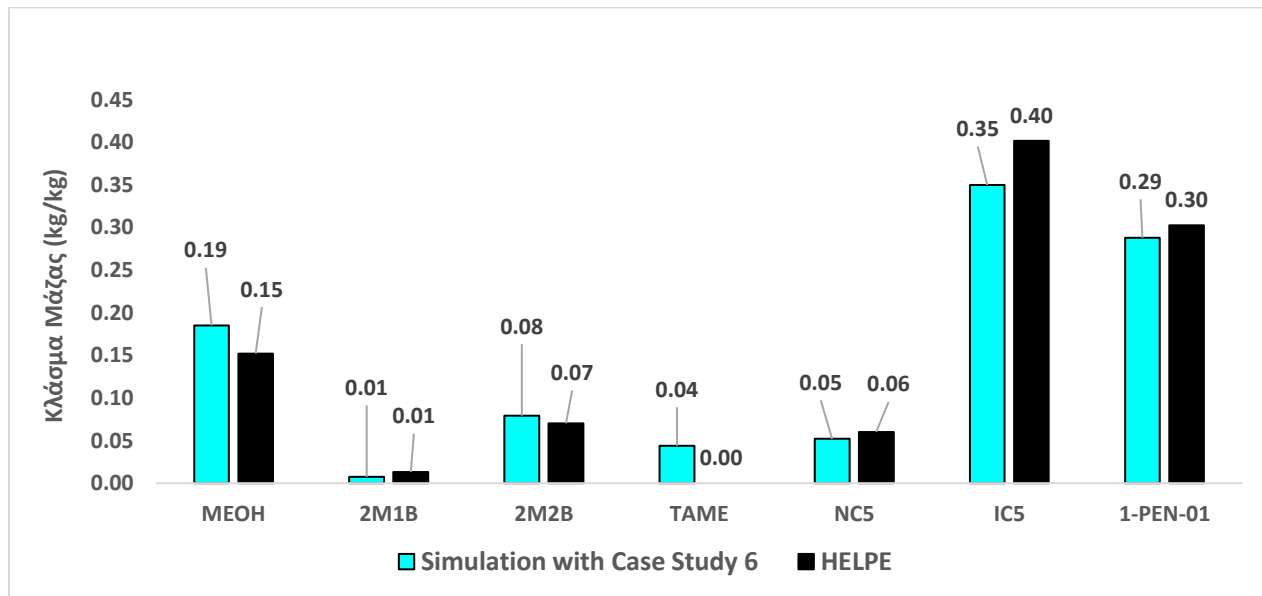
Στο **Case Study 9** προσομοιώνεται η λειτουργία της στήλης για πίεση στους δίσκους 1-37 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 0.5 bar και στους δίσκους 38-72 όση είναι η αρχική του διωλιστηρίου συν 1 bar διατηρώντας σταθερή τη πτώση πίεσης κατά μήκος αυτών . Επίσης , έχει χρησιμοποιηθεί συντελεστής Murphree ίσος με 0.05 για όλη τη στήλη , με το Holdup=50 kg και κινητικές με την ενεργότητα του καταλύτη στο 40% της αρχικής ενεργότητας (Πίνακας 20)



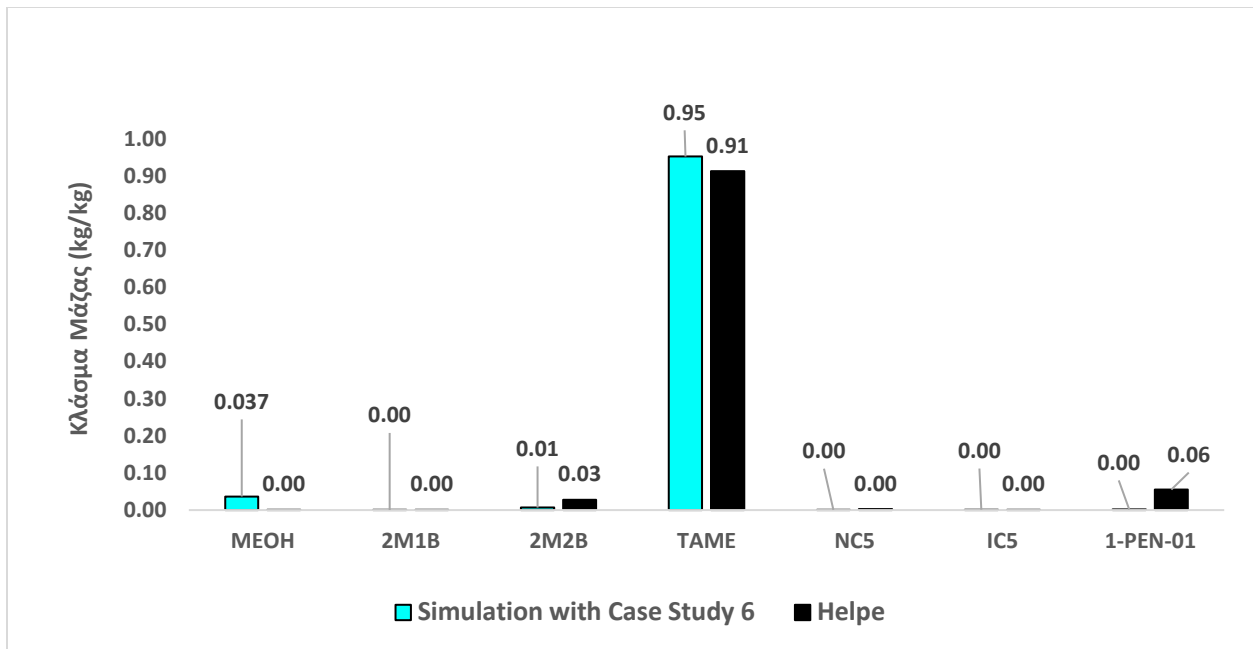
Διάγραμμα 89, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 11-02-2015 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 6,7,8,9 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»

Όσον αφορά στην εξήγηση της διαδικασίας με της οποίας επιλέχθηκε να γίνει μια κατανομή του συντελεστή Murphree στο Case study 8 ώστε να είναι εφικτή μια ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων του διωλιστηρίου , αρκεί να παρατηρηθούν τα αποτελέσματα των Case studies 6,7,9. Στο Case study 6 το οποίο έχει συντελεστή Murphree=0.5 παρατηρούμε ότι το μοντέλο προβλέπει πολύ μεγαλύτερες θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές το οποίο σημαίνει πολύ καλύτερο διαχωρισμό από το πραγματικό . Επίσης , στο Case study 7 το οποίο έχει συντελεστή Murphree=0.1 παρατηρούμε ότι συμβαίνει το ίδιο φαινόμενο απλώς έχοντας μειώσει τις θερμοκρασίες που προβλέπει η ισορροπία φάσεων σε σχέση με το Case study 6. Ωστόσο , οι θερμοκρασίες που προβλέπει το Case Study 7 εξακολουθούν να αποκλίνουν σημαντικά από τις πειραματικές τιμές με αποτέλεσμα να πρέπει να ελαττωθούν οι διδόμενες τιμές στο συντελεστή Murphree ώστε να μειωθούν οι προβλεπόμενες θερμοκρασίες τις ισορροπίας φάσεων. Στο Case Study 9 όπου ο συντελεστής Murphree είναι 0.05 κατά μήκος όλης της στήλης παρατηρείται οι θερμοκρασίες από το δίσκο 50 μέχρι 68 αρχίζουν και προσομοιώνονται καλύτερα ενώ οι θερμοκρασίες των δίσκων 16-48 εξακολουθούν να μην μπορούν να

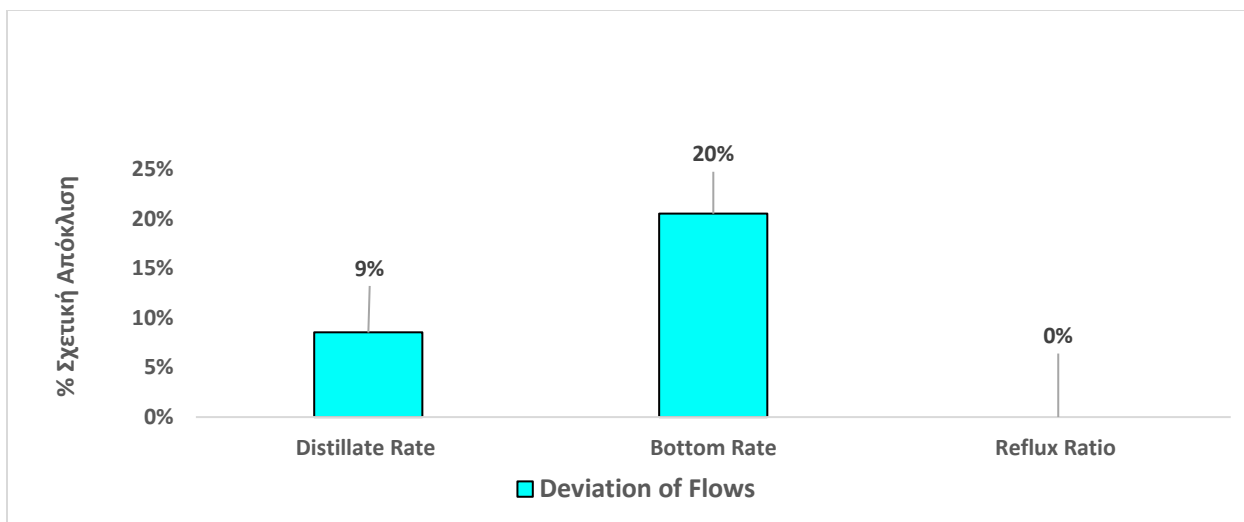
προσομοιωθούν. Συμπερασματικά , γίνεται αντιληπτό ότι η μια ομοιόμορφη κατανομή του συντελεστή Murphree δεν είναι κατάλληλη με αποτέλεσμα να χρειάζεται να γίνει κατανομή αυτού του συντελεστή όπως περιγράφηκε στο Case Study 8 . Όσον αφορά στο γεγονός ότι ο συντελεστής Murphree επιλέχθηκε να είναι 0.8 στους δίσκους 68-72 , το τελευταίο πραγματοποιήθηκε διότι όπως βλέπουμε και από τα πειραματικά δεδομένα στο Διάγραμμα της κατανομής της θερμοκρασίας στους 4 τελευταίους δίσκους αναπτύσσεται μια θερμοκρασιακή διαφορά 40 βαθμών το οποίο ουσιαστικά σημαίνει πολύ καλός διαχωρισμός άρα και υψηλός συντελεστής Murphree. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όσον αφορά το θερμοκρασιακό προφίλ και τη σύσταση του αποστάγματος και του προϊόντος πυθμένα και για τις τρεις διυλιστηριακές ημέρες τα οποία έχουν προκύψει με βάση το Case Study 8 :



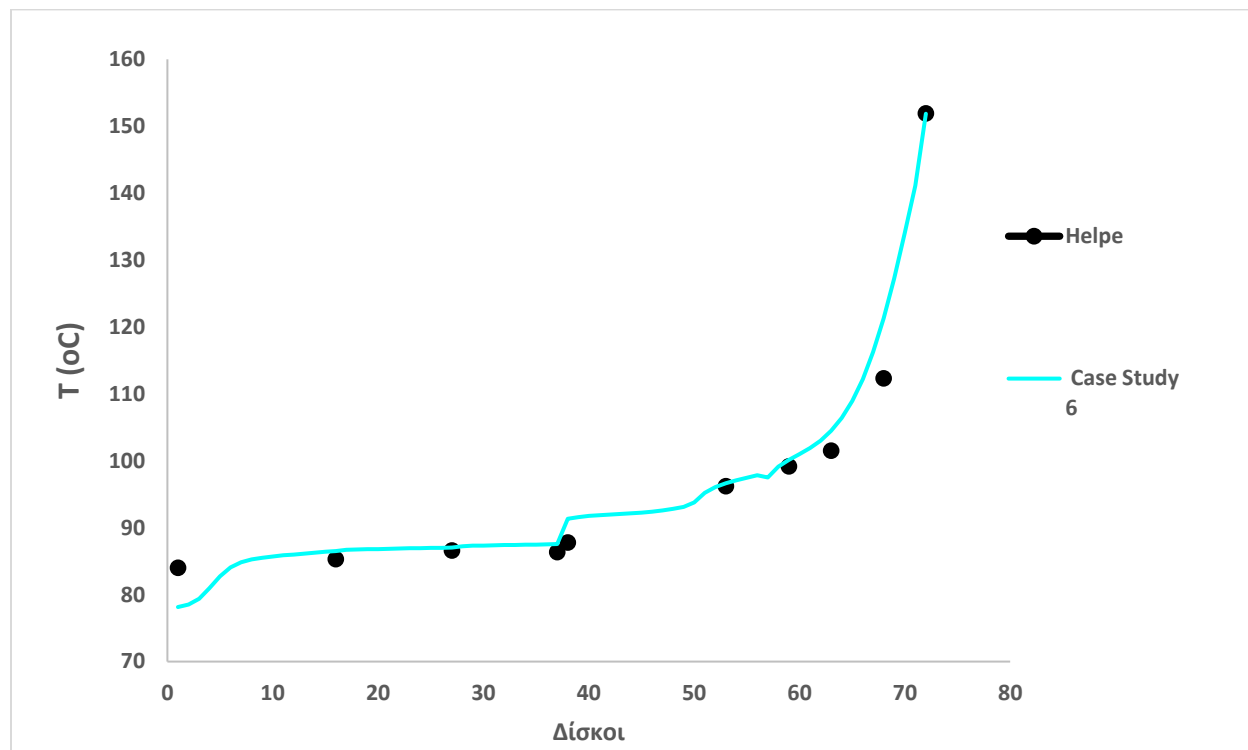
Διάγραμμα 90, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 11-02-2015 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»



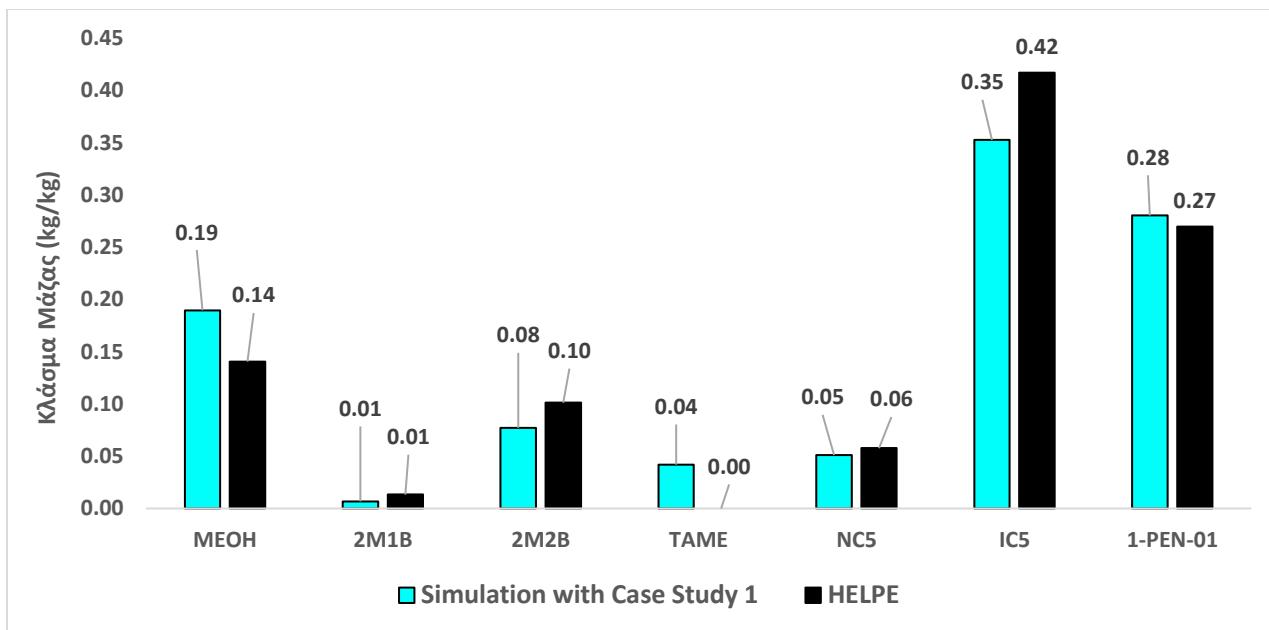
Διάγραμμα 91, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 11-02-2015 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»



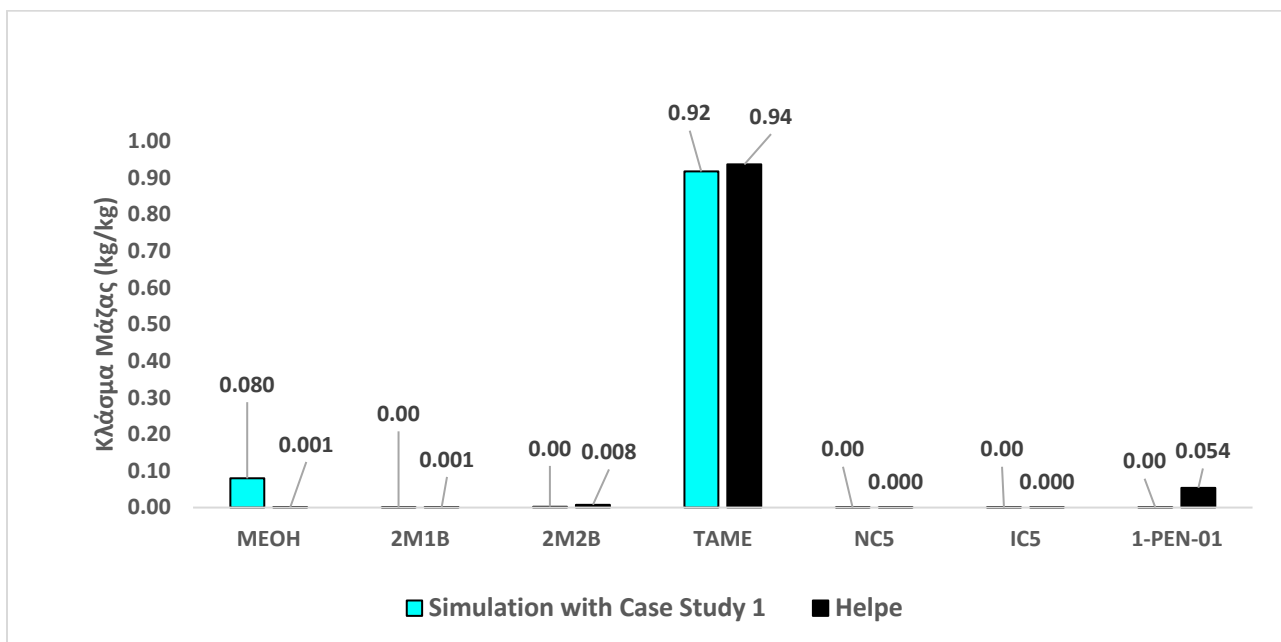
Διάγραμμα 92, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 11-02-2015 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Α.Π.Ε. βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»



