



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ & ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΤΒΕ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΜΟΤΟΡ ΟΙΛ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ASPEN PLUS

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΝΟΥ ΛΥΔΙΑ

Επιβλέπων Καθηγητής: ΒΟΥΤΣΑΣ ΕΠΑΜΕΙΝΩΝΔΑΣ
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΙΟΥΛΙΟΣ 2020

Αθήνα

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Βουτσά για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, για τη διαρκή καθοδήγησή του, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Ευχαριστώ, επίσης, την κ. Ειρήνη Πετροπούλου για τη διαρκή υποστήριξή της και τις πολύτιμες συμβουλές της σε κάθε στάδιο της παρούσας εργασίας. Επιπλέον, ευχαριστώ όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την υποστήριξή τους και για το φιλικό κλίμα που δημιούργησαν στο εργαστήριο.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Τριλίβα, χημικό μηχανικό της Motor Oil A.E., για την επικοινωνητική συνεργασία κατά την πορεία της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου, η οποία στέκεται διαρκώς δίπλα μου, στηρίζει τις επιλογές μου και συμβάλλει σημαντικά στην επίτευξη κάθε στόχου μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	8
Abstract	11
Ευρετήριο πινάκων	13
Ευρετήριο διαγραμμάτων	16
Ευρετήριο σχημάτων.....	20
Ευρετήριο συμβόλων	21
1 Εισαγωγή.....	23
1.1 Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	23
1.2 Αιθυλο-Τριτοταγής- Βουτυλαιθέρας (ETBE)	23
1.3 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση.....	25
1.3.1 Το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC.....	26
1.3.2 Το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIFAC	27
1.3.3 Η καταστατική εξίσωση SRK.....	29
1.4 Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση του ETBE.....	30
1.4.1 Αντίδραση σύνθεσης του ETBE	30
1.4.2 Παράπλευρες Αντιδράσεις.....	31
1.4.3 Καταλύτης αντίδρασης.....	32
1.5 Συνοπτική περιγραφή διεργασίας παραγωγής ETBE.....	34
1.6 Εναλλακτικές διεργασίες.....	36
1.7 Εργαλεία προσομοίωσης Aspen Plus (v8.8).....	38
1.8 Βιβλιογραφία.....	40
2 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση.....	41
2.1 Εισαγωγή.....	41
2.2 Τάσεις ατμών.....	42
2.3 Δυαδικά μίγματα.....	43
2.3.1 Αξιολόγηση παραμέτρων δυαδικών μιγμάτων.....	43
2.3.2 Αποτελέσματα συσχέτισης δυαδικών μιγμάτων	44
2.3.3 Τριαδικά μίγματα	47
2.4 Βιβλιογραφία.....	48
3 Κινητικές χημικών αντιδράσεων	50
3.1 Μηχανισμοί χημικών αντιδράσεων	50
3.1.1 Μηχανισμός LHHW.....	50

3.1.2	Μηχανισμός ER.....	51
3.1.3	Μηχανισμός Powerlaw.....	51
3.2	Θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας αντίδρασης ETBE.....	52
3.2.1	Θερμοδυναμική σταθερά μέσω της Van't Hoff	52
3.2.2	Θερμοδυναμική σταθερά με προσαρμοσμένες παραμέτρους.....	53
3.2.3	Θερμοδυναμική σταθερά βιβλιογραφίας.....	54
3.3	Βιβλιογραφική ανασκόπηση κινητικών αντιδράσεων σύνθεσης ETBE.....	55
3.3.1	Κινητική Francoisse and Thyriou [7].....	55
3.3.2	Κινητική Sundmacher et al.[8].....	56
3.3.3	Κινητική Zhang et al. [9].....	56
3.3.4	Κινητική Fité et al. [1].....	57
3.3.5	Κινητική Schwarzer et al.[12].....	57
3.3.6	Επιλογή κινητικής έκφρασης.....	58
3.4	Κινητικές πλευρικών αντιδράσεων	59
3.4.1	Κινητική αντίδρασης σύνθεσης DIB	59
3.4.2	Κινητική αντίδρασης σύνθεσης TBA	59
3.4.3	Κινητική αντίδραση σύνθεσης DEE	60
3.5	Επιλογή θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας	61
3.5.1	Αξιολόγηση σταθερών ισορροπίας K	61
3.5.2	Εφαρμογή σταθερών ισορροπίας σε βιομηχανικά δεδομένα	62
3.6	Βιβλιογραφία.....	64
4	Προσομοίωση διεργασίας.....	65
4.1	Διάγραμμα ροής διεργασίας.....	65
4.2	Τροφοδοσία.....	67
4.2.1	Επεξεργασία τροφοδοσίας.....	67
4.2.2	Δεδομένα τροφοδοσίας	67
4.1	Τμήμα αντίδρασης	69
4.1.1	Περιγραφή τμήματος αντίδρασης.....	69
4.1.2	Λειτουργικά δεδομένα τμήματος αντίδρασης.....	70
4.1.3	Υπολογισμός ποσότητας καταλύτη	71
4.2	Τμήμα διαχωρισμού.....	72
4.2.1	Περιγραφή τμήματος διαχωρισμού	72
4.2.2	Λειτουργικά δεδομένα τμήματος διαχωρισμού	74
4.3	Βιβλιογραφία.....	78

5	Αποτελέσματα προσομοίωσης με δεδομένα του ισοζυγίου μάζας	79
5.1	Προσαρμογή κινητικών στο τμήμα αντίδρασης	79
5.2	Αποτελέσματα τμήματος αντίδρασης συνολικής προσομοίωσης	81
5.3	Αποτελέσματα τμήματος διαχωρισμού	82
5.3.1	Στήλη διαχωρισμού C-2601	82
5.3.2	Στήλη εκχύλισης C-2603	82
5.3.3	Στήλη διαχωρισμού C-2604	83
5.4	Ενεργειακές απαιτήσεις	84
5.5	Κόστος λειτουργίας	85
5.5.1	Υπολογισμός κόστους ατμού θέρμανσης.....	85
5.5.2	Υπολογισμός κόστους ηλεκτρικής ενέργειας	85
5.5.3	Λειτουργικό κόστος διεργασίας	86
5.6	Βιβλιογραφία.....	87
6	Αποτελέσματα προσομοίωσης με λειτουργικά δεδομένα	88
6.1	Αποτελέσματα τμήματος αντίδρασης.....	88
6.2	Αποτελέσματα τμήματος διαχωρισμού	90
6.2.1	Στήλη διαχωρισμού C-2601	90
6.2.2	Στήλη εκχύλισης C-2603	93
6.2.3	Στήλη διαχωρισμού C-2604	93
7	Παραμετρική ανάλυση.....	95
7.1	Λόγος αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας.....	96
7.1.1	Μετατροπή αντίδρασης	96
7.1.2	Αντιδραστήρας R-2601	97
7.1.3	Αποστακτική στήλη C-2601	98
7.1.4	Αποστακτική στήλη C-2604	102
7.1.5	Αντλία P-2604.....	104
7.2	Λόγος αναρροής και δίσκος τροφοδοσίας στήλης C-2601	106
7.2.1	Λόγος αναρροής	106
7.2.2	Δίσκος τροφοδοσίας C-2601	110
7.3	Λόγος αναρροής και δίσκος τροφοδοσίας στήλης C-2604	111
7.3.1	Λόγος αναρροής	111
7.3.2	Δίσκος τροφοδοσίας.....	114
7.4	Πίεση λειτουργίας στήλης C-2603	116
7.5	Πίεση λειτουργίας στήλης C-2604	118

8	Οικονομική αριστοποίηση	122
8.1	Μείωση πίεσης της στήλης εκχύλισης C-2603.....	123
8.2	Μείωση πίεσης της στήλης απόσταξης C-2604	124
8.3	Μείωση πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.	126
8.4	Αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας	128
8.5	Αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας με ταυτόχρονη μείωση της πίεσης των στηλών C-2603 και C-2604.....	130
8.6	Σύνοψη αποτελεσμάτων	132
9	Συμπεράσματα	133
10	Μελλοντική εργασία	136
Παράρτημα I	Συντελεστές c_i της εξίσωσης Antoine.....	138
Παράρτημα II	Παράμετροι q και r της εξίσωσης Uniquac	139
Παράρτημα III	Συντελεστές k_{ij} της εξίσωσης SRK	139
Παράρτημα IV	Παράμετροι Uniquac και Unifac του Aspen Plus	140
Παράρτημα V	Συσχέτιση δυαδικών πειραματικών δεδομένων με Uniquac παραμέτρους του Aspen Plus	142
Παράρτημα VI	Ισορροπία φάσεων τριαδικού μίγματος ETBE/Αιθανόλης/Νερού	147
Παράρτημα VII	Θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας K_{Jensen}	148
Παράρτημα VIII	Παραμετρική ανάλυση στην προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα	149
Παράρτημα IX	Αποτελέσματα προσομοίωσης με δεδομένα του ισοζυγίου μάζας	153
Παράρτημα X	Σύσταση προϊόντος ETBE όπως δίνεται στα Field data.....	160
Παράρτημα XI	Αποτελέσματα προσομοίωσης με Field data.....	161
Παράρτημα XII	Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας στην στήλη C-2604	163
Παράρτημα XIII	Επίδραση του λόγου αναρροής και του δίσκου τροφοδοσίας στην στήλη C-2601	164