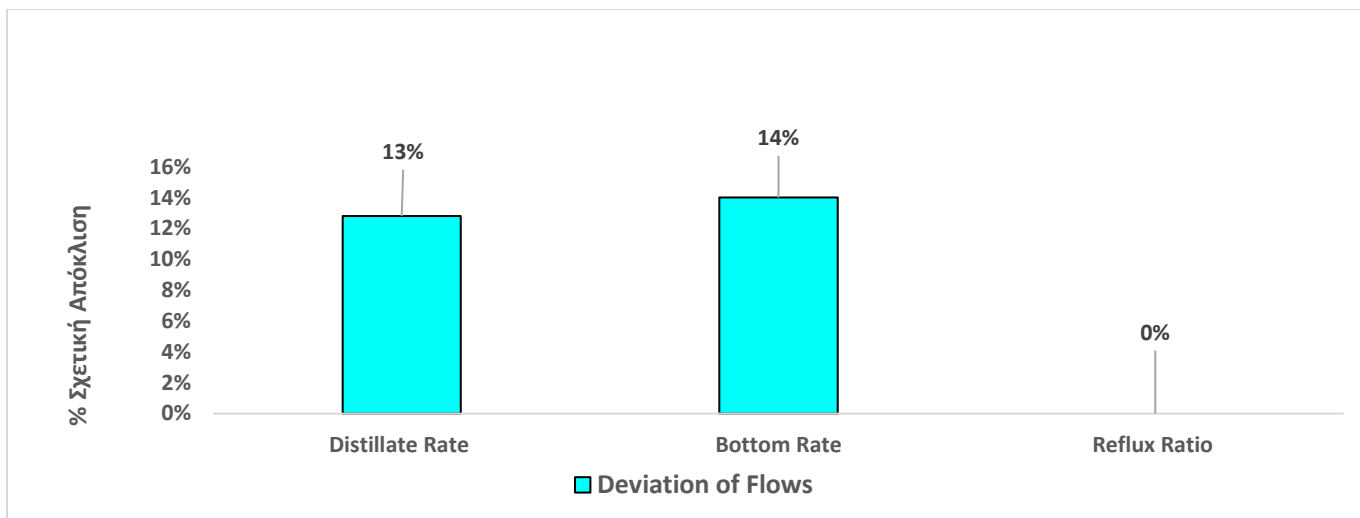
Διάγραμμα 93, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-02-2015 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»



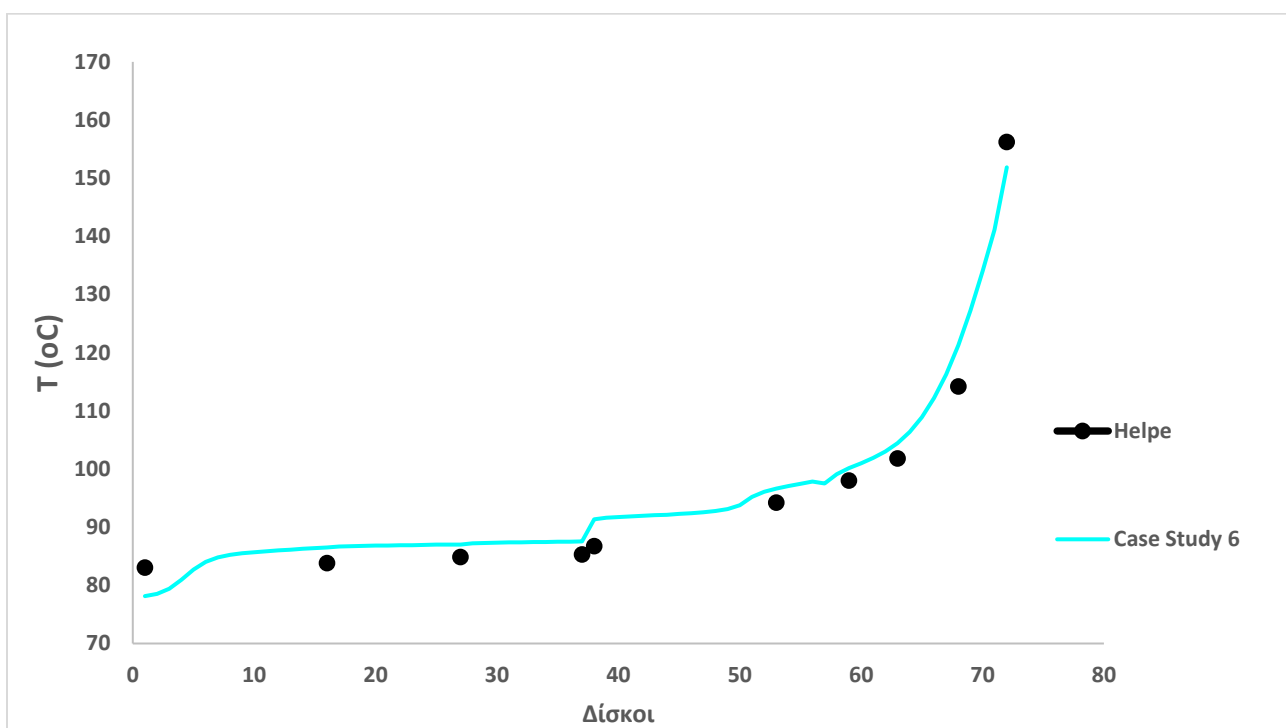
Διάγραμμα 94, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-02-2015 όπως μετριούνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»



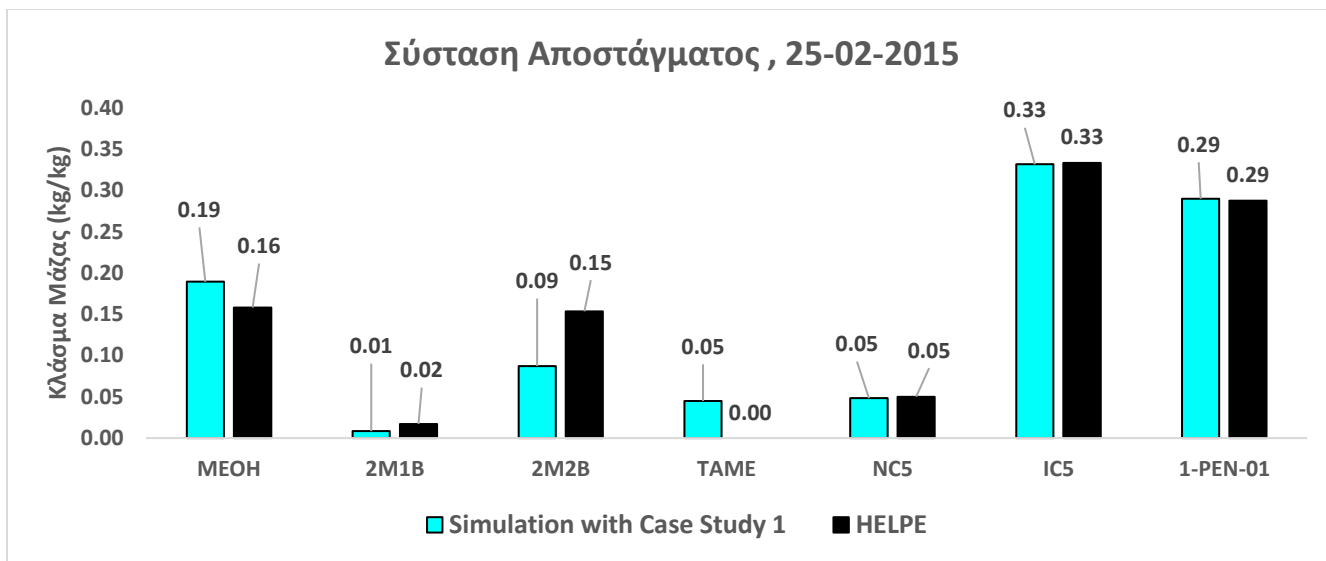
Διάγραμμα 95, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-02-2015 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»



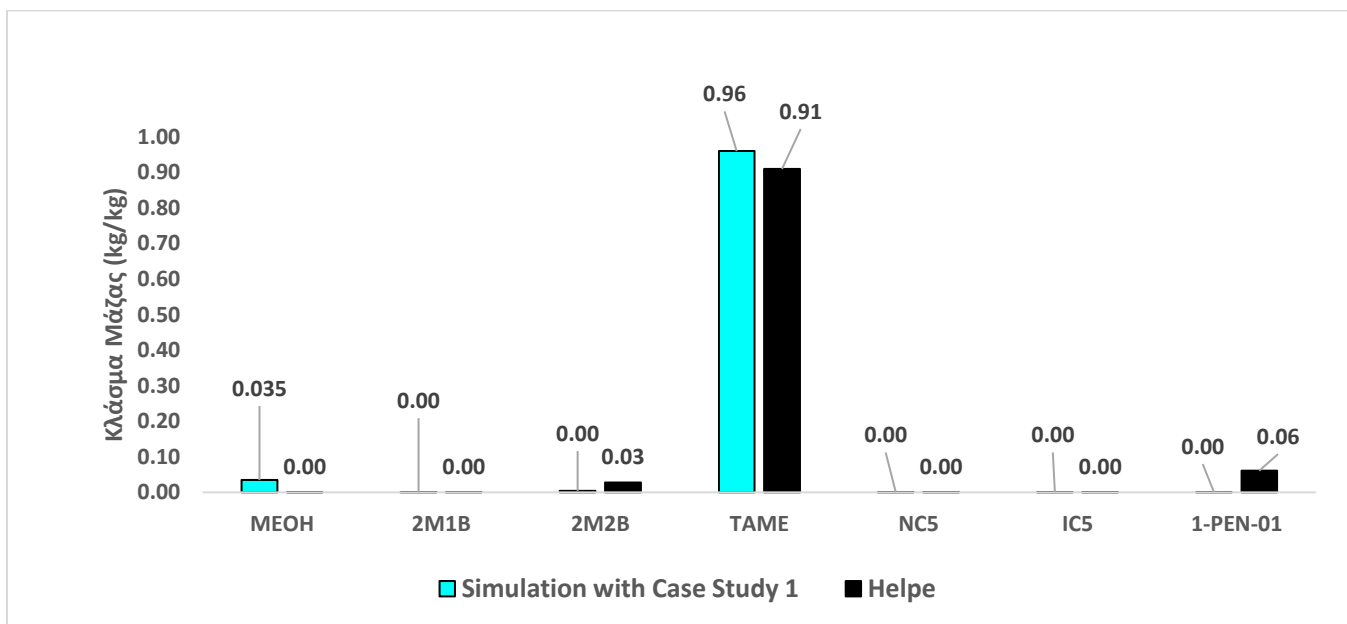
Διάγραμμα 96, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-02-2015 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Α.Π.Ε. βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»



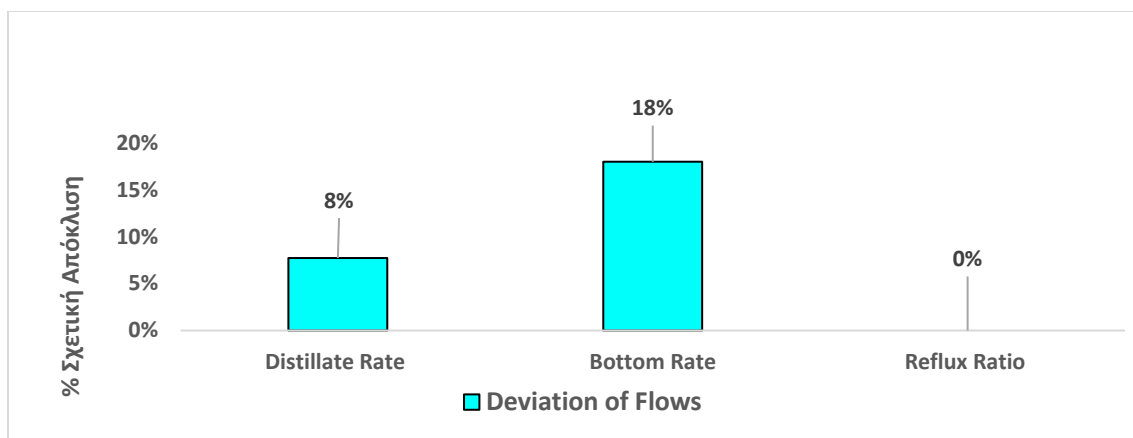
Διάγραμμα 97, «Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-02-2015 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»



Διάγραμμα 98, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-02-2015 όπως μετριόνται από τα μετρητικά των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»



Διάγραμμα 99, «Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 25-02-2015 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριόνται από το χημείο των Ε.Λ.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»



Διάγραμμα 100, «Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 18-02-2015 σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ε.Α.Π.Ε. βάση το Case Study 8 και απενεργοποίηση του καταλύτη στο τμήμα των καταλυτικών κλινών 60%»

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σαφές ότι η προσομοίωση είναι ικανή να περιγράψει τα πειραματικά δεδομένα της κατανομής της θερμοκρασίας και για τις 3 διυλιστηριακές ημέρες το οποίο υποδεικνύει ότι μια ανομοιόμορφη κατανομή Murphree στο E.O.R. είναι απαραίτητη. Αναφορικά με τη σύσταση του αποστάγματος η πρόβλεψη είναι ικανοποιητική με τη σύσταση της μεθανόλης και του TAME όμως να αποκλίνει σε κάποιες περιπτώσεις, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη ανάκτηση στο απόσταγμα από ότι στη πραγματικότητα. Η επιλογή της απενεργοποίησης της αντίδρασης είναι αποδεκτή αν ληφθεί υπόψη η ακρίβεια των αποτελεσμάτων που αφορούν τη πρόβλεψη της σύστασης των ισοαμυλενίων και οι χρησιμοποιούμενες κινητικές καταγράφονται στον Πίνακα 20. Σχετικά με τη σύσταση του πυθμένα και εκεί παρουσιάζεται πρόβλημα με την ανάκτηση της μεθανόλης η οποία υπερεκτιμάται σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα ενώ η απόκλιση στις ροές παραμένει στο εύρος των τιμών που σημειώθηκαν σε όλες τις λειτουργικές περιόδους της μονάδας

Πίνακας 20, Χρησιμοποιούμενες κινητικές του μοντέλου Power-law για τις αντιδράσεις των καταλυτικών κλινών του N4903-N4904 για το E.O.R.

N4903-N4904 – E.O.R.						
Reactions	A_{fi} (kmol / s kg)	E_{fi} (kJ/mol)	A_{bi} (kmol / s kg)	E_{bi} (kJ/mol)	DH_{rxn} (kJ/mol)	K_{ci}
Reaction 1	7.80E+07	76.1037	9.41E+10	110.541	-34.44	0.00056
Reaction 2	7.43E+10	98.2302	6.94E+13	124.994	-26.76	0.00089
Reaction 3	1.22E+10	96.5226	2.21E+10	104.196	-7.67	0.55

3.4. Παραμετρική Ανάλυση

Δεδομένου ότι η διεργασία της απόσταξης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση είναι μια διεργασία αρκετά σύνθετη λόγω του ότι λαμβάνουν χώρα τόσο φαινόμενα διαχωρισμού όσο και αντίδρασης , κρίθηκε σκόπιμο στη συνέχεια να ακολουθήσει μια παραμετρική ανάλυση ως προς τις κυριότερες μεταβλητές ώστε να γίνει εκτίμηση της επίδρασης τους στην διεργασία της Απόσταξης με Χημική Αντίδραση.

Ειδικότερα, εξετάστηκε η επίδραση της πίεσης λειτουργίας της στήλης N4903-N4904 , η ποσότητα του καταλύτη σε αυτή καθώς και οι θέσεις τροφοδοσίας τόσο του ρεύματος εξόδου από τον K4901 όσο και η περίσσεια μεθανόλη που τροφοδοτείται στον N4903 . Οι μεταβλητές που εξετάστηκαν είναι το ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα , η ποσότητα των αμετάτρεπτων αντιδρώντων 2M1B, 2M2B που διαφεύγει στο απόσταγμα καθώς επίσης και η παραγόμενη ποσότητα TAME .

Η λειτουργική περίοδος που επιλέχθηκε να γίνει η παραμετρική ανάλυση είναι στο S.O.R. της μονάδας δεδομένου ότι εκεί ήταν η προσομοίωση πιο επιτυχημένη ως προς τη πρόβλεψη των πειραματικών δεδομένων και συγκεκριμένα επιλέχθηκε η ημερομηνία 3-12-2003 . Για να μπορέσει όμως να μελετηθεί η επίδραση των διαφορετικών παραμέτρων στη διεργασία , πρέπει να ικανοποιούνται λειτουργικά κάποιοι σχεδιαστικοί στόχοι . Οι στόχοι αυτοί επιλέγεται να είναι αυτοί που χρησιμοποιήκαν στην ίδια και αφορούν τη σύσταση του αποστάγματος και του προϊόντος πυθμένα ως προς το συστατικό TAME . Συγκεκριμένα, στην περίπτωση μας βασιζόμενοι στα πειραματικά δεδομένα του διυλιστηρίου σύμφωνα με τα οποία μια συνήθης σύσταση του προϊόντος πυθμένα ως προς το TAME είναι 0.96 kg/kg και στο απόσταγμα 0 kg/kg . Η σύσταση του TAME στο πυθμένα ρυθμίζεται μέσω της παροχής του πυθμένα , ενώ η σύσταση του αποστάγματος μέσω του λόγου αναρροής . Αναλυτικά, η κάθε περίπτωση παρουσιάζεται στα πιο κάτω υποκεφάλαια.