Περίληψη

Η ανάγκη για καύσιμα υψηλότερων προδιαγραφών, αλλά ταυτόχρονα και φιλικότερων προς το περιβάλλον, οδήγησε στην αντικατάσταση του μολύβδου με λιγότερο επιβλαβή πρόσθετα. Ανάμεσα στα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πρόσθετα της βενζίνης, που ενισχύουν τον αριθμό οκτανίου της, είναι ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλ-αιθέρας (MTBE) καθώς και ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλ-αιθέρας (ETBE). Η παραγωγή του ETBE στις περισσότερες περιπτώσεις πραγματοποιείται στα διυλιστήρια μέσω της αντίδρασης των ισοβουτυλενίων, που προέρχονται από την μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC), με αιθανόλη βιολογικής προέλευσης. Έτσι, το ETBE τείνει να αντικαταστήσει το MTBE καθώς ανταποκρίνεται στην ευρωπαϊκή νομοθεσία περί αύξησης του ποσοστού βιοκαυσίμων στη βενζίνη.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η προσομοίωση της μονάδας παραγωγής ETBE της Motor Oil A.E Διυλιστηρίων Κορίνθου, στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen Plus V8.8, καθώς και η μελέτη της επίδρασης διάφορων λειτουργικών παραμέτρων με σκοπό την αύξηση της παραγωγικότητας του προϊόντος και τη μείωση του συνολικού ενεργειακού κόστους της διεργασίας.

Αρχικά, μελετάται η θερμοδυναμική συμπεριφορά των συστατικών που περιλαμβάνονται στη διεργασία παραγωγής του ETBE, καθώς οι αλληλεπιδράσεις αυτές επηρεάζουν τόσο την κινητική της αντίδρασης, μέσω την ενεργότητας, όσο και τους διαχωρισμούς (απόσταξη, εκχύλιση). Για το σκοπό αυτό επιλέγεται το μοντέλο UNIQUAC-RK, που συνδυάζει την εξίσωση UNIQUAC για την έκφραση της μη-ιδανικότητας της υγρής φάσης με την καταστατική εξίσωση SRK για την ατμώδη φάση. Αρχικά αξιολογούνται οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης των συστατικών, που διατίθενται στη βάση δεδομένων του προγράμματος Aspen Plus, σε σχέση με πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων, και γίνεται προσαρμογή νέων παραμέτρων σε δυαδικά δεδομένα όπου απαιτείται. Στη συνέχεια, οι παράμετροι που προέκυψαν από δυαδικά δεδομένα εφαρμόζονται με επιτυχία στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων τριαδικών μιγμάτων.

Έπειτα, μελετώνται οι κινητικές των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή του ETBE. Πρόκειται για την αντίδραση σύνθεσης του ETBE από ισοβουτένιο και αιθανόλη καθώς και για τις παράπλευρες αντιδράσεις σύνθεσης της τριτοταγούς βουτυλικής αλκοόλης (TBA), του διισοβουτενίου (DIB) και του διαιθυλαιθέρα (DEE). Όσον αφορά στο ρυθμό της κύριας αντίδρασης παραγωγής του ETBE μελετώνται διαφορετικές εκφράσεις όπως έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία, από τις οποίες καταλληλότερη κρίνεται η έκφραση των Zhang et al. που ακολουθεί τον μηχανισμό LHHW και που οι σταθερές της ταχύτητάς της προσαρμόζονται στα βιομηχανικά δεδομένα.

Αφού έχουν αναπτυχθεί το θερμοδυναμικό και το κινητικό μοντέλο, καταστρώνεται η υφιστάμενη διεργασία στο περιβάλλον του Aspen Plus (v8.8), η οποία αποτελείται από δύο τμήματα, το τμήμα της αντίδρασης και το τμήμα του διαχωρισμού. Η προσομοίωση πραγματοποιείται αρχικά με βάση τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας της μονάδας (Process Flow Sheet And Mass Balance) όπως δίνεται από την κατασκευαστική εταιρία. Για το τμήμα της αντίδρασης, έπειτα από την προσαρμογή των κινητικών σταθερών, επιτυγχάνεται

συνολική μετατροπή ως προς το ισοβουτένιο ίση με 90,0%, σε σύγκριση με την μετατροπή 90,2% που προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας, ενώ για το τμήμα του διαχωρισμού προκύπτει καθαρότητα τελικού προϊόντος ίση 96,92%, σε σχέση με την καθαρότητα 96,87%, που δίνεται στο ισοζύγιο μάζας.

Αφού έχει ολοκληρωθεί με επιτυχία η προσομοίωση του ισοζυγίου μάζας στα δεδομένα της κατασκευαστικής εταιρείας, διεξάγεται προσομοίωση χρησιμοποιώντας ως δεδομένα εισόδου τρία σετ πραγματικών λειτουργικών δεδομένων της διεργασίας του διυλιστηρίου της Motor Oil (Field data). Τα αποτελέσματα είναι εξίσου ικανοποιητικά, με τη συνολική μετατροπή της αντίδρασης να εμφανίζει ένα μέγιστο σφάλμα της τάξης του 2,5% σε σχέση με τα λειτουργικά δεδομένα, ενώ για την καθαρότητα του προϊόντος ETBE προκύπτει ένα μέγιστο σφάλμα ίσο με 4,0%. Επομένως, το συνολικό μοντέλο αποδεικνύεται ένα καλό εργαλείο για την περιγραφή ολόκληρης της διεργασίας, καθώς καταφέρνει να προσομοιώσει με ικανοποιητική ακρίβεια τα πραγματικά λειτουργικά δεδομένα της μονάδας.