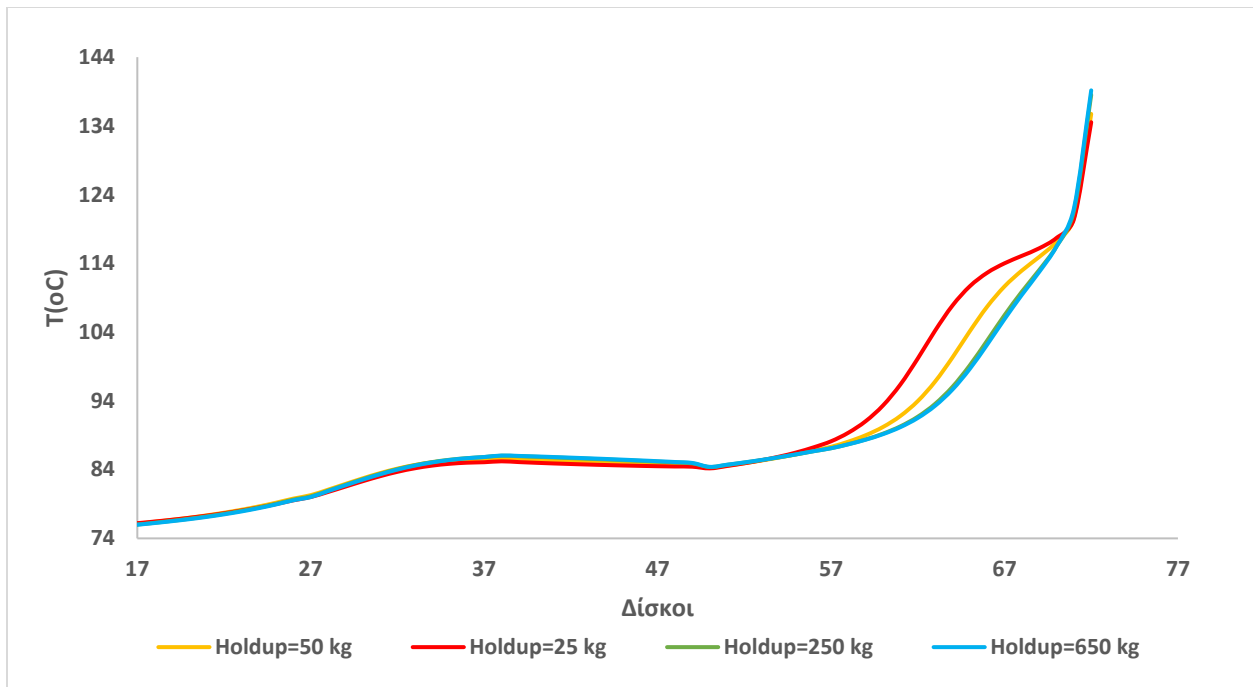
3.4.1. Holdup

Η πρώτη μεταβλητή που εξετάστηκε ως προς την επίδραση της στην λειτουργικότητα της στήλης N4903-N4904 είναι η ποσότητα του καταλύτη που περιέχεται στην καταλυτική κλίνη του πύργου . Η μεταβλητή αυτή εξετάστηκε μέσω του Holdup το οποίο όπως έχει προαναφερθεί, αντιπροσωπεύει την ποσότητα του καταλύτη που περιέχεται σε κάθε θεωρητικό δίσκο της καταλυτικής κλίνης και είναι μια πολύ σημαντική

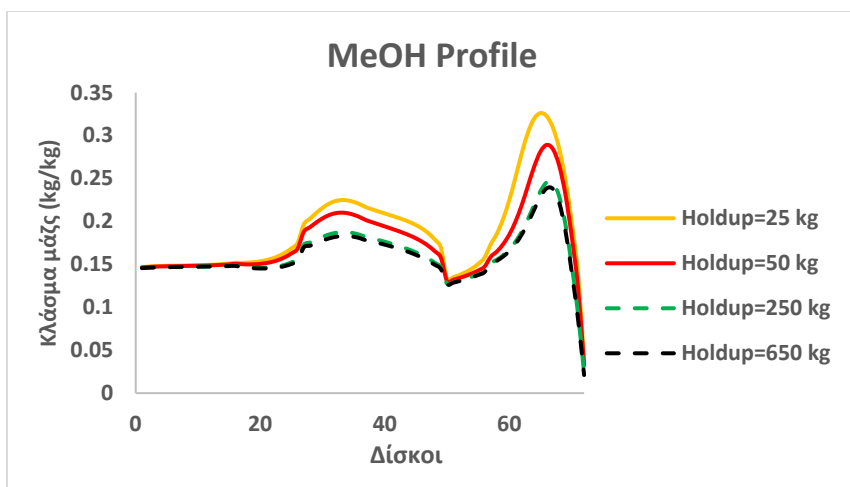
παράμετρος σχεδιασμού σε μια διεργασία απόσταξης με χημική αντίδραση. Το Holdup σε μια κλασσική διεργασία απόσταξης δεν έχει καμία επίδραση στις συνθήκες μόνιμης λειτουργίας της στήλης ενώ επηρεάζει άμεσα τη δυναμική του συστήματος .Ωστόσο , το Holdup είναι πολύ σημαντική παράμετρος στο σύστημα μας καθώς οι ρυθμοί της αντίδρασης εξαρτώνται άμεσα από αυτή τη ποσότητα. Στο σημείο αυτό υπογραμμίζεται πως η επίδραση του Holdup μελετήθηκε σε δύο πιέσεις όπως προαναφέρθηκε , αυτή των εγγενών μετρητικών και αυτή της διορθωμένης πίεσης στο S.O.R. Παρακάτω παρουσιάζονται τα Διαγράμματα κατανομής θερμοκρασίας και σύστασης για την αρχική πίεση P₀ ενώ ακολουθούν συγκριτικά Διαγράμματα που αφορούν την απώλεια των αντιδρώντων στο απόσταγμα , το φορτίο του αναβραστήρα και τη παραγόμενο προϊόν τόσο για την αρχική όσο και την διορθωμένη πίεση .

Με βάση τα παρακάτω Διαγράμματα γίνονται οι εξής παρατηρήσεις :

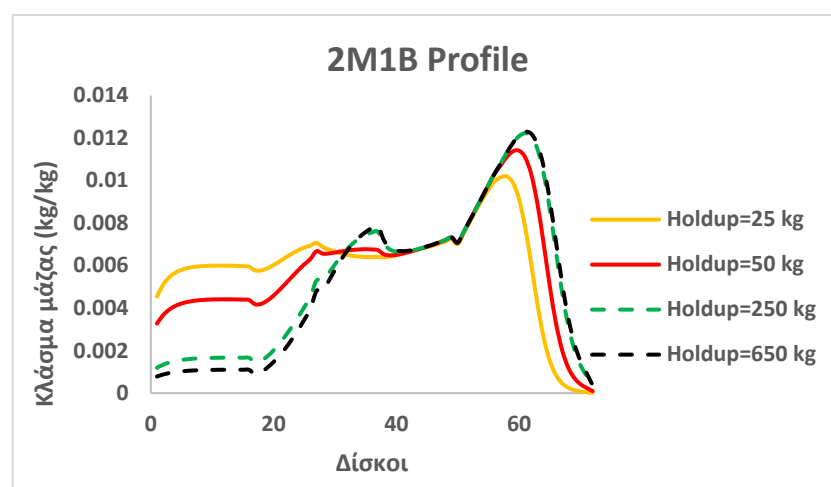
- 1) Η αύξηση του Holdup οδηγεί όπως ήταν αναμενόμενο στην μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στη ζώνη της αντίδρασης (Δίσκοι 17-37) ενώ στο κομμάτι του διαχωρισμού η συγκέντρωση της μεθανόλης μειώνεται σε αντίθεση με των αντιδρώντων που αυξάνονται
- 2) Η αύξηση του Holdup αυξάνει το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα λόγω του ότι αυξάνεται ο λόγος αναρροής όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 110 ώστε να διατηρηθεί η απαιτούμενη καθαρότητα στο απόσταγμα .Η τελευταία τάση διατηρείται και στη διορθωμένη πίεση (μεγαλύτερη πίεση) με σαφέστατα μεγαλύτερες τιμές του φορτίου του αναβραστήρα . Η αύξηση του φορτίου του αναβραστήρα οδηγεί στην αύξηση του κόστους της συνολικής λειτουργίας της στήλης .
- 3) Ακόμα , παρατηρούμε όπως είναι αναμενόμενο ότι η αύξηση του Holdup οδηγεί σε μείωση των απωλειών των αντιδρώντων (2M1B , 2M2B) στο απόσταγμα και σε αύξηση του παραγόμενου προϊόντος το οποίο όμως αντισταθμίζεται με την μεγάλη αύξηση του φορτίου του αναβραστήρα
- 4) Τέλος, παρατηρούμε πως για ποσότητα του καταλύτη πάνω από 250 kg το θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης N4903-N4904 δεν αλλάζει και το ίδιο ισχύει για τη κατανομή της σύστασης για όλα τα συστατικά . Ωστόσο , αυτό που αλλάζει σημαντικά είναι η απώλειες των αντιδρώντων στο απόσταγμα



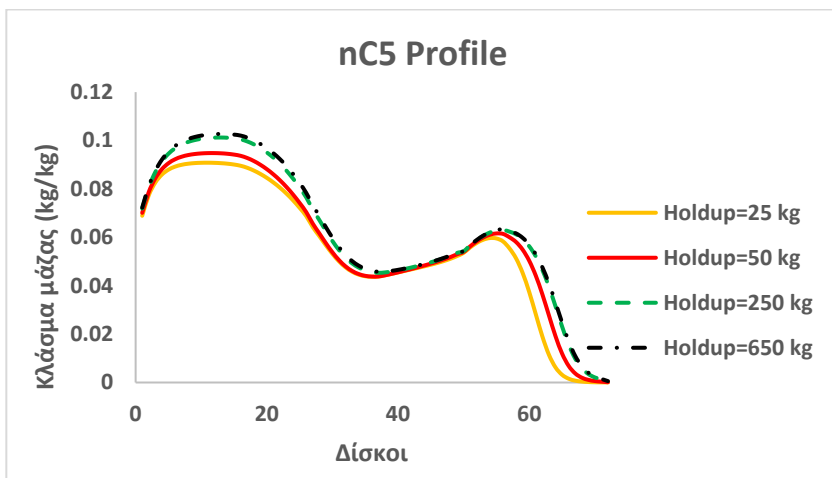
Διάγραμμα 101, Θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25,50,250 και 650 kg



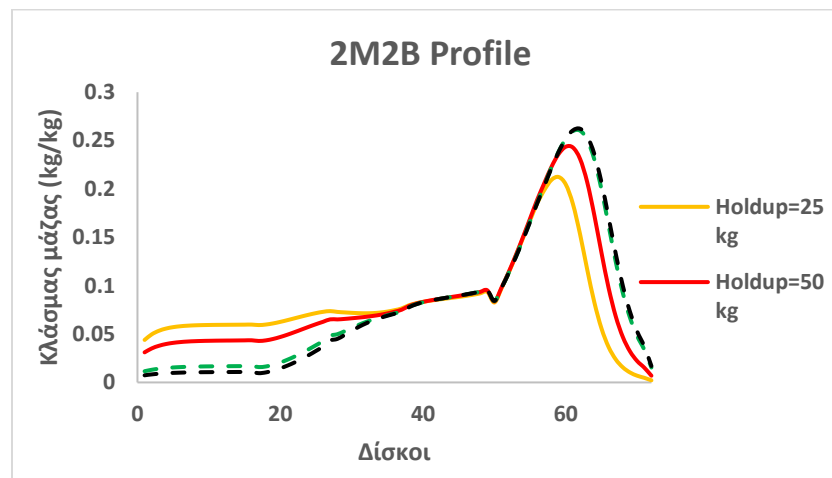
Διάγραμμα 103, Προφίλ σύστασης της MeOH στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25,50,250 και 650 kg



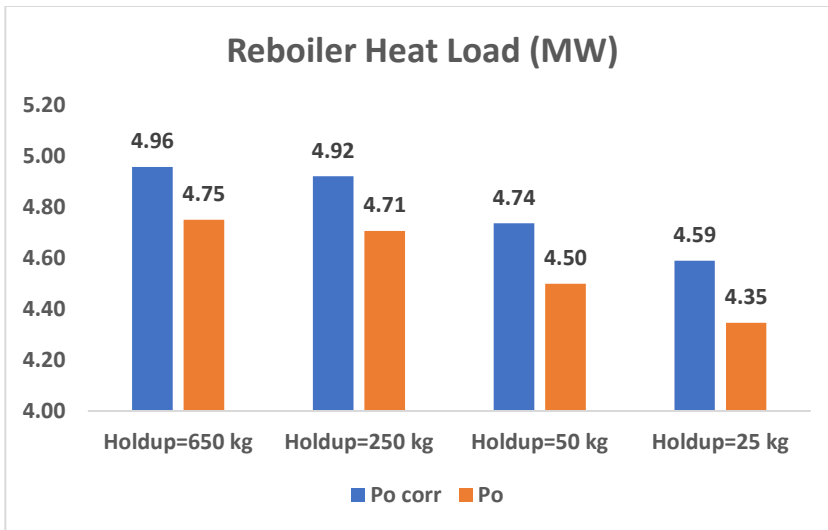
Διάγραμμα 102, Προφίλ σύστασης του 2M1B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25,50,250 και 650 kg



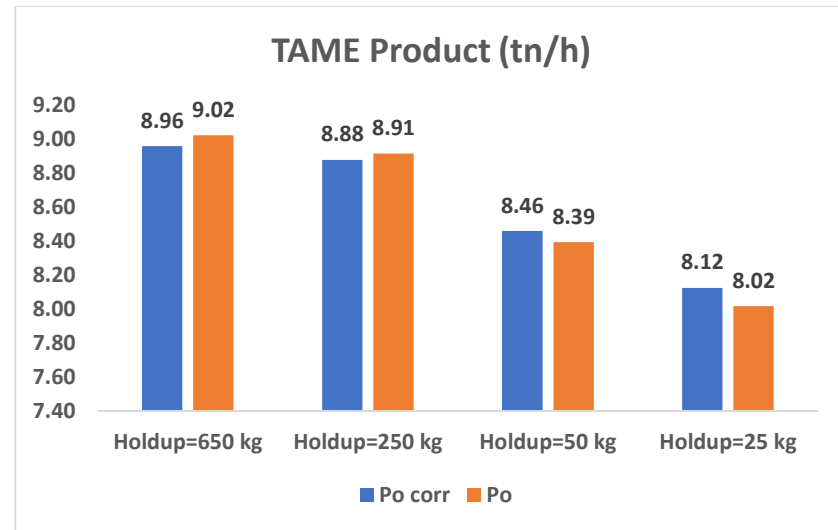
Διάγραμμα 104, Προφίλ σύστασης του n-C5 στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25,50,250 και 650 kg



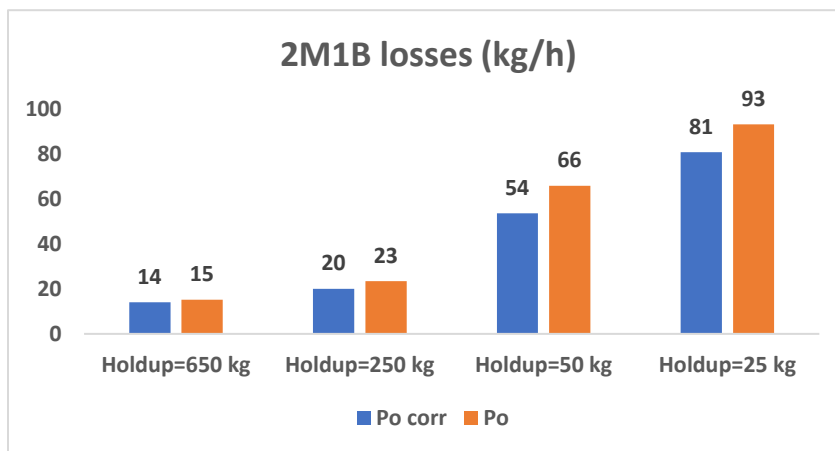
Διάγραμμα 105, Προφίλ σύστασης του 2M2B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25,50,250 και 650 kg



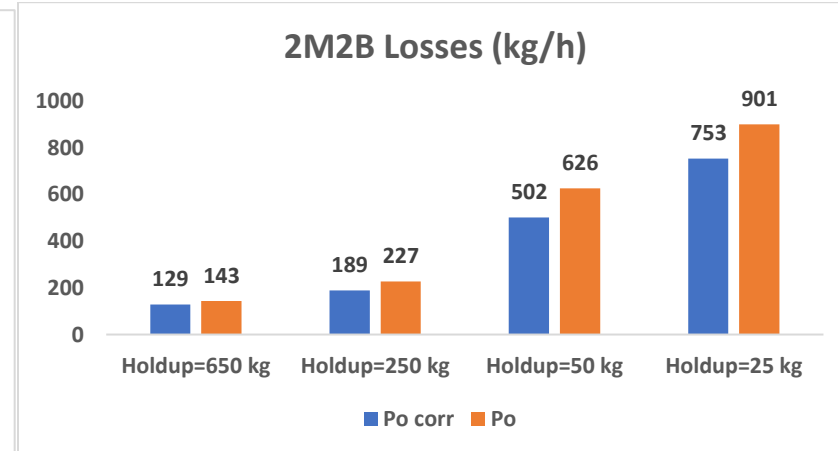
Διάγραμμα 107, Φορτίο αναβραστήρα της στήλης N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25, 50, 250 και 650 kg σε δύο διαφορετικές πιέσεις την Po και Po corr



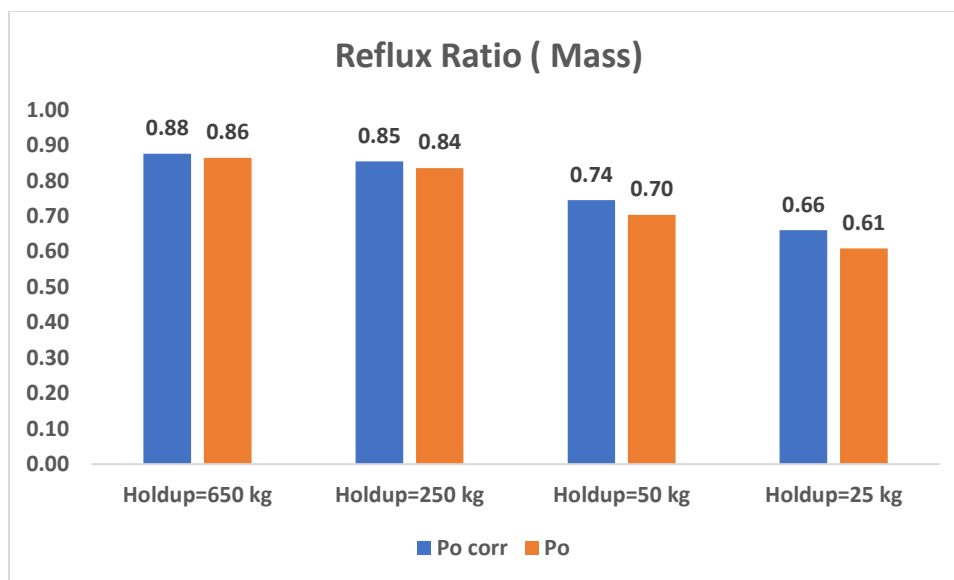
Διάγραμμα 106, Παραγόμενο TAME από τη στήλη N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25, 50, 250 και 650 kg σε δύο διαφορετικές πιέσεις την Po και Po corr



Διάγραμμα 109, Απομακρυνόμενο 2M1B από το απόσταγμα της στήλης N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25, 50, 250 και 650 kg σε δύο διαφορετικές πιέσεις την Po και Po corr



Διάγραμμα 108, Απομακρυνόμενο 2M2B από το απόσταγμα της στήλης N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25, 50, 250 και 650 kg σε δύο διαφορετικές πιέσεις την Po και Po corr



Διάγραμμα 110, Λόγος αναρροής της στήλης N4903-N4904 για ποσότητα καταλύτη 25, 50, 250 και 650 kg σε δύο διαφορετικές πιέσεις την Po και Po corr

3.4.2. Πίεση

Σε μια διεργασία κλασσικής απόσταξης , η επιλογή της πίεσης είναι τέτοια ώστε ο διαχωρισμός να είναι πιο εύκολος (υψηλότερες σχετικές πτητικότητες) , το οποίο για τα περισσότερα συστήματα αντιστοιχεί σε χαμηλές πιέσεις. Επίσης, συνήθως η επιλογή της πίεσης είναι συνάρτηση της δυνατότητας χρήσης του νερού ως ψυκτικό στο συμπυκνωτήρα , έναντι κάποιου άλλου ψυκτικού που θα αύξανε το λειτουργικό κόστος της διεργασίας ενώ ακόμα λαμβάνεται υπόψη ο περιορισμός της θερμοκρασίας διάσπασης του πιο βαρύ συστατικού, με αποτέλεσμα οι θερμοκρασίες στη στήλη να πρέπει να διατηρούνται κάτω από αυτή τη προαναφερθείσα θερμοκρασία . Τέλος ,σημειώνεται πως σε μια κλασσική διεργασία απόσταξης η επιλογή της πίεσης επηρεάζει μόνο την ισορροπία φάσεων ενώ σε μια διεργασία απόσταξης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση η πίεση επηρεάζει και το κομμάτι της χημικής κινητικής και την ισορροπία φάσεων .[8] Για έντονα εξώθερμες αντιδράσεις όπως αυτές που λαμβάνουν χώρα στη περίπτωση της παραγωγής του TAME ,η αύξηση της πίεσης οδηγεί στην αύξηση των θερμοκρασιών μέσα στη στήλη , στην αύξηση των ρυθμών αντίδρασης και τη μετατόπιση της χημικής ισορροπίας λόγω αυξημένων σημείων βρασμού στη ζώνη της αντίδρασης ενώ επίσης μειώνει τη σχετική πτητικότητα των συστατικών. Από την άλλη οι χαμηλές θερμοκρασίες που δίνουν υψηλές σχετικές πτητικότητες μπορεί να οδηγούν σε πολύ μικρούς ρυθμούς αντίδρασης που θα απαιτούν πολύ μεγάλη ποσότητα υγρού στους δίσκους (για ομογενείς

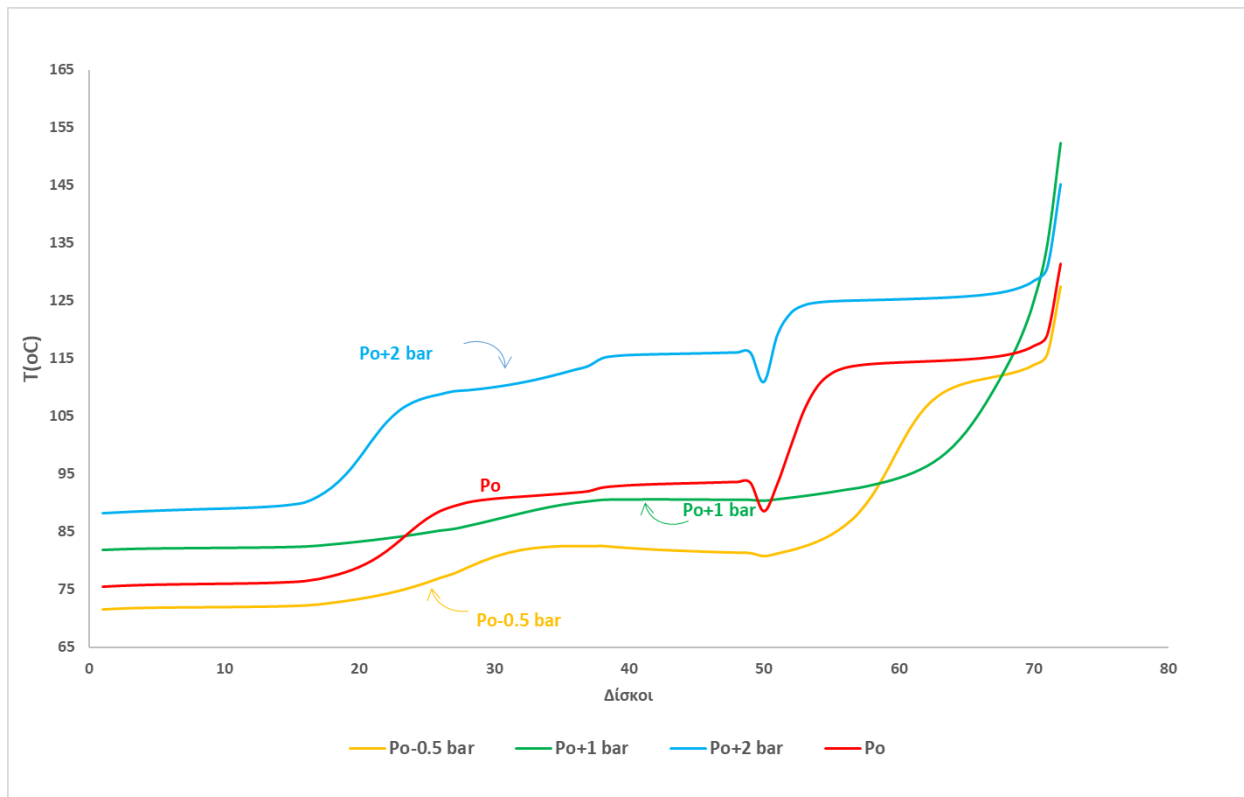
αντιδράσεις) ή την αντίστοιχη ποσότητα καταλύτη (για ετερογενείς αντιδράσεις) για να επιτευχθεί η ίδια μετατροπή . Συνεπώς , γίνεται αντιληπτό ότι σε μια διεργασία απόσταξης με χημική αντίδραση υπάρχει δυσκολία να ικανοποιηθούν ταυτόχρονα οι απαιτήσεις του διαχωρισμού και της αντίδρασης . Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα η επιλογή της πίεσης να μην ανταποκρίνεται πάντα στην ελάχιστη δυνατή ώστε να χρησιμοποιείται νερό ως ψυκτικό στο συμπυκνωτήρα σε σχέση με τη κλασσική διεργασία απόσταξης . [25]

Στα παρακάτω Διαγράμματα παρουσιάζεται μια ανάλυση ευαισθησίας ως προς τη πίεση λειτουργίας της στήλης N4903-N4904 θεωρώντας ως βασικό σενάριο αυτή που μετράνε τα εγγενή μετρητικά του διυλιστηρίου (όχι τη διορθωμένη που προσομοιώνει τα πειραματικά δεδομένα) και διατηρείται σταθερή η πτώση πίεσης κατά μήκος της στήλης για προσομοίωση των σεναρίων υψηλότερης ή χαμηλότερης πίεσης . Αν το βασικό σενάριο των εγγενών μετρητικών πίεσης κληθεί P_0 , τα σενάρια που προσομοιώθηκαν είναι P_0+1 bar , $P_0-0.5$ bar , $P_0 +2$ bar . Σημειώνεται πως κάτω από $P_0-0.5$ bar δεν μπορούσε να ικανοποιηθούν οι προαναφερθείσες βασικές παράμετροι σχεδιασμού που αφορούν τη καθαρότητα του αποστάγματος και του πυθμένα ως προς το προϊόν TAME , όποτε δεν μπορούσε να πραγματοποιηθεί και η προσομοίωση. Τα Διαγράμματα αυτά αφορούν την κατανομή της θερμοκρασίας και σύστασης των 2M1B , 2M2B , MeOH , TAME καθώς επίσης τις απώλειες των αντιδρώντων στο απόσταγμα , τη παροχή του TAME στο προϊόν πυθμένα , το φορτίο του αναβραστήρα και το λόγο αναρροής . Οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από αυτά τα Διαγράμματα είναι :

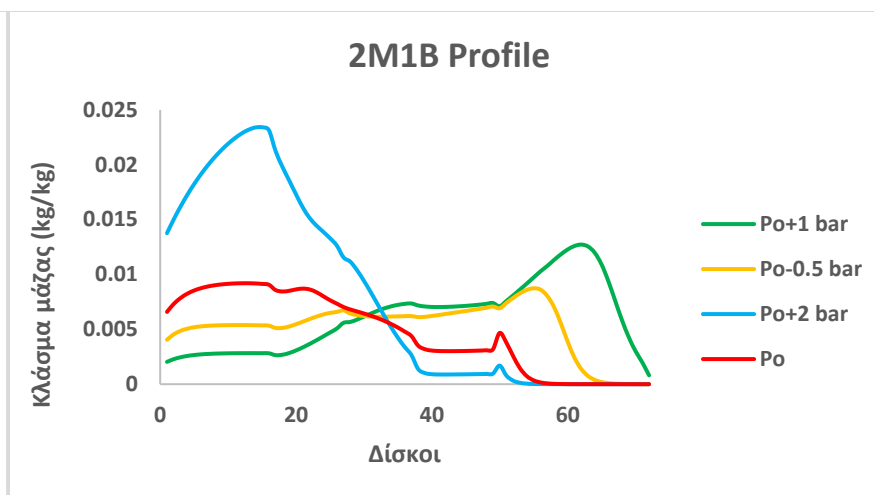
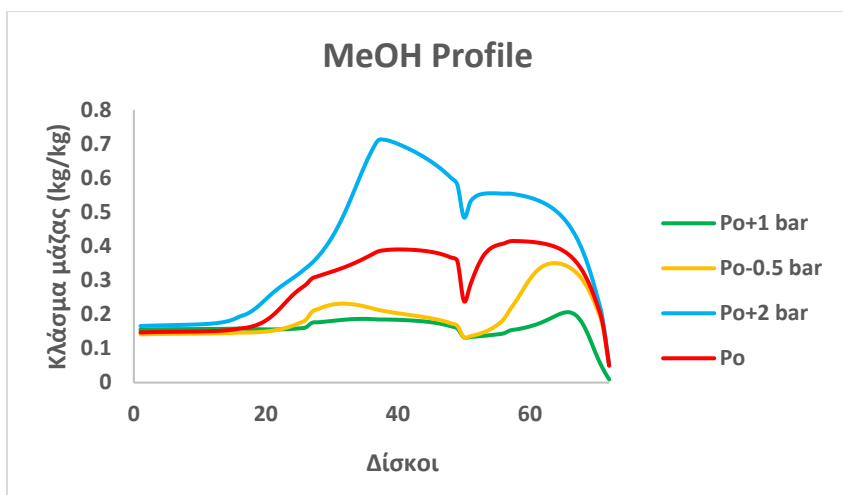
- 1) Όσον αφορά στη θερμοκρασιακή κατανομή παρατηρείται ότι στο σενάριο P_0+1 bar σημειώνεται ένα περίεργο φαινόμενο . Από το δίσκο 24-50 οι θερμοκρασίες του σεναρίου αυτού είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες του σεναρίου P_0 . Αυτό το αποτέλεσμα είναι εντελώς μη αναμενόμενο καθώς η λογική υπογραμμίζει πως σε μεγαλύτερες πιέσεις οι θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερες και όχι μικρότερες η οποία λογική ακολουθείται από τον δίσκο 1-24 και 50-72 . Στους δίσκους 24-50 περιλαμβάνεται ένα κομμάτι αντίδρασης που είναι από τον δίσκο 24-36 και το υπόλοιπο αφορά καθαρά το κομμάτι του διαχωρισμού . Ωστόσο , ο (Baur & Krishna, 2002) διατυπώνει πως η μεταβολή της πίεσης θα πρέπει να συνοδεύεται από μεταβολή της ποσότητας της μεθανόλης που τροφοδοτείται στη στήλη καθώς η πίεση επηρεάζει τη σύσταση των αζεοτρόπων άρα και την απαιτούμενη ποσότητα της μεθανόλης που θα πρέπει να τροφοδοτηθεί στη ώστε να σχηματιστούν τα σωστά αζεότροπα . Έτσι , στην περίπτωση μας δεδομένου ότι η μεθανόλη κρατήθηκε σταθερή διότι θέλαμε να ελεγχθεί η επίδραση μιας παραμέτρου , η απόκριση της στήλης στη μεταβολή της πίεσης είναι ένα συνδυασμένο φαινόμενο της επίδρασης της πίεσης όσο και της μεθανόλης καθώς το σύστημα θα οδηγείται σε άλλες λειτουργικές περιοχές πέρα από αυτή που σχηματίζεται το πολύ-συστατικό αζεότροπο της μεθανόλης με όλα τα C5 συστατικά . Συνεπώς , το γεγονός ότι στο σενάριο P_0+1 bar οι θερμοκρασίες είναι μικρότερες αυτό μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό διαφορετικού αζεοτρόπου το οποίο έχει χαμηλότερη θερμοκρασία .

Ωστόσο , το φαινόμενο αυτό υποδεικνύει την πολυπλοκότητα μιας διεργασίας απόσταξης με χημική αντίδραση

- 2) Συγκριτικά αν παρατηρήσουμε τα αποτελέσματα στα Διαγράμματα 117, 118, 119, 120, θα παρατηρήσουμε ότι στο σενάριο P_{o+2} bar σε σχέση με το P_o η συνολική απώλεια των αντιδρώντων στο απόσταγμα αυξάνεται κατά 53% , η παραγωγή του TAME μειώνεται κατά 27% και το φορτίο του αναβραστήρα αυξάνεται κατά 55% . Το τελευταίο συμβαίνει διότι η αύξηση της πίεσης που οδήγησε σε αυξημένες θερμοκρασίες κατά μήκος όλης της στήλης άρα και της ζώνης της αντίδρασης οδήγησε στην εξάτμιση των αντιδρώντων άρα για να επιτευχθεί η ίδια μετατροπή θα πρέπει να αυξηθεί ο λόγος αναρροής ώστε να επιστρέψει μεγαλύτερη ποσότητα αντιδρώντων στην υγρή φάση και να αναπληρώσει αυτά που χάνονται λόγω εξάτμισης . Στο Διάγραμμα 121 φαίνεται η τεράστια αύξηση του λόγου αναρροής , η οποία ανέρχεται στο 70%. Στο σενάριο P_{o+1} bar παρατηρούμε μια τελείως διαφορετική συμπεριφορά , η οποία υποδεικνύει μια συνολική μείωση των απωλειών των αντιδρώντων στο 67% , αύξηση του παραγόμενου TAME κατά 12% ενώ μειώθηκε κατά 10% το φορτίο του αναβραστήρα. Το σενάριο P_{o+1} bar είναι πολύ κοντινό με αυτό που τελικά προσομοιώνει τα πειραματικά δεδομένα του διυλιστηρίου δεδομένου του ότι η διαφορά του είναι ότι το τμήμα του N4904 είναι +0.5 bar και όχι +1 bar που έχει προστεθεί κατά μήκος όλης της στήλης . Από τα αποτελέσματα του σεναρίου αυτού γίνεται η διαπίστωση πως η πίεση αυτή που επιφέρει αυτές τις θερμοκρασιακές κατανομές είναι μια πίεση που ευνοεί το κομμάτι του διαχωρισμού (των σχετικών πτητικότητων) και της κινητικής δεδομένου της μεγαλύτερης μείωσης των απωλειών των αντιδρώντων τη μεγαλύτερη παραγωγικότητα του TAME και του μειωμένου φορτίου του αναβραστήρα. Το σενάριο $P_{o-0.5}$ bar επιφέρει μείωση των απωλειών κατά 31% σε σχέση με το σενάριο P_o , αύξηση του παραγόμενου TAME κατά 7% και μείωση του φορτίου του αναβραστήρα κατά 21% με τη μεταβολή του λόγου αναρροής να ανέρχεται στο 15% .