Στη συνέχεια, διεξάγεται παραμετρική ανάλυση ως προς λειτουργικές παραμέτρους που επιδρούν στην καθαρότητα του προϊόντος ETBE και στις ενεργειακές καταναλώσεις συγκεκριμένων σταδίων της διεργασίας. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι ο λόγος αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας και οι λόγοι αναρροής, οι δίσκοι της τροφοδοσίας και οι πιέσεις λειτουργίας των δύο αποστακτικών στηλών. Η αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής, ενώ διαπιστώθηκε ότι υπάρχει ένα βέλτιστο στο 1,1, καθώς μεγαλύτεροι λόγοι από αυτό δυσχεραίνουν το διαχωρισμό του τελικού προϊόντος. Επίσης, ο βέλτιστος λόγος αναρροής για τη στήλη κλασμάτωσης του ETBE, όπου ικανοποιούνται οι προδιαγραφές του προϊόντος, είναι μεταξύ των τιμών 1,0 και 1,3, ενώ η θέση της τροφοδοσίας στη στήλη κλασμάτωσης του ETBE δεν επηρεάζει τη σύσταση του προϊόντος. Αντίστοιχα, για την στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού ο βέλτιστος λόγος αναρροής είναι μεταξύ των τιμών 10,0 και 11,0, ενώ από την παραμετρική ανάλυση προκύπτει ότι ο διαχωρισμός ευνοείται όταν η τροφοδοσία εισέρχεται σε χαμηλότερη βαθμίδα.

Βάσει των αποτελεσμάτων της παραμετρικής ανάλυσης πραγματοποιείται μία προκαταρκτική οικονομική αξιολόγηση και βελτιστοποίηση της διαδικασίας ως προς τις ενεργειακές απαιτήσεις, που ικανοποιούνται από βοηθητικές παροχές. Στις βοηθητικές παροχές που μελετώνται περιλαμβάνεται ο ατμός θέρμανσης που χρησιμοποιούν οι αναβραστήρες των αποστακτικών στηλών και η ηλεκτρική ενέργεια που χρησιμοποιούν οι αντλίες της διεργασίας. Σύμφωνα με την ανάλυση αυτή, η μείωση της πίεσης εκχύλισης από τα 18,6 bar στα 8 bar, οδηγεί στην μείωση του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας κατά 65%, ενώ η μείωση της πίεσης της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού από τα 5,3 bar στα 1,5 bar οδηγεί στην μείωση κατά 1,8% του συνολικού ενεργειακού κόστους. Επιπλέον, η αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας στο 1,1 οδηγεί σε αύξηση του παραγόμενου προϊόντος κατά 1%, αλλά ταυτόχρονα αυξάνεται το ετήσιο συνολικό ενεργειακό κόστος κατά 18,8%. Τέλος, η αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας με ταυτόχρονη μείωση των πιέσεων της στήλης εκχύλισης και της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού, οδηγεί σε αύξηση του παραγόμενου προϊόντος κατά 1%, αλλά και αύξηση του ετήσιου συνολικού ενεργειακού κόστους κατά 16,1%. Συνεπώς, η

κατάλληλη επιλογή λειτουργικών παραμέτρων οδηγεί σε μείωση του λειτουργικού κόστους της μονάδας ή σε αύξηση της ποσότητας του παραγόμενου προϊόντος.

Abstract

The necessity of higher quality fuel standard and environmental - friendlier fuels led to the replacement of the traditionally used lead with alternative additives. The most widely used gasoline additives that reinforce the octane number are methyl-tert-butyl-ether (MTBE) and ethyl-tert-butyl-ether (ETBE). Usually, ETBE production is done on refineries via the reaction of FCC derived butene stream (isobutylene) with bioethanol. Thus, ETBE tends to replace MTBE since it contributed in the increase of biofuel content in gasoline that comes in accordance with the European Directive.

The purpose of this work is to simulate the process of ETBE production of Motor oil S.A. refineries in Korinthos on Aspen plus v8.8., and to study the effect of different operational variables on the productivity (with respect to conversion) and the reduction of operational costs of the process.

The thermodynamic behavior of the components that participate on the ETBE production process is studied, since these interactions affect both the kinetics of reactions (through activity) and the separations (distillation, extraction). To this purpose, the thermodynamic model UNIQUAC-RK is used, that combines UNIQUAC activity coefficient model for the expression of non-ideality in liquid phase with Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state for the vapor phase. The binary interaction parameters included in Aspen plus database are evaluated against experimental vapor-liquid equilibrium (VLE) data. Where required, new interaction parameters are correlated on binary phase equilibrium data and the model is then evaluated in the prediction of ternary mixtures. Overall, the correlation and prediction results are satisfactory.

The next step is the development of appropriate kinetic model to describe the reactions that occur during the ETBE production. The reactions studied are the main reaction for ETBE composition from isobutene and ethanol as well as side reactions that lead to the byproduct formation namely tert-butyl-alcohol (TBA), disibutene (DIB) and diethylether (DEE). For the ETBE synthesis reaction, the kinetic model proposed by Zhang et al. that follows LHHW mechanism is selected. The preexponential factor of main and side reactions are fitted to industrial data so that the similar conversion with field data is obtained. Furthermore, for the main reaction, different expressions for the equilibrium constant have been examined.