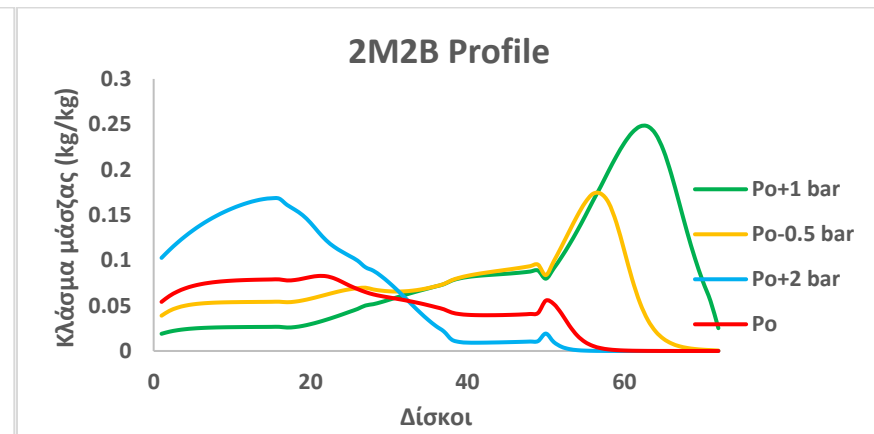
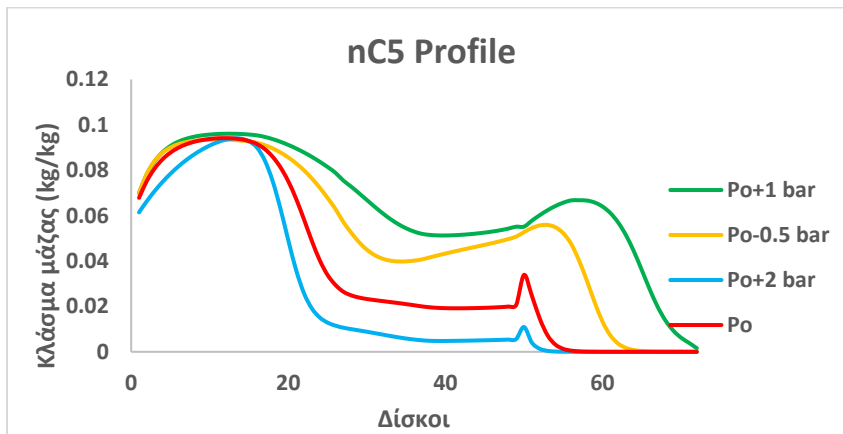


Διάγραμμα 111, Θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po



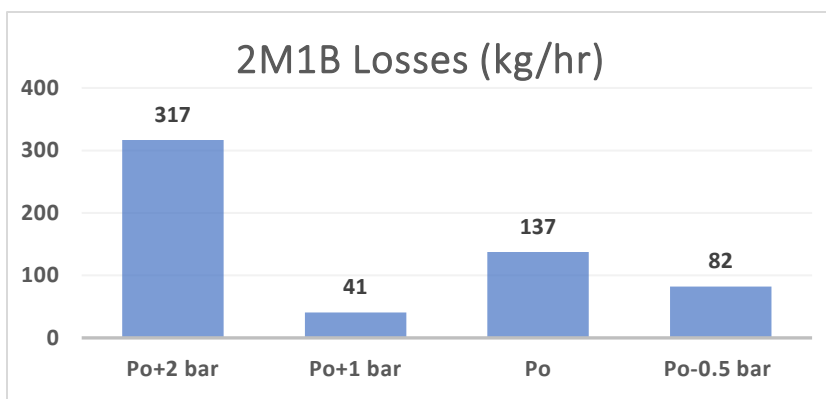
Διάγραμμα 113, Προφίλ σύστασης της MeOH στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar, Po+1 bar, Po+2 bar, και Po

Διάγραμμα 112, Προφίλ σύστασης του 2M1B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar, Po+1 bar, Po+2 bar, και Po

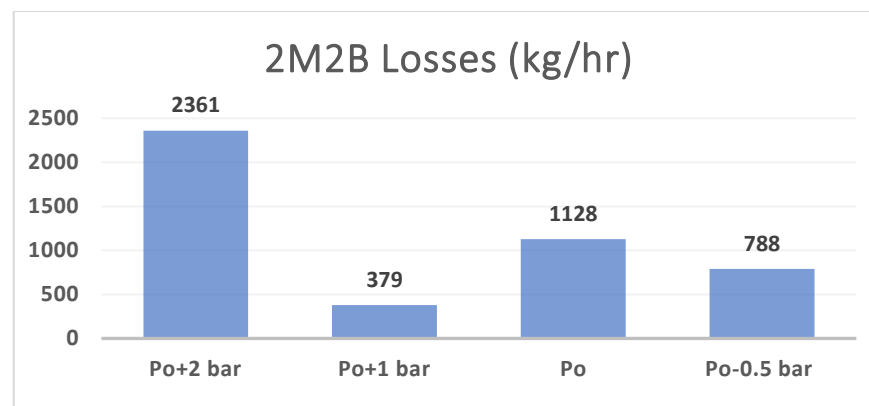


Διάγραμμα 114, Προφίλ σύστασης του nC5 στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar, Po+1 bar, Po+2 bar, και Po

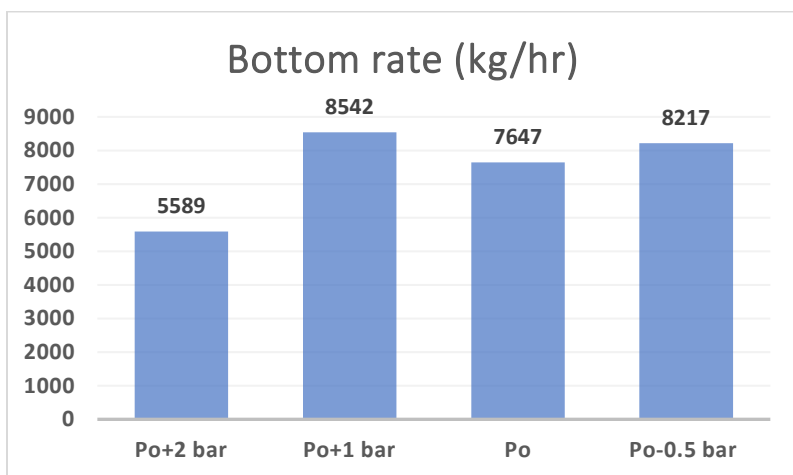
Διάγραμμα 115, Προφίλ σύστασης του 2M2B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar, Po+1 bar, Po+2 bar, και Po



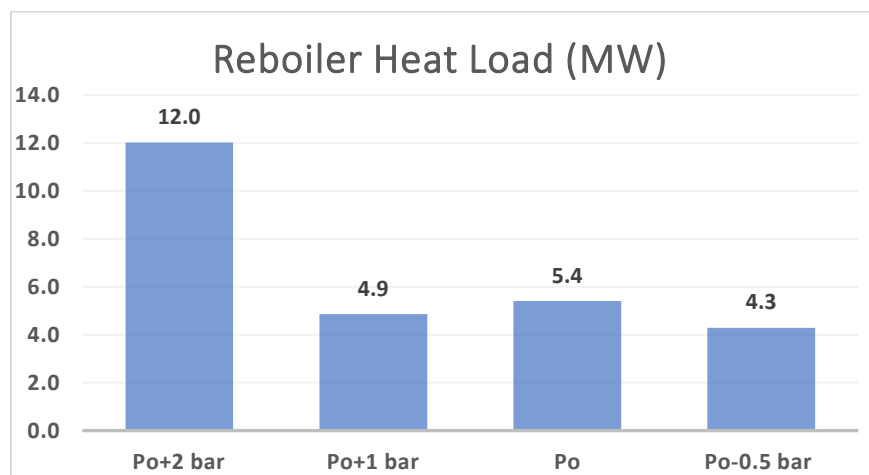
Διάγραμμα 116, Απομακρυνόμενο 2M1B από το απόσταγμα τη στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po



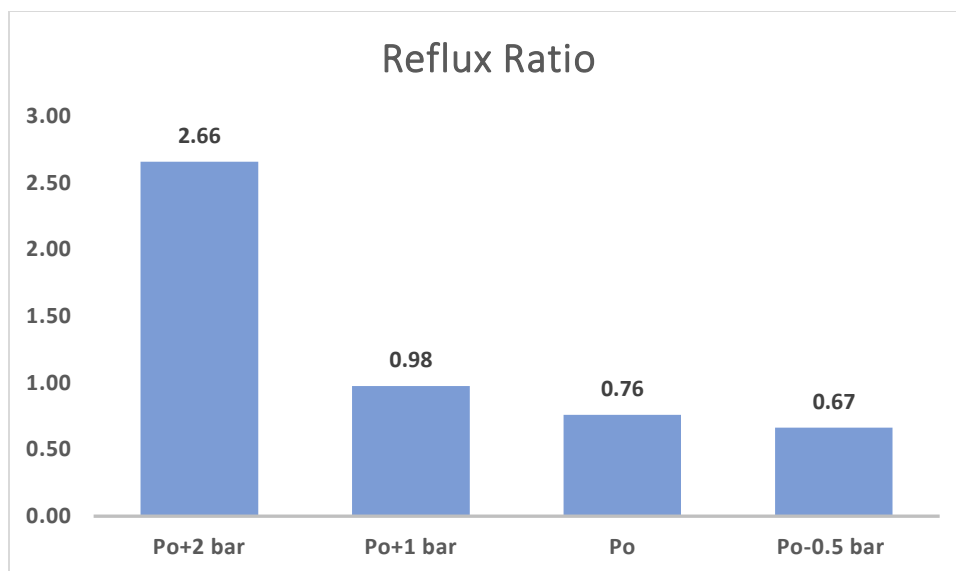
Διάγραμμα 117, Απομακρυνόμενο 2M2B από το απόσταγμα τη στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po



Διάγραμμα 118, Παραγόμενο TAME από τη στήλη N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po



Διάγραμμα 119, Φορτίο αναβραστήρα της στήλης N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po



Διάγραμμα 120, Λόγος αναρροής της στήλης N4903-N4904 για τις πιέσεις Po-0.5 bar , Po+1 bar , Po+2 bar , και Po

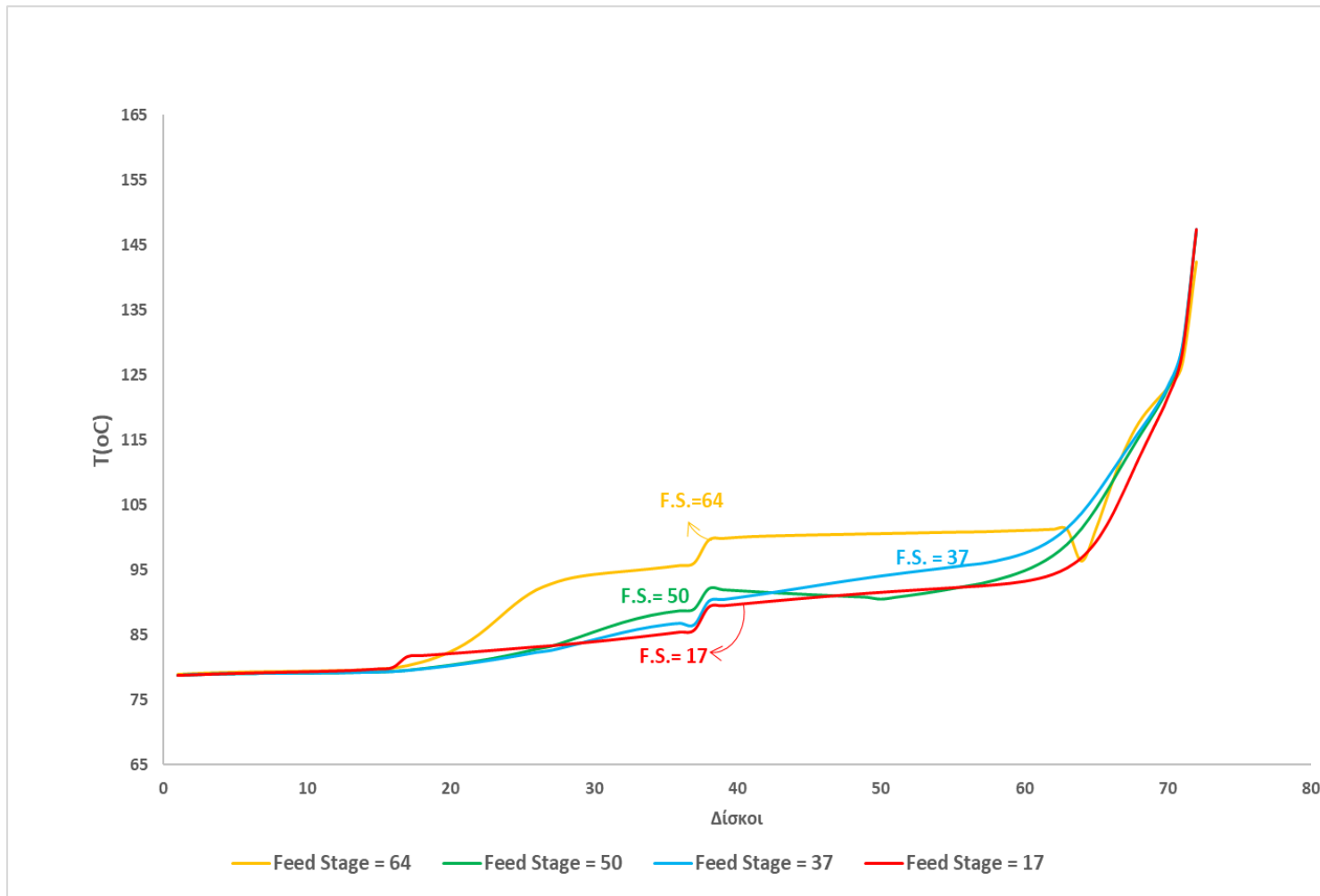
3.4.3. Θέση Δίσκου Τροφοδοσίας του Ρεύματος εξόδου από τον Αδιαβατικό Αντιδραστήρα

Η επόμενη παράμετρος που εξετάστηκε ως προς την επίδραση της είναι ο δίσκος που θα τροφοδοτηθεί το ρεύμα εξόδου από τον K4901 . Η παράμετρος αυτή είναι σημαντική διότι περιέχει μια σημαντική ποσότητα του προϊόντος με αποτέλεσμα να πρέπει να τροφοδοτηθεί σε ένα τέτοιο σημείο στο οποίο θα μπορεί να διαχωριστεί το προϊόν από τα αντιδρώντα και να είναι μακριά από τη ζώνη της αντίδρασης ώστε να μην ενεργοποιηθούν οι αντιδράσεις αποσύνθεσης του TAME λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης του στην υγρή φάση αλλά και να μην επιμολυνθεί το προϊόν με το αμέσως πιο βαρύ συστατικό μετά από το TAME . Το διυλιστήριο τροφοδοτεί το ρεύμα αυτό στο δίσκο 50 , οπότε προσομοιώθηκαν σενάρια τρία παραπάνω σενάρια με το πρώτο να έχει τη τροφοδοσία να εισάγεται στο δίσκο 64 που είναι πιο κοντά στο πυθμένα ,το δεύτερο να εισάγεται στην είσοδο της καταλυτικής κλίνης προχωρώντας από το πυθμένα προς τη κορυφή στο δίσκο 37 και το τρίτο να εισάγεται πριν την είσοδο της καταλυτικής κλίνης από τη κορυφή, στο δίσκο 17 . Με βάση τα παρακάτω Διαγράμματα γίνονται οι εξής παρατηρήσεις :

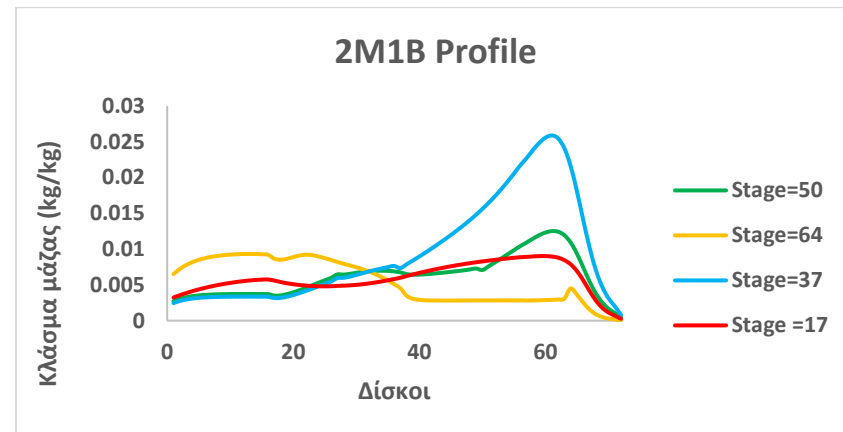
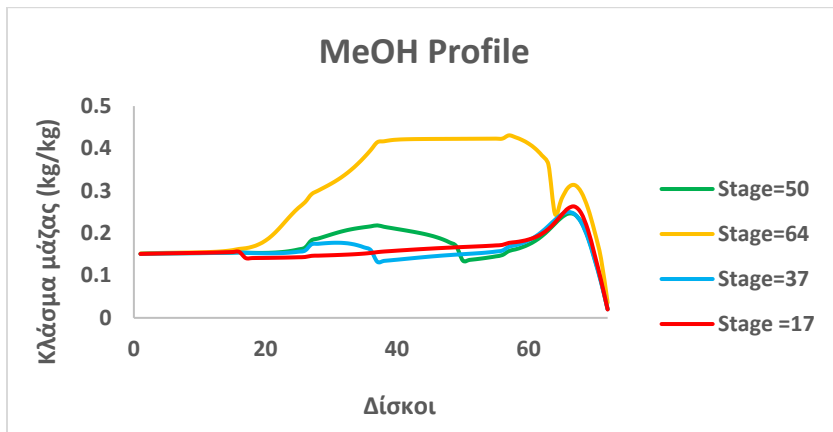
- 1) Παρατηρείται πως οι μεγαλύτερες απώλειες σε αντιδρώντα οι οποίες συνοδεύονται με την ελάχιστη παραγωγή TAME γι' αυτά τα σενάρια είναι όταν η έξοδος του αντιδραστήρα K4901 τροφοδοτείται στον δίσκο 64 . Αυτό συμβαίνει διότι στο πυθμένα επικρατούν υψηλές

θερμοκρασίες με αποτέλεσμα όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 131 , τα αντιδρώντα να εξατμίζονται από την υγρή φάση και να περνάνε στην αέρια φάση με αποτέλεσμα οι καταλυτικές κλίνες να τροφοδοτούνται με χαμηλές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων στην υγρή φάση άρα και να δίνουν μικρότερες μετατροπές.