Following the successfully selection of thermodynamic and kinetic models the existing process based on the unit's mass balance sheet data (Process Flow Sheet And Mass Balance) as given by the construction company is developed in Aspen Plus v8.8 environment. The process consists of the reaction and purification part. For the reaction part, after the fitting of the kinetic constants, a total isobutylene conversion of 90,0% is achieved, that is very satisfactory as compared with the 90,2% given on the mass balance. For the purification part of the process, ETBE product purity of 96,92% is achieved that is very close to the 96,87% which is given on the mass balance.

Once the mass balance simulation has been successfully completed, simulation is performed using three sets of actual operating data (Field data) as input data. The results based on field

data are also very satisfactory, with a maximum deviation in the isobutylene conversion of 2,5%, while for ETBE purity the maximum deviation is 4,0% . Therefore, a reliable model has been developed that can accurately simulate the real process data.

Next, sensitivity analysis on several operational parameters that affect ETBE purity and energy consumption is performed. The parameters examined are the ethanol/isobutene ratio, the ETBE and ethanol purification column reflux ratio, feed stage and the operating pressure. It is concluded that higher ethanol/isobutylene ratio lead to higher conversion, with an optimal ratio of 1,1, since further increase of ethanol results in increase of ethanol loss in ether product. The optimum reflux ratio for the ETBE purification column is between 1,0 and 1,3, while the feed stage does not actually affect the separation. For the ethanol purification column, respectively, the optimal reflux ratio is between 10,0 and 11,0, while the introduction of the feed in lower stages favors the separation.

Based on the sensitivity analysis results, a preliminary economic evaluation and process optimization with respect to energy cost reduction is performed. Specifically, the reduction of extraction column operating pressure from 18,6 bar to 8 bar, leads to 65% savings in electric energy consumption in the column, while the reduction of ethanol purification column operating pressure from 5,3 bar to 1,5 bar leads to 1,8% reduction of the annual operation cost of the process. Furthermore, the increase of the ethanol/isobutylene ratio results in an increase of product production by 1%, but also an increase of annual operational cost by 18,8%. Finally, an increase of ethanol/isobutylene ratio with simultaneous reduction of the operating pressure of the extraction and the ethanol recovery columns, leads to an increase of product production by 1%, but also of the annual operation cost by 16,1%. Therefore, a suitable selection of operational parameters may lead to either lower operational cost or higher product production.

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1.1 Ιδιότητες οξυγονούχων συστατικών ^[4]	24
Πίνακας 1.2 Φυσικά χαρακτηριστικά ETBE ^[7]	24
Πίνακας 1.3 Σύσταση τροφοδοσίας Βουτενίων.....	34
Πίνακας 2.1 Σταθερές αντικειμενικής συνάρτησης Barker's Method.....	42
Πίνακας 2.2 Τάσεις ατμών καθαρού ETBE.....	42
Πίνακας 2.3 Μελετώμενα δυαδικά μίγματα.....	43
Πίνακας 2.4 Χαρακτηριστικά πειραματικών δεδομένων, $\Delta y = (y_{exp} - y_{calc})/y_{exp}$ και $\Delta P = (P_{exp} - P_{calc})/P_{exp}$	43
Πίνακας 2.5 Προσαρμοσμένες παράμετροι μιγμάτων Αιθανόλης/ Ισοβουτανίου και ETBE/Νερού.....	45
Πίνακας 3.1 Ενέργειες ΔG_f^θ ΔH_f^θ αντιδρώντων στην αέρια και υγρή φάση.....	53
Πίνακας 3.2 Σταθερές κινητικής Francoisse and Thyriou ^[7]	55
Πίνακας 3.3 Σταθερές κινητικής Sundmacher et al. ^[8]	56
Πίνακας 3.4 Σταθερές κινητικής Zhang et al. ^[9]	56
Πίνακας 3.5 Σταθερές κινητικής Fité et al. ^[1]	57
Πίνακας 3.6 Σταθερές κινητικής Schwarzer et al. ^[12]	57
Πίνακας 3.7 Συνολικός πίνακας κινητικών αντίδρασης σύνθεσης ETBE.....	58
Πίνακας 3.8 Σταθερές κινητικής αντίδρασης σύνθεσης DIB ^[8]	59
Πίνακας 3.9 Σταθερές κινητικής αντίδρασης σύνθεσης TBA ^[8]	59
Πίνακας 3.10 Σύσταση και συνθήκες τροφοδοσίας στην προσομοίωση των εργαστηριακών δεδομένων ^[7]	61
Πίνακας 3.11 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές σταθερές ισορροπίας στην προσομοίωση των εργαστηριακών δεδομένων ^[7] . Μετατροπή = $(m_{IB \text{ Εισόδο}} - m_{IB \text{ Εξόδο}})/m_{IB \text{ Εισόδο}}$	62
Πίνακας 3.12 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές σταθερές ισορροπίας στην προσομοίωση βιομηχανικών δεδομένων, χωρίς παράπλευρες αντιδράσεις.....	62
Πίνακας 4.1 Ρεύμα τροφοδοσίας Αιθανόλης.....	67
Πίνακας 4.2 Ρεύμα τροφοδοσίας Βουτενίων.....	68
Πίνακας 4.3 Συνθήκες λειτουργίας εναλλακτών θερμότητας του τμήματος αντίδρασης E-2607, E-2601 και E-2608.....	70
Πίνακας 4.4 Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρων R-2601, R-2601K (κεφαλής) και R-2602.....	70
Πίνακας 4.5 Χαρακτηριστικά αντιδραστήρων.....	70
Πίνακας 4.6 Δεδομένα καταλύτη.....	71
Πίνακας 4.7 Δεδομένα εισόδου και προδιαγραφές αποστακτικής στήλης C-2601.....	75
Πίνακας 4.8 Δεδομένα εισόδου και προδιαγραφές αποστακτικής στήλης C-2604.....	75
Πίνακας 4.9 Ρεύμα τροφοδοσίας νερού (Stream-15) στην στήλη εκχύλισης.....	76
Πίνακας 4.10 Δεδομένα εισόδου στήλης εκχύλισης C-2603.....	76
Πίνακας 4.11 Συνθήκες λειτουργίας δοχείου εκτόνωσης V-2606A.....	76
Πίνακας 4.12 Συνθήκες λειτουργίας εναλλακτών θερμότητας του τμήματος διαχωρισμού E-2609, E-2616, E-2621, E-2610, E-2612 και E-2620.....	77
Πίνακας 4.13 Συνθήκες λειτουργίας αντλιών P-2603, P-2609, P-2607.....	77