- 2) Το μεγαλύτερο φορτίο στον αναβραστήρα παρουσιάζεται όταν το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα K4901 τροφοδοτείται στον δίσκο 17 . Αυτό συμβαίνει διότι όπως βλέπουμε από το Διάγραμμα 130 απαιτείται ένας πολύ μεγάλος λόγος αναρροής διότι το ρεύμα με τα αντιδρώντα με το χαμηλό σημείο βρασμού τροφοδοτείται σχεδόν στη κορυφή της στήλης με αποτέλεσμα τα αντιδρώντα να διαφεύγουν στο απόσταγμα , άρα ο μεγάλος λόγος αναρροής εξυπηρετεί στο να επιστρέφουν τα αντιδρώντα στην υγρή φάση .
- 3) Όταν η έξοδος του αντιδραστήρα K4901 τροφοδοτείται στον δίσκο 50 ή 37 παρατηρούνται παρεμφερή αποτελέσματα όσον αφορά στις απώλειες των αντιδρώντων στο απόσταγμα , στο φορτίο του αναβραστήρα και στο παραγόμενο προϊόν . Επίσης , για τις δεδομένες καθαρότητες ο λόγος αναρροής παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστος .

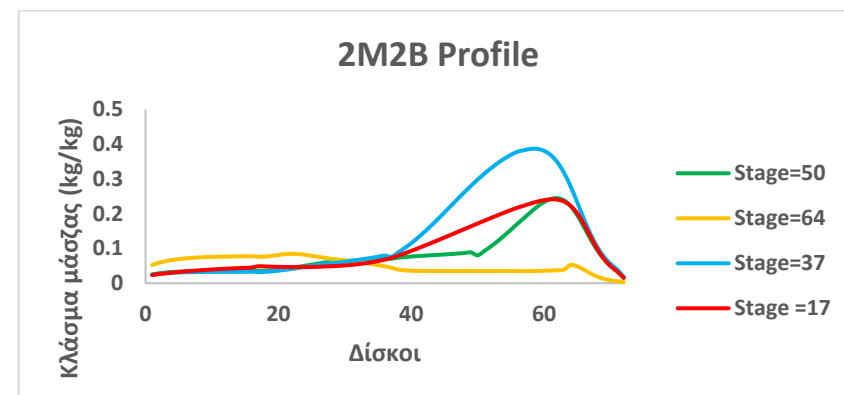
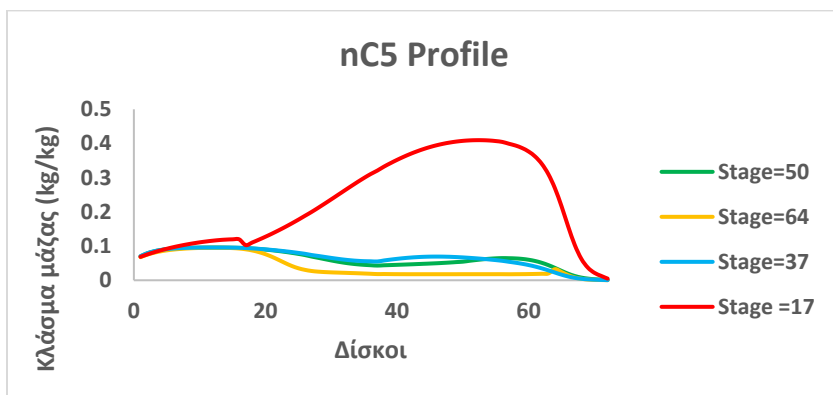


Διάγραμμα 121, Θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης N4903-N4904 για για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17, 37, 50, 64



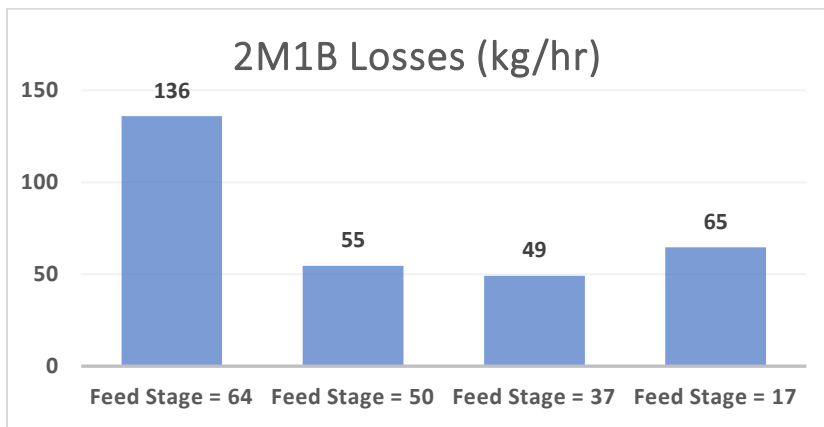
Διάγραμμα 122, Προφίλ σύστασης της MeOH στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17, 37, 50, 64

Διάγραμμα 123, Προφίλ σύστασης του 2M1B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17, 37, 50, 64

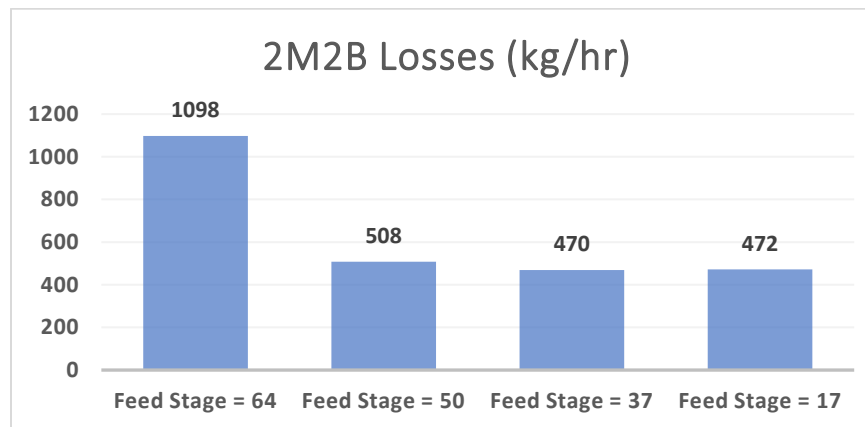


Διάγραμμα 125, Προφίλ σύστασης του nC5 στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17, 37, 50, 64

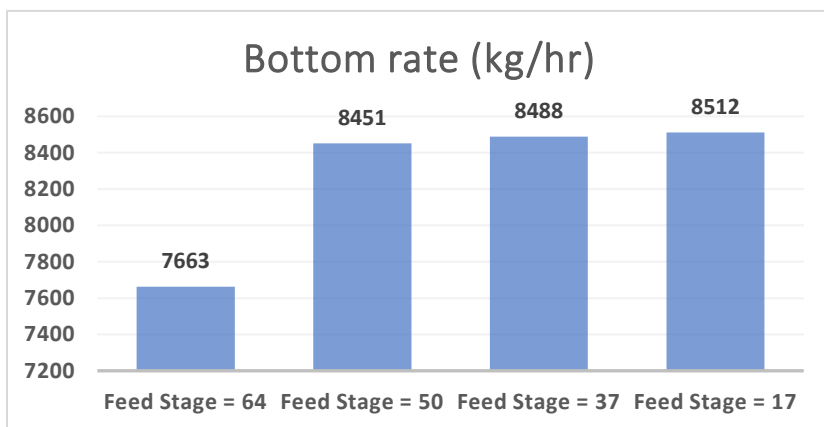
Διάγραμμα 124, Προφίλ σύστασης του 2M2B στην υγρή φάση στην στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17, 37, 50, 64



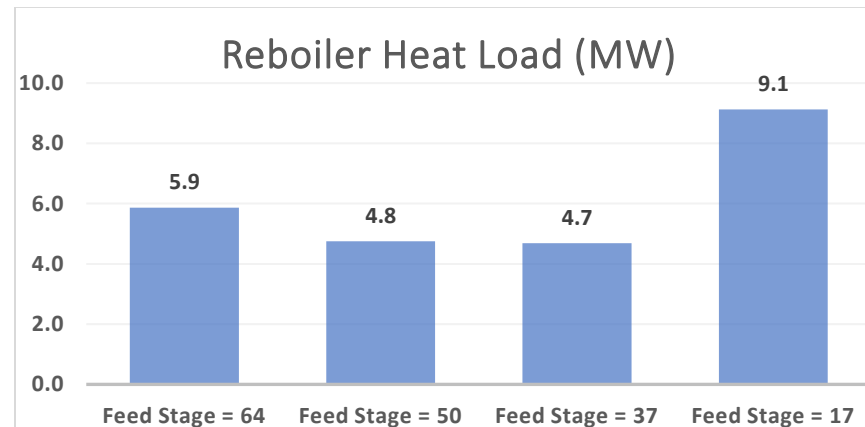
Διάγραμμα 126, Απομακρυνόμενο 2M1B από το απόσταγμα τη στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17, 37, 50, 64



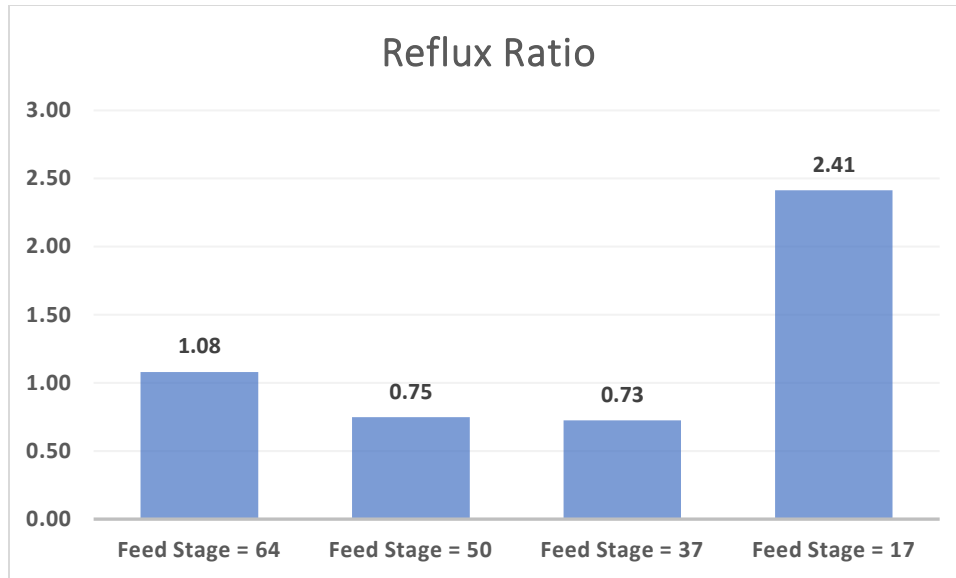
Διάγραμμα 127, Απομακρυνόμενο 2M2B από το απόσταγμα τη στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17, 37, 50, 64



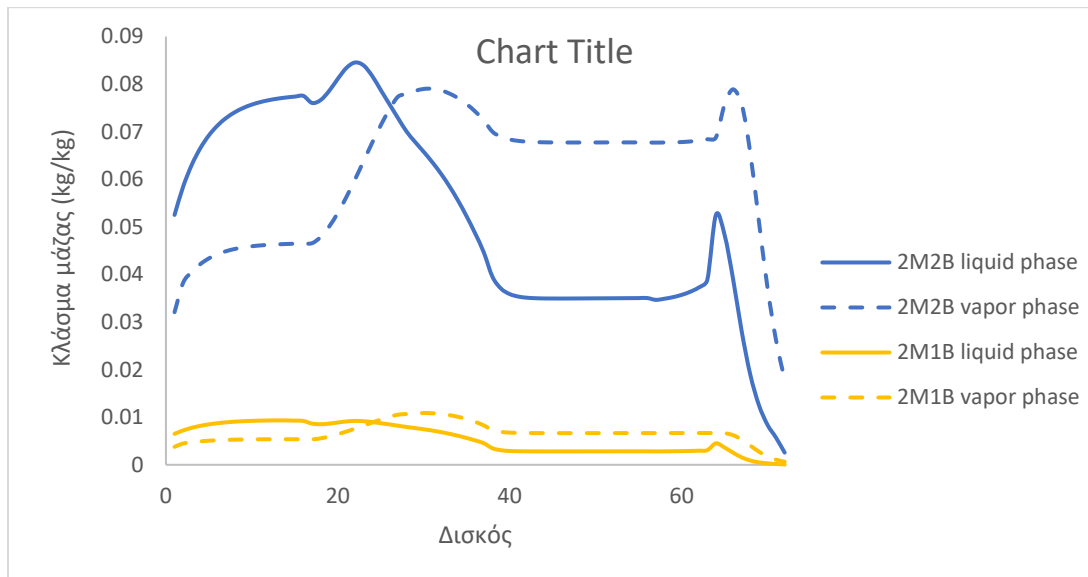
Διάγραμμα 128, Παραγόμενο TAME από τη στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17, 37, 50, 64



Διάγραμμα 129, Φορτίον του αναβραστήρα της στήλης N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17, 37, 50, 64



Διάγραμμα 130, Λόγος αναρροής της στήλης N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 17, 37, 50, 64



Διάγραμμα 131, Προφίλ σύστασης του 2M1B, 2M2B στην υγρή φάση και στην αέρια φάση στην στήλη N4903-N4904 για δίσκους τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα στον δίσκο 64

3.4.4. Θέση Δίσκου Τροφοδοσίας της Μεθανόλης που τροφοδοτείται στην Στήλη της Απόσταξης με Χημική Αντίδραση

Η τελευταία παράμετρος που εξετάστηκε ως προς την επίδραση της ήταν η θέση τροφοδοσίας της έξτρα μεθανόλης που τροφοδοτείται στον πύργο N4903 και που αποσκοπεί στο σχηματισμό των αζεοτρόπων της μεθανόλης με τα C5 συστατικά . Στον παρακάτω πίνακα έγινε μια ανάλυση της μεταβολής του δίσκου τροφοδοσίας της μεθανόλης και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν επηρεάζονται σχεδόν καθόλου ούτε οι απώλειες των αντιδρώντων ούτε το φορτίο του αναβραστήρα .

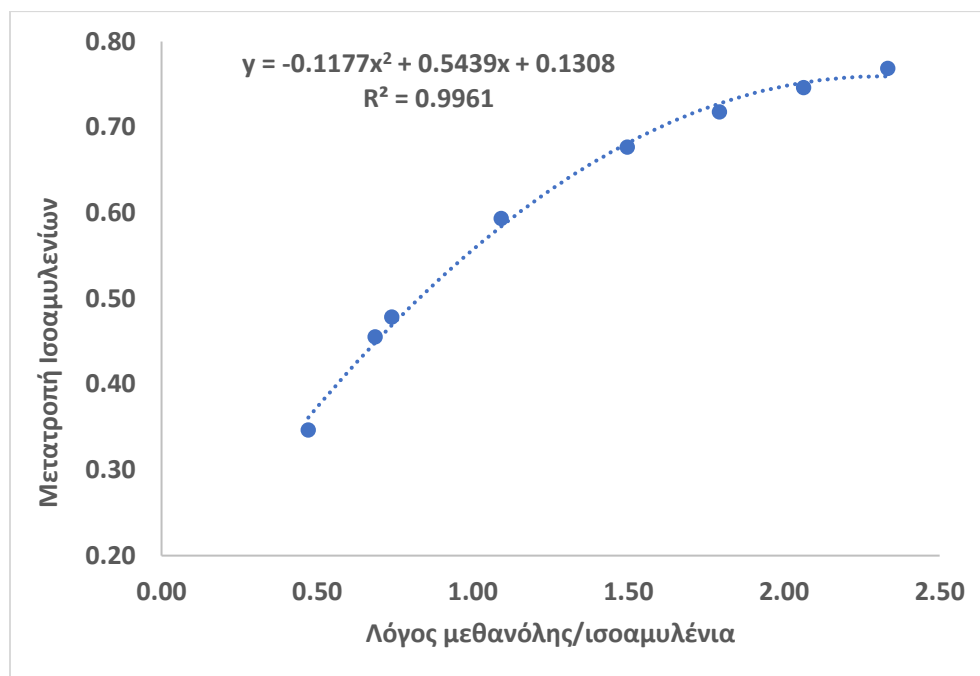
Πίνακας 21, Αποτελέσματα παραμετρικής ανάλυσης αναφορικά με το φορτίο του αναβραστήρα , το παραγόμενο TAME και τις απώλειες των αντιδρώντων στο απόσταγμα της στήλης N4903-N4904

	Reboiler Heat Load (MW)	Bottom rate (kg/hr)	2M1B Losses (kg/hr)	2M2B Losses (kg/hr)
Δίσκος Τροφοδοσίας = 67	4.75	8.45	54	507
Δίσκος Τροφοδοσίας = 57	4.75	8.45	55	508
Δίσκος Τροφοδοσίας = 47	4.73	8.48	50	483
Δίσκος Τροφοδοσίας = 27	4.75	8.45	55	508

3.4.5. Λόγος Μεθανόλης προς Ισοαμυλένια

Στην υπό-ενότητα αυτή παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου της μεθανόλης προς τα ισοαμυλένια στην συνολική μετατροπή ισορροπίας των τριών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον αδιαβατικό αντιδραστήρα K4901. Η παραμετρική αυτή ανάλυση πραγματοποιήθηκε στην προσομοίωση της ημερομηνίας 3-12-2003 , δηλαδή στο S.O.R. της μονάδας όπου η ποσότητα του καταλύτη στον αντιδραστήρα είναι τόση που να επιτρέπει στις αντιδράσεις να φτάσουν στην ισορροπία τους άρα και να πραγματοποιηθεί η παραπάνω ανάλυση. Μεταβάλλοντας λοιπόν το λόγο της μεθανόλης προς τα ισοαμυλένια κρατώντας σταθερή την παροχή των ισοαμυλενίων και μεταβάλλοντας συγκεκριμένα τη ροή της φρέσκιας μεθανόλης στον αντιδραστήρα , έγινε εφικτή η συσχέτιση της μετατροπής ισορροπίας των ισοαμυλενίων σε σχέση με το λόγο αυτό . Από το Διάγραμμα 132 , παρατηρούμε ότι από κάποιους λόγους μεθανόλης προς ισοαμυλένια και μετά η μετατροπή των ισοαμυλενίων αρχίζει να πιάνει ένα σταθερό προφίλ για τις δεδομένες τιμές του προαναφερθέντα λόγου ενώ από τον Πίνακα 22 παρατηρούμε πως για λόγους μεθανόλης προς ισοαμυλένια κοντά στο 2 και μετά η ποσοστιαία αύξηση του λόγου αυτού είναι αρκετά μικρή και το κόστος στο τμήμα της ανάκτησης της μεθανόλης θα αυξάνεται σημαντικά. Το τελευταίο συμβαίνει διότι όσο περισσότερη μεθανόλη προσθέτεις στο σύστημα τόσο περισσότερο νερό θα χρειάζεσαι στην διεργασία της εκχύλισης ώστε να διαχωρισθεί η μεθανόλη από τους υδρογονάνθρακες και τόσο περισσότερο θα αυξάνεται το φορτίο του αναβραστήρα στην απόσταξη μεθανόλης νερού λόγω μεγαλύτερων ροών της μεθανόλης και του νερού . Ωστόσο , πρακτικά υπάρχει ένας βέλτιστος λόγος που

θα εξυπηρετεί τόσο την μετατροπή των ισοαμυλενίων όσο και το λειτουργικό κόστος του τμήματος ανάκτησης της μεθανόλης αλλά το τελευταίο εντάσσεται εκτός του σκοπού αυτής της διπλωματικής όποτε θα συμπεριληφθεί στις προτάσεις για μελλοντική εργασία.



Διάγραμμα 132, Μετατροπή ισορροπίας ισοαμυλενίων ως προς το λόγο μεθανόλης προς το λόγο μεθανόλης προς ισοαμυλένια

Πίνακας 22, Ποσοστιαία αύξηση της μετατροπής των ισοαμυλενίων ως προς το λόγο μεθανόλης προς ισοαμυλένια

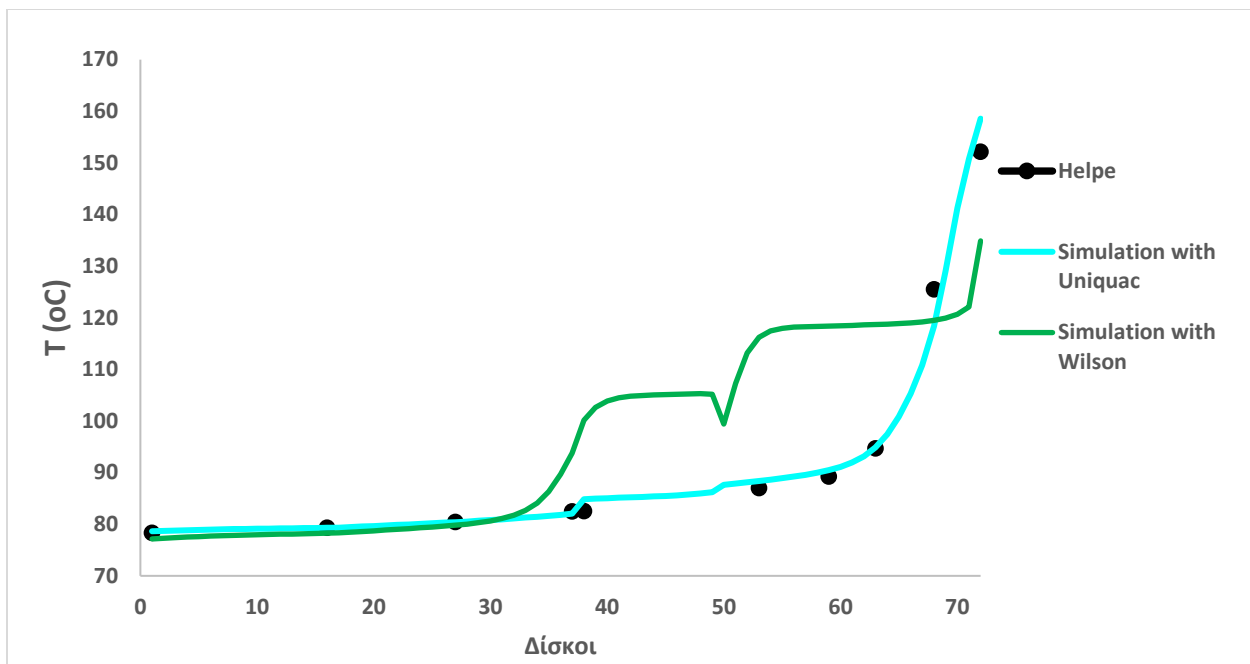
Λόγος ΜεοΗ/ΙΑ	Μετατροπή Ισοαμυλενίων	Ποσοστιαία Αύξηση της Μετατροπής των Ισοαμυλενίων (σε σχέση με την προηγούμενη τιμή)
2.3	0.76	2%
2.00	0.748	10%
1.50	0.682	22%
1.00	0.557	49%
0.50	0.373	

3.5. Σύγκριση Αποτελεσμάτων Προσομοίωσης λόγω Διαφορετικού Θερμοδυναμικού Μοντέλου

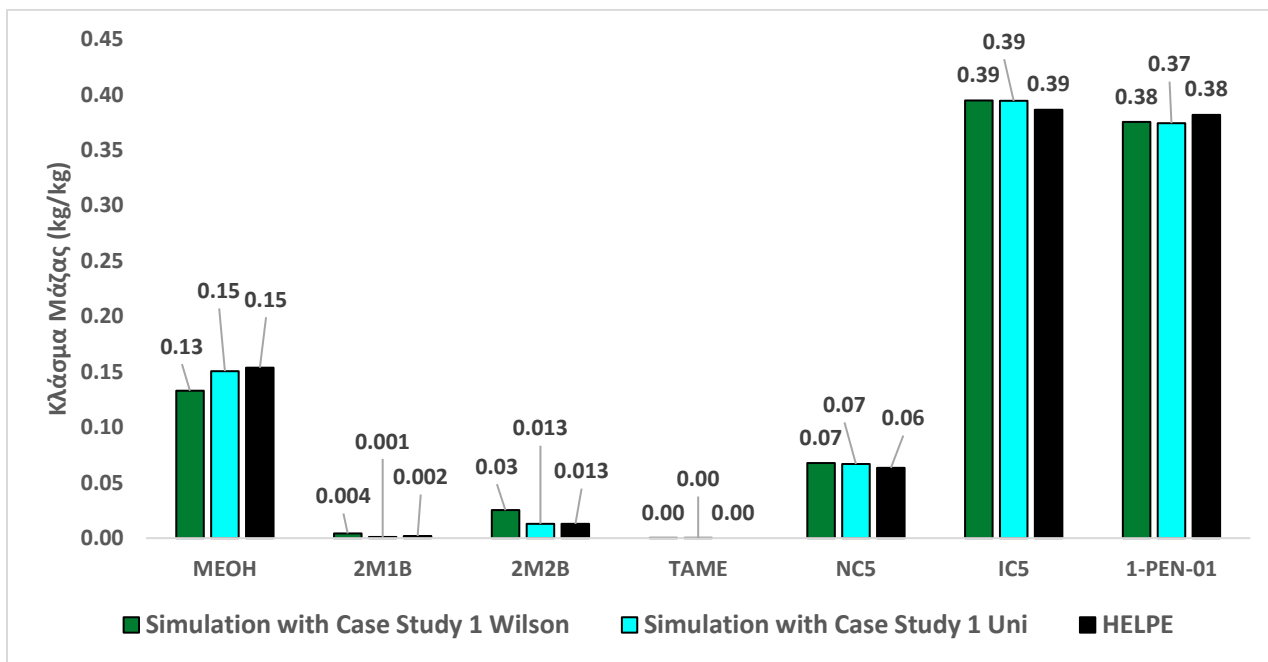
Λόγω της μεγάλης σημασίας του θερμοδυναμικού μοντέλου στην συνολική προσομοίωση της Διεργασίας Απόσταξης με Χημική Αντίδραση κρίθηκε σκόπιμο να γίνει μια σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης για τις ίδιες λειτουργικές συνθήκες και με τον ίδιο εξοπλισμό ώστε να φανεί ο ρόλος του

θερμοδυναμικού μοντέλου στα αποτελέσματα της διεργασίας. Στο παρακάτω Διάγραμμα αποτυπώνεται το θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης των ΕΛΠΕ και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τη χρήση της Uniquac και της Wilson ενώ στα Διαγράμματα 134,135,136 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα όσον αφορά στη σύσταση πυθμένα και αποστάγματος και η απόκλιση στις αντίστοιχες ροές από αυτές του διυλιστηρίου. Με βάση λοιπόν τα Διαγράμματα αυτά γίνονται οι ακόλουθες παρατηρήσεις :

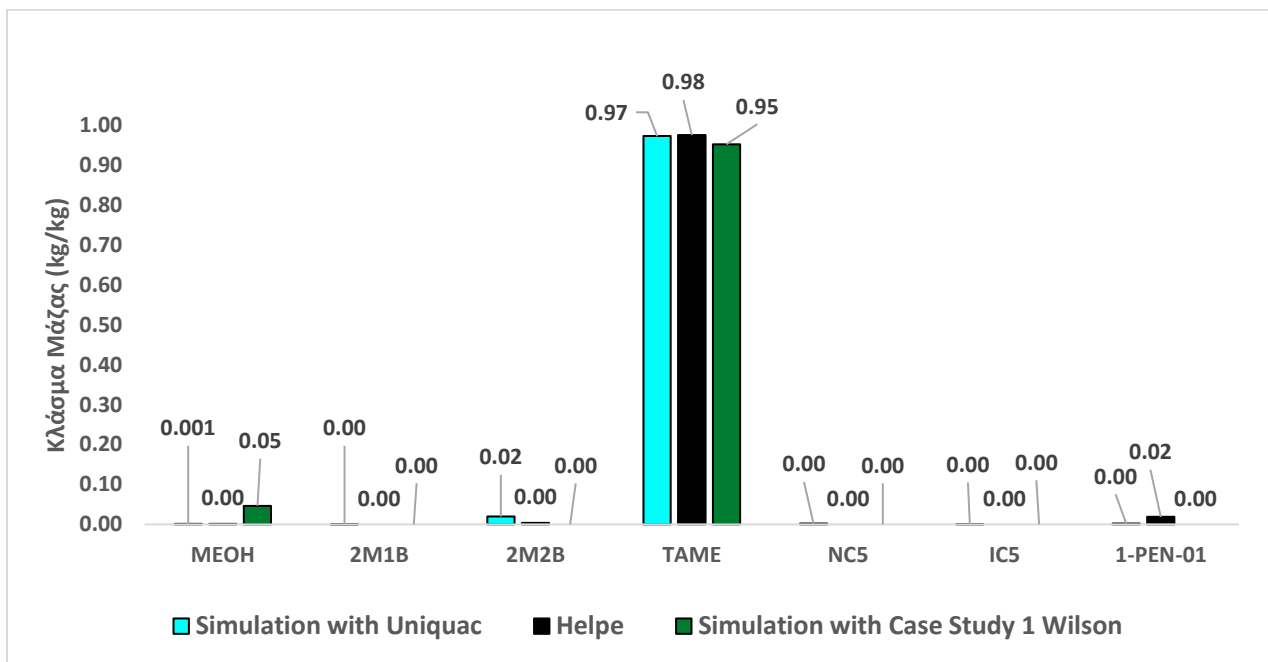
- 1) Αναφορικά με το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης N4903-N4904 παρατηρούμε ότι υπάρχει τεράστια απόκλιση στις προσομοιώσεις των δύο μοντέλων από το δίσκο 30 μέχρι και 72 , με το μοντέλο του Wilson να προβλέπει κάποια θερμοκρασιακά “σκαλοπάτια” τα οποία προσεγγίζουν αζεοτροπικές περιοχές του TAME με τη μεθανόλη , με αποτέλεσμα να αποτυγχάνουν πλήρως να προσομοιώσουν τα θερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα . Ο λόγος για τον οποίο διατυπώνεται ότι προσεγγίζονται αζεοτροπικές περιοχές του TAME με τη μεθανόλη είναι διότι
- 2) Ωστόσο , παρατηρώντας τα Διαγράμματα 134,135 που αποτυπώνουν τα συγκριτικά αποτελέσματα της σύστασης κορυφής και πυθμένα σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα βλέπουμε ότι δεν είναι μεγάλες οι διαφορές στη πρόβλεψη της σύστασης μεταξύ των δύο μοντέλων αλλά και σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Αναφορικά με το απόσταγμα οι διαφορές κυρίως εντοπίζονται στη σύσταση της μεθανόλης , του 2M1B και του 2M2B με τη πρώτη να προβλέπεται από τη Wilson 13% w/w έναντι του 15% w/w της αντίστοιχης τιμής από τη Uniquac η οποία ταυτίζεται με τη πειραματική , η σύσταση του 2M1B όπως και του 2M2B να είναι μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες τιμές της Uniquac και τις πειραματικές ενώ τα υπόλοιπα συστατικά προβλέπονται το ίδιο. Σε αντίθεση με αυτές τις μικρές αλλά παρατηρήσιμες αποκλίσεις των δύο μοντέλων στη σύσταση του αποστάγματος , η μεγάλη και σημαντική διαφορά σημειώνεται στη σύσταση του προϊόντος πυθμένα όπου στο πυθμένα έχει ανακτηθεί σημαντική ποσότητα μεθανόλης της τάξεως του 5% w/w έναντι του 0.1% το οποίο λόγω του γεγονότος ότι η μεθανόλη έχει χαμηλότερο σημείο βρασμού σε σχέση με το TAME άρα και μειώνει το συνολικό σημείο φυσαλίδας του ρεύματος πυθμένα .
- 3) Με τις δύο παραπάνω παρατηρήσεις καθίσταται σαφές ότι η επιλογή του θερμοδυναμικού μοντέλου καθορίζει σημαντικά την δυνατότητα της προσομοίωσης να περιγράψει τα πειραματικά δεδομένα του διυλιστηρίου



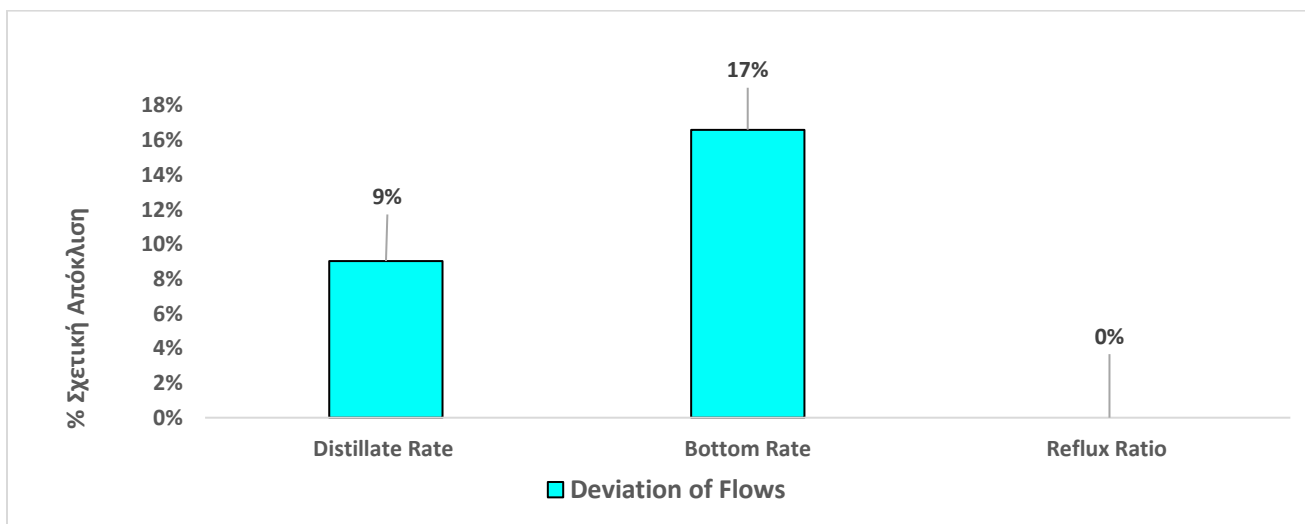
Διάγραμμα 133, Κατανομή Θερμοκρασιακού προφίλ της στήλης N4903-N4904 σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των Ε.Α.Π.Ε. για της 26-11-2003 όπως προβλέπεται από το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac/RK σε σχέση με το Wilson/RK



Διάγραμμα 134, Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετρώνται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1, το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac/RK και το Wilson/RK



Διάγραμμα 135, Συγκριτική παρουσίαση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-N4904 στις 26-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1, το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac/RK και το Wilson/RK



Διάγραμμα 136, Συγκριτική παρουσίαση της απόκλισης της ροής του προϊόντος πυθμένα και του αποστάγματος της στήλης με Απόσταξη και ταυτόχρονη Χημική Αντίδραση N4903-26-11-2003 ως προς τα συστατικά 2M1B, 2M2B, MeOH, TAME, nC5, iC5, 1-pen όπως μετριούνται από το χημείο των Ε.Α.Π.Ε. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με βάση το Case Study 1, το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac/RK και το Wilson/RK

4. Συμπεράσματα-Μελλοντική Εργασία

4.1. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η υφιστάμενης μονάδα παραγωγής TAME των διυλιστηρίων Ε.Λ.Π.Ε. Ασπροπύργου, με τη διεργασία της απόσταξης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση (reactive distillation-RD). Η όλη διεργασία παραγωγής TAME με τη μέθοδο RD προσομοιώθηκε σε περιβάλλον Aspen Plus® V8.8, όπου πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης διάφορων λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της μονάδας. Για τις προσομοιώσεις, χρησιμοποιήθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο ισορροπίας φάσεων UNIQUAC-RK, ενώ για την κινητική μοντελοποίηση των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ψευδό-ομογενούς αντίδρασης εκθετικού τύπου.