Πίνακας 5.1 Προσαρμοσμένες σταθερές k_{rate} των αντιδράσεων.....	79
Πίνακας 5.2 Κινητική έκφραση αντίδρασης σύνθεσης ETBE, με προσαρμοσμένες σταθερές.	79
Πίνακας 5.3 Κινητικές εκφράσεις πλευρικών αντιδράσεων, με προσαρμοσμένες σταθερές.	80
Πίνακας 5.4 Συνολικός πίνακας μετατροπών ισοβουτενίων προς ETBE σε κάθε αντιδραστήρα, στην προσομοίωση του τμήματος αντίδρασης. $Μετατροπή = (m_{IB \text{ Είσοδο}} - m_{IB \text{ Έξοδο}})/m_{IB \text{ Είσοδο}}$	80
Πίνακας 5.5 Σύσταση ETBE και παραπροϊόντων στην έξοδο των αντιδραστήρων στην προσομοίωση του τμήματος αντίδρασης.	80
Πίνακας 5.6 Πίνακας μετατροπών σε κάθε αντιδραστήρα στην συνολική προσομοίωση. $Μετατροπή = (m_{IB \text{ Είσοδο}} - m_{IB \text{ Έξοδο}})/m_{IB \text{ Είσοδο}}$	81
Πίνακας 5.7 Σύσταση και παραγωγικότητα προϊόντος ETBE, (χωρίς C_5).	82
Πίνακας 5.8 Σύσταση μίγματος Αιθανόλης/Νερού στον πυθμένα στήλης C-2603 και του δοχείου εκτόνωσης V-2606A.....	82
Πίνακας 5.9 Σύσταση και ποσότητα αιθανόλης στην έξοδο της στήλης C-2604.	83
Πίνακας 5.10 Σύσταση και ποσότητα νερού στην έξοδο της στήλης C-2604.....	83
Πίνακας 5.11 Θερμικά φορτία αναβραστήρων και συμπυκνωτήρων αποστακτικών στηλών και ηλεκτρική ενέργεια αντλιών.	84
Πίνακας 5.12 Κόστος ατμού θέρμανσης.	86
Πίνακας 5.13 Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας.....	86
Πίνακας 6.1 Πίνακας μετατροπών σε κάθε αντιδραστήρα, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.....	88
Πίνακας 6.2 Σύσταση υδρογονανθράκων στην έξοδο του R-2601, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.....	89
Πίνακας 6.3 Σύσταση υδρογονανθράκων στην έξοδο του R-2602, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.....	89
Πίνακας 6.4 Σύσταση και παραγωγικότητα προϊόντος ETBE (χωρίς C_5), στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.....	90
Πίνακας 6.5 Σύσταση μίγματος Αιθανόλης/Νερού στον πυθμένα στήλης C-2603 και του δοχείου εκτόνωσης V-2606A, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.....	93
Πίνακας 6.6 Ρεύμα αιθανόλης ανακύκλωσης, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.	93
Πίνακας 6.7 Ρεύμα νερού ανακύκλωσης, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα. ...	94
Πίνακας 7.1 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2603 στην ηλεκτρική ισχύ της αντλίας P- 2607.	116
Πίνακας 7.2 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2603 στην ηλεκτρική ισχύ αντλίας P-2603.	117
Πίνακας 8.1 Απαιτήσεις και κόστος ηλεκτρικής ενέργειας με μείωση της πίεσης της στήλης εκχύλισης C-2603.	123
Πίνακας 8.2 Ενεργειακές απαιτήσεις και κόστος ατμού θέρμανσης με μείωση της πίεσης της στήλης C-2604.	124
Πίνακας 8.3 Ενεργειακές απαιτήσεις νερού ψύξης με μείωση της πίεσης της στήλης C-2604.	124
Πίνακας 8.4 Απαιτήσεις και κόστος ηλεκτρικής ενέργειας με μείωση της πίεσης της στήλης C-2604.....	125