Η αξιοπιστία του θερμοδυναμικού μοντέλου ελέγχθηκε με σύγκριση των προβλέψεων ισορροπίας φάσεων από αυτό, με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Βρέθηκε ότι το μοντέλο UNIQUAC-RK δίνει καλά αποτελέσματα, σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών για τις πιέσεις που ενδιαφέρουν την λειτουργία της μονάδας, αλλά κυρίως στα αζεοτροπικά σημεία των δυαδικών μιγμάτων.

Οι παράμετροι του κινητικού μοντέλου, προσδιορίστηκαν μέσω προσαρμογής τους στα πειραματικά δεδομένα της σύστασης εξόδου και της θερμοκρασιακής κατανομής του πρώτου καταλυτικού αντιδραστήρα της μονάδας. Από την ανάλυση διαπιστώθηκε ότι, ένα μέρος του καταλύτη κοντά στην είσοδο του αντιδραστήρα είχε υποστεί δηλητηρίαση, προφανώς λόγω της κακής λειτουργίας του πύργου έκπλυσης που υπάρχει πριν από αυτόν.

Αναφορικά με την προσομοίωση της στήλης RD, με δεδομένο τον αριθμό των δίσκων, τη διάμετρο της στήλης, το ύψος του πληρωτικού υλικού με το καταλύτη και τις ενδείξεις όλων των μετρητικών πίεσης και ροών εισόδου-εξόδου από τη στήλη όπως αυτά δίνονται από το διυλιστήριο, βρέθηκε η συνολική ποσότητα του καταλύτη που περιέχεται στις καταλυτικές κλίνες της στήλης ίση με 2 τόνους. Η διαδικασία αυτή βασίστηκε αφενός στα λειτουργικά δεδομένα του S.O.R. και αφετέρου στην προσπάθεια ακριβούς πρόβλεψης της σύστασης του αποστάγματος και του προϊόντος πυθμένα. Στη συνέχεια, με βάση τις προβλεπόμενες από το μοντέλο θερμοκρασίες σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές του διυλιστηρίου κατά μήκος της στήλης, διαπιστώθηκε πως οι πρώτες ήταν σημαντικά χαμηλότερες από τις δεύτερες με αποτέλεσμα να ήταν απαραίτητη η διόρθωση της πίεσης λειτουργίας. Επίσης, για το S.O.R. χρησιμοποιήθηκε ένας ομοιόμορφος συντελεστής Murphree κατά μήκος της

στήλης ίσος με 0.5 και δραστικότητα καταλύτη στις καταλυτικές κλίνες της στήλης 100%. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων με τα λειτουργικά δεδομένα της μονάδας, διαπιστώνεται ότι η προσομοίωση μπορεί επιτυχώς να περιγράψει τη λειτουργία της στήλης σε όλη τη χρονική περίοδο του S.O.R. της μονάδας.

Στο M.O.R. διατηρήθηκε η ίδια διόρθωση που αφορά τη πίεση όπως περιεγράφηκε στο S.O.R. ενώ η δραστικότητα του καταλύτη με βάση την πρόβλεψη των συστάσεων του αποστάγματος και του προϊόντος πυθμένα σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα συστατικά εκτός από τη μεθανόλη βρέθηκε ότι ήταν 70% σε σχέση με την αρχική. Και σε αυτή τη χρονική περίοδο της λειτουργίας της μονάδας η συμφωνία των προσομοιώσεων με τα λειτουργικά δεδομένα της μονάδας κρίνεται ικανοποιητική.

Στο E.O.R. διατηρώντας ίδια τη διόρθωση που αφορά τη πίεση όπως περιεγράφηκε στο S.O.R. και M.O.R. καθώς και τη ποσότητα του καταλύτη στις καταλυτικές κλίνες, επιλέχθηκε μια δραστικότητα για το καταλύτη 40% της αρχικής, ενώ διαπιστώθηκε ότι ένας ομοιόμορφος συντελεστής Murphree δεν ήταν ικανός να περιγράψει τα πειραματικά δεδομένα. Με αυτές τις αναγκαίες προσαρμογές του μοντέλου της προσομοίωσης, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν βρέθηκαν να είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με τα δεδομένα του διωλιστηρίου.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση ως προς την πίεση λειτουργίας της στήλης N4903-N4904, τη θέση τροφοδοσίας της εξόδου του K4901-R, τη θέσης της τροφοδοσίας της τροφοδοτούμενης μεθανόλης στον N4903 και της ποσότητας του καταλύτη στις καταλυτικές κλίνες της στήλης. Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης υπέδειξαν μια μεγάλη ευαισθησία της διεργασίας RD στη μεταβολή της πίεσης. Η ανάλυση της θέσης του δίσκου τροφοδοσίας του ρεύματος εξόδου από τον αδιαβατικό αντιδραστήρα, έδειξε ότι όσο πιο κοντά τροφοδοτείται στο πυθμένα τόσο μεγαλύτερες είναι οι απώλειες των αντιδρώντων στο απόσταγμα, ενώ όσο πιο κοντά τροφοδοτείται στην κορυφή τόσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του αναβραστήρα. Από την άλλη η θέση τροφοδοσίας του δίσκου της μεθανόλης στον N4903, η οποία δοκιμάστηκε σε διάφορους δίσκους κατά μήκος της στήλης, έδειξε ότι τόσο κοντά στο πυθμένα όσο και στη κορυφή δεν επέφερε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στις απώλειες των αντιδρώντων, το παραγόμενο TAME αλλά και το φορτίο του αναβραστήρα. Αναφορικά με τη ποσότητα του καταλύτη στις καταλυτικές κλίνες του πύργου N4903-N4904 διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του οδηγεί στην αύξηση του φορτίου του αναβραστήρα δεδομένου των μεγαλύτερων λόγων αναρροής και στην αναμενόμενη μείωση των απωλειών των αντιδρώντων στο απόσταγμα. Τέλος, από την παραμετρική ανάλυση της επίπτωσης στη λειτουργία του K4901 του λόγου της μεθανόλης προς ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα της μεθανόλης επηρεάζει πολύ την μετατροπή ισορροπίας των αντιδράσεων και συγκεκριμένα βρέθηκε ότι η γραμμομοριακή μετατροπή ισορροπίας των ισοαμυλενίων σε σχέση με το λόγο της μεθανόλης προς

ισοαμυλένια περιγράφεται από ένα πολυώνυμο 2^{ης} τάξης, με το μέγιστο της καμπύλης να επιτυγχάνεται για λόγο της μεθανόλης προς ισοαμυλένια ίσο με 2.31.

4.2. Προτάσεις για Μελλοντική εργασία

Όσον αφορά στις προτάσεις για μελλοντική εργασία 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 στήλης N4903-N4904 χρησιμοποιώντας το μοντέλο ρυθμού, το οποίο εφαρμόζει αναλυτικές μεθόδους επίλυσης μεταφοράς μάζας και θερμότητας για πολυσυστατικά μίγματα και συγκεκριμένα να διεξαχθεί αναλυτική μελέτη για το ποια από αυτά τα μοντέλα μεταφοράς μάζας και θερμότητας είναι κατάλληλα για τη προσομοίωση αυτής της διεργασίας.

Επιπρόσθετα , μια πολύ ενδιαφέρουσα μελέτη θα ήταν η θερμοδυναμική μελέτη της ταυτόχρονης χημικής και φυσικής ισορροπίας που λαμβάνει χώρα στις καταλυτικές κλίνες του πύργου N4903-N4904.

Επιπλέον , στα πλαίσια του γεγονότος ότι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες κινητικές για τις αντιδράσεις παραγωγής TAME είναι τύπου LHHW και Eley-Rideal και μάλιστα σε όρους ενεργοτήτων αντί για συγκέντρωσης , ενδιαφέρον θα ήταν η προσομοίωση των κινητικών στις καταλυτικές κλίνες να γίνει μέσω των τελευταίων προαναφερθέντων μοντέλων και να μελετηθεί η επίδραση τους στις μετατροπές των αντιδρώντων . Ακόμα , ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη της διεργασίας της απόσταξης με χημική αντίδραση ενώ έχουν ληφθεί υπόψη οι παράπλευρες αντιδράσεις , πράγμα το οποίο θα αντιπροσώπευε πιο πολύ τις πραγματικές συνθήκες των αντιδράσεων καθώς επίσης θα ήταν εφικτή η μελέτη της επίδρασης των μεταβλητών όπως η περίσσεια της μεθανόλης στο σχηματισμό παραπροϊόντων.

Επιπρόσθετα , ενδιαφέρον θα παρουσίαζε ο σχεδιασμός της προσομοίωσης περιέχοντας στην τροφοδοσία C6 συστατικά πέρα από C5 , το οποίο αφενός θα επηρέαζε την ισορροπία φάσεων του

συστήματος αλλά και επίσης θα μπορούσαν να ληφθούν υπόψη οι αντιδράσεις των C6 ολεφινών στο συνολικό σύστημα των πραγματοποιούμενων αντιδράσεων .

Στη συνέχεια , στα πλαίσια μιας ολοκληρωμένης προσομοίωσης της μονάδας παραγωγής TAME ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η προσομοίωση των διεργασιών του τελικού αντιδραστήρα μαζί με το τμήμα ανάκτησης της μεθανόλης , δηλαδή των διεργασιών εκχύλισης με νερό και την απόσταξη μεθανόλης νερού μαζί με τις ανακυκλώσεις . Με το τρόπο αυτό θα μπορούσε να γίνει μια συγκριτική αξιολόγηση των ενεργειακών απαιτήσεων της μονάδας αλλά και της επίδρασης διάφορων λειτουργικών παραμέτρων στη συνολική διεργασία ενώ επίσης θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και αριστοποίηση της κάθε διεργασίας ξεχωριστά και της συνολικής μαζί.

Ακόμα , δεδομένου ότι προαναφέρθηκαν στην εισαγωγή διάφοροι τρόποι παραγωγής TAME , θα μπορούσε να γίνει προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής TAME μέσω και των δύο επιπλέον τρόπων παραγωγής , ο πρώτος είναι μέσω των διακριτών σταδίων διαχωρισμού και αντίδρασης καθώς επίσης και με τη πλάγια απόληψη προϊόντος από την αποστακτική στήλη και την ανακυκλοφορία του στον αντιδραστήρα. Έπειτα θα μπορούσε να γίνει σύγκριση μεταξύ των προαναφερθέντων τρόπων παραγωγής όσον αφορά την αποδοτικότητα τους , την καθαρότητα του παραγόμενου προϊόντος , τις ενεργειακές απαιτήσεις και να ελεγχθεί ποιος είναι ο πιο συμφέρον τρόπος παραγωγής.

5. Βιβλιογραφία

1. Μυλωνά Π., Αριστοποίηση μονάδας διαχωρισμού MTBE διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus, Διπλωματική εργασία, 2016
2. Βαρνάβα Δ., Προσομοίωση μονάδας παραγωγής MTBE διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus, Διπλωματική εργασία, 2017
3. Elena, A., & Ruiz, B. (2012). MODELLING AND SIMULATION OF CONTINUOUS CATALYTIC DISTILLATION PROCESSES in joint collaboration for ACADEMIC TITLE OF DOCTOR.
4. Λόης Ε., Φ., Δ., Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2014:p. 58-94.
5. A Stone, F., Abel, E., W Robschlager, K., Emeis, C., van Santen, R., Outi I Krause, E., & Keskinen, K. (1998). Shape Selective Catalysis in Industrial Applications. Elsevier.
6. Soto López, R. (n.d.). Simultaneous etherification of C 4 and C 5 iso-olefins with ethanol over acidic ion-exchange resins for greener fuels.
7. Kolah, A., Rihko-Struckmann, L., & Sundmacher, K. (2004). Catalytic Distillation Technology Applied to Ether Production.
8. Luyben, W., & Yu, C.-C. (2008). Reactive Distillation Design and Control.
9. Subawalla, H., & Fair, J. (1999). Design Guidelines for Solid-Catalyzed Reactive Distillation Systems.
10. Physical Property Models. Aspen Physical Property System, July 2010. 7.2
11. Everson, R.C.; Jansen, Wilmien J. Chem. Eng. Data, 2001, 46, 243-246 Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures of Heavy Ethers, Isoamylenes, and alcohols. 1. The Tertiary Amyl Methyl Ether, 2-Methyl-1-Butene, and Methanol
12. Ogorodnikov, S. K.; Kogan, V. B.; Nemtsov, M. S. Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1960, 33, 2685-93 Liquid-vapor equilibria in binary systems of methanol and hydrocarbons
13. Cervenkova, I.; Boublik, T. J. Chem. Eng. Data, 1984, 29, 425 Vapor pressures, refractive indexes, and densities at 20.0 .degree.C, and vapor-liquid equilibrium at 101.325 kPa, in the tert-amyl methyl ether-methanol system
14. Palczewska-Tulinska, M.; Wyrzykowska-Stankiewicz, D.; Cholinski, J.; Zieborak, K. Fluid Phase Equilib., 1990, 54, 57 Isobaric vapor-liquid equilibrium in two binary systems involving tert-amyl
15. Arce, A.; Martinez-Ageitos, J.; Soto, A. J. Chem. Eng. Data, 1996, 41, 718-723 VLE Measurements of Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, 2-Methoxy-2- methylpropane, and 2-Methoxy-2-methylbutane at 101.32 kPa
16. Reichl, A.; Daiminger, U.; Schmidt, A.; Davies, M.; Hoffmann, U.; Brinkmeier, C.; Reder, C.; Marquardt, W. Fluid Phase Equilib., 1998, 153, 113-134

17. Rihko-Struckmann, L. K.; Linnekoski, J. A.; Krause, A. O. I. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, 45, 1030-1035 Vapor-Liquid and Chemical Reaction Equilibria in the Synthesis of 2-Methoxy-2-methylbutane (TAME)
18. Blanco, A. M.; Ortega, J. *Fluid Phase Equilib.*, 1996, 122, 207-222 Experimental study of miscibility, density and isobaric vapor-liquid equilibrium values for mixtures of methanol in hydrocarbons (C5, C6)
19. Lesteva, T. M.; Kachalova, R. V.; Morozova, A. I.; Ogorodnikov, S. K.; Trenke, K. M. *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, 1967, 40, 1808-1814 Study of azeotropy in binary and ternary systems
20. Thomas, S.; Bhethanabotla, V. R.; Campbell, S. W. *J. Chem. Eng. Data*, 1991, 36, 374 Total Pressure Measurements for n-Pentane-Methanol-2-Butanol at 303.15 K
21. Al-Arfaj, M., & Luyben, W. (2004). Plantwide control for TAME production using reactive distillation. *AIChE Journal*.
22. Κυλινηρέα Α., Προσομοίωση λειτουργίας για την αύξηση παραγωγικότητας μονάδας παραγωγής MTBE, Διπλωματική εργασία, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2010
23. (n.d.). *Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation*.
24. Taylor, R., & Krishna, R. (2000). *Modelling reactive distillation*. Chemical Engineering Science.
25. Baur, R., & Krishna, R. (2002). Hardware selection and design aspects for reactive distillation columns. A case study on synthesis of TAME.
26. C. Oost, U. Hoffmann, The synthesis of tertiary amyl methyl ether (TAME): microkinetics of the reactions, *Chem. Eng. Sci.* 51 (3) (1996) 329–340.
27. J.A. Linnekoski, A.O.I. Krause, L.K. Rihko, Kinetics of the heterogeneously catalyzed formation of tert-amyl ethyl ether, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (2) (1997) 310–316.
28. L.K. Rihko, P. Kiviranta-Pääkkönen, A.O.I. Krause, Kinetic model for the etherification of isoamylenes with methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 614–621.

Παράρτημα Α

Πίνακας Α-1: «Παράμετροι UNIQUAC που χρησιμοποιήθηκαν για τις προσομοιώσεις στο Aspen Plus»

Συστατικό i	Συστατικό j	AIJ	AJI	BIJ	BJI
ΜΕΟΗ	2Μ1Β	0	0	33.594	-541.617
ΜΕΟΗ	2Μ2Β	0	0	28.818	-757.366
ΜΕΟΗ	TAME	0	0	97.101	-494.611
ΜΕΟΗ	NC5	0	0	-30.500	-553.325
ΜΕΟΗ	IC5	0	0	-9.343	-670.416
ΜΕΟΗ	1-PEN-01	0	0	-10.494	-612.241
2Μ1Β	2Μ2Β	0	0	-6.850	3.804
2Μ1Β	NC5	0	0	-6.808	-5.297
2Μ2Β	TAME	0	0	-471.900	276.900
2Μ2Β	NC5	0	0	-3.886	-6.752
2Μ2Β	IC5	0	0	63.714	-81.437
NC5	1-PEN-01	0	0	59.387	-84.008
2Μ1Β	TAME	0	0	108.600	-143.000
2Μ1Β	IC5	0	0	32.099	-39.491
2Μ1Β	1-PEN-01	0	0	52.516	-58.075
2Μ2Β	1-PEN-01	0	0	42.539	-47.564
TAME	NC5	0	0	19.525	-47.738
TAME	IC5	0	0	19.528	-47.739
TAME	1-PEN-01	0	0	22.973	-45.030
NC5	IC5	0	0	54.531	-60.223
IC5	1-PEN-01	0	0	-8.575	0.691

Πίνακας Α-2: «Παράμετροι της εξίσωσης Antoine που χρησιμοποιήθηκαν για τις προσομοιώσεις στο Aspen Plus»

	2Μ1Β	2Μ2Β	TAME	NC5	IC5	1-PEN-01
T	C	C	C	C	C	C
P	bar	bar	bar	bar	bar	bar
1	81.61807	72.41407	50.82907	67.22807454	59.79507454	35.48107
2	-5525.4	-5640.5	-5911.7	-5420.3	-4976	-4289.5
3	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0
5	-11.852	-9.6453	-5.8464	-8.8253	-7.7169	-3.7345
6	0.014205	1.11E-05	1.61E-17	9.62E-06	8.73E-06	2.54E-17
7	1	2	6	2	2	6
8	-137.57	-133.76	-113.15	-129.73	-159.9	-165.13
9	191.85	196.85	260.85	196.55	187.25	191.65