Πίνακας 8.5 Ενεργειακές απαιτήσεις και κόστος ατμού θέρμανσης με μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.	126
Πίνακας 8.6 Ενεργειακές απαιτήσεις νερού ψύξης με μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.	126
Πίνακας 8.7 Απαιτήσεις και κόστος ηλεκτρικής ενέργειας με μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.	127
Πίνακας 8.8 Ενεργειακές απαιτήσεις και κόστος ατμού θέρμανσης με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας.	128
Πίνακας 8.9 Ενεργειακές απαιτήσεις νερού ψύξης με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας.	128
Πίνακας 8.10 Απαιτήσεις και κόστος ηλεκτρικής ενέργειας με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας.	129
Πίνακας 8.11 Ενεργειακές απαιτήσεις και κόστος ατμού θέρμανσης με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας και μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.....	130
Πίνακας 8.12 Ενεργειακές απαιτήσεις νερού ψύξης με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας και μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.....	130
Πίνακας 8.13 Απαιτήσεις και κόστος ηλεκτρικής ενέργειας με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας και μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.....	131
Πίνακας 8.14 Συνολικός πίνακας οικονομικής αξιολόγησης, σε ετήσια βάση.....	132
Πίνακας I.1 Συντελεστές εξίσωσης Antoine.	138
Πίνακας I.2 Σταθερές ειδικής θερμότητας c_p συστατικών.	138
Πίνακας II.1 Παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους q και r	139
Πίνακας III.1 Παράμετρος k_{ij} της εξίσωσης SRK.	139
Πίνακας IV.1 Ενσωματωμένες παράμετροι συσχέτισης εξίσωσης Uniquac στο Aspen Plus.	140
Πίνακας IV.2 Ενσωματωμένες παράμετροι συσχέτισης εξίσωσης Unifac στο Aspen Plus. ..	141
Πίνακας IX.1 Ρεύματα εξόδου αντιδραστήρων R-2601 και R-2602, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.	153
Πίνακας IX.2 Ρεύμα πυθμένα στήλης C-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.	156
Πίνακας IX.3 Ρεύμα κορυφής στήλης C-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.	156
Πίνακας IX.4 Σύσταση υδρογονανθράκων ρεύματος κορυφής της στήλης C-2603 και ρεύματος κορυφής του δοχείου V-2606A, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.	158
Πίνακας X.1 Σύσταση προϊόντος ETBE όπως δίνεται στα Field data του διυλιστηρίου.....	160
Πίνακας XI.1 Ρεύμα κορυφής στήλης C-2601, στην προσομοίωση με Field data.....	161
Πίνακας XI.2 Σύσταση υδρογονανθράκων ρεύματος κορυφής της στήλης C-2603 και ρεύματος κορυφής του δοχείου V-2606A, στην προσομοίωση με Field data.....	162

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1 Ισορροπία φάσεων Ισοβουτενίου (1)/Αιθανόλης (2) στους 50°C.....	44
Διάγραμμα 2.2 Ισορροπία φάσεων Αιθανόλης/ Ισοβουτανίου στους 100°C και 130°C.....	45
Διάγραμμα 2.3 Ισορροπία φάσεων ETBE/Νερού στους 40°C.....	46
Διάγραμμα 2.4 Ισορροπία φάσεων ETBE/Αιθανόλης/Νερού στους 15°C.....	47
Διάγραμμα 4.1 Συνολικό διάγραμμα ροής μονάδας M-2600 στο περιβάλλον του Aspen Plus.	66
Διάγραμμα 4.2 Σύσταση τροφοδοσίας.....	68
Διάγραμμα 4.3 Διάγραμμα ροής τμήματος αντίδρασης.....	69
Διάγραμμα 4.4 Διάγραμμα ροής στήλης κλασμάτωσης ETBE.....	72
Διάγραμμα 4.5 Διάγραμμα ροής στήλης εκχύλισης και δοχείου εκτόνωσης.....	73
Διάγραμμα 4.6 Διάγραμμα ροής στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού.....	74
Διάγραμμα 6.1 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2601, στην προσομοίωση με Field data 1.	91
Διάγραμμα 6.2 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2601, στην προσομοίωση με Field data 2.	92
Διάγραμμα 6.3 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2601, στην προσομοίωση με Field data 3.	92
Διάγραμμα 6.4 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2604.....	94
Διάγραμμα 7.1 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στη συνολική μετατροπή αντίδρασης και στη μετατροπή ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα.....	96
Διάγραμμα 7.2 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στη μετατροπή της αντίδρασης του αδιαβατικού αντιδραστήρα.....	97
Διάγραμμα 7.3 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην εκλυόμενη θερμότητα από την αντίδραση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα.....	97
Διάγραμμα 7.4 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην καθαρότητα του προϊόντος ETBE.....	98
Διάγραμμα 7.5 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στο ποσοστό αιθανόλης στο προϊόν ETBE.....	99
Διάγραμμα 7.6 Προφίλ συγκέντρωσης ETBE στην στήλη κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας.....	99
Διάγραμμα 7.7 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας.....	100
Διάγραμμα 7.8 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στο ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα της αποστακτικής στήλης C-2601.....	101
Διάγραμμα 7.9 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην καθαρότητα της αιθανόλης ανακύκλωσης.....	102
Διάγραμμα 7.10 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην ποσότητα της αιθανόλης ανακύκλωσης.....	102
Διάγραμμα 7.11 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην καθαρότητα του νερού ανακύκλωσης.....	103
Διάγραμμα 7.12 Προφίλ συγκέντρωσης αιθανόλης στην στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας.....	103

Διάγραμμα 7.13 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στο ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα της αποστακτικής στήλης C-2604.....	104
Διάγραμμα 7.14 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην ηλεκτρική ισχύς της αντλίας P-2606A.....	105
Διάγραμμα 7.15 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2601 στην καθαρότητα του ETBE.....	106
Διάγραμμα 7.16 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2601 στην σύσταση της αιθανόλης και των υδρογονανθράκων C ₄ στο προϊόν ETBE.....	107
Διάγραμμα 7.17 Προφίλ συγκέντρωσης αιθανόλης στην στήλη κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικούς λόγους αναρροής.....	108
Διάγραμμα 7.18 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2601 στο ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα.....	108
Διάγραμμα 7.19 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2601 στην καθαρότητα της αιθανόλης της ανακυκλοφορίας.....	109
Διάγραμμα 7.20 Επίδραση του δίσκου τροφοδοσίας της στήλης C-2601 στο ενεργειακό φορτίο αναβραστήρα.....	110
Διάγραμμα 7.21 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2604 στην καθαρότητα της αιθανόλης και νερού των ρευμάτων ανακύκλωσης.....	111
Διάγραμμα 7.22 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2604 στη μαζική ροή της αιθανόλης ανακύκλωσης.....	112
Διάγραμμα 7.23 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2604 στο ενεργειακό φορτίο αναβραστήρα συναρτήσει του λόγου αναρροής της στήλης C-2604.....	113
Διάγραμμα 7.24 Επίδραση του δίσκου της τροφοδοσίας της στήλης C-2604 στην καθαρότητα της αιθανόλης ανακύκλωσης.....	114
Διάγραμμα 7.25 Επίδραση του δίσκου της τροφοδοσίας της στήλης C-2604 στην καθαρότητα του νερού ανακύκλωσης.....	114
Διάγραμμα 7.26 Επίδραση του δίσκου της τροφοδοσίας της στήλης C-2604 στην περιεκτικότητα της αιθανόλης στο ρεύμα του νερού ανακύκλωσης.....	115
Διάγραμμα 7.27 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στην καθαρότητα της αιθανόλης ανακύκλωσης.....	118
Διάγραμμα 7.28 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στην καθαρότητα του νερού ανακύκλωσης.....	119
Διάγραμμα 7.29 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στην ποσότητα της αιθανόλης ανακύκλωσης.....	119
Διάγραμμα 7.30 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στη ποσοστό της αιθανόλης στο νερό ανακύκλωσης.....	119
Διάγραμμα 7.31 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στην μετατροπή της αντίδρασης.....	120
Διάγραμμα 7.32 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στις ενεργειακές απαιτήσεις του αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα της στήλης.....	121
Διάγραμμα V.1 Ισορροπία φάσεων ETBE /Αιθανόλης στους 40°C, 60°C, 80°C και 100°C ^[7] .	142
Διάγραμμα V.2 Ισορροπία φάσεων n-Βουτανίου/1-βουτενίου σε 38°C, 52°C, 65°C, 70°C ^[8,9] .	142
Διάγραμμα V.3 Ισορροπία φάσεων n-Βουτανίου/Αιθανόλης στους 50°C, 60°C, 80°C 80°C και 100°C ^[10,11] .	143

Διάγραμμα V.4 Ισορροπία φάσεων Αιθανόλης/Νερού στους 30°C, 50°C, 70°C και 90°C ^[12] .	143
Διάγραμμα V.5 Ισορροπία φάσεων Ισοβουτενίου/ETBE στους 50°C και 100°C ^[13] .	144
Διάγραμμα V.6 Ισορροπία φάσεων 1-Βουτενίου/Αιθανόλης στους 53°C ^[14] .	144
Διάγραμμα V.7 Ισορροπία φάσεων Ισοπεντανίου/ETBE στους 20°C και 30°C ^[15] .	145
Διάγραμμα V.8 Ισορροπία φάσεων Ισοπεντανίου /Αιθανόλη σε 101,32 kPa ^[16] .	145
Διάγραμμα V.9 Ισορροπία φάσεων C ₅ / C ₄ στους 15°C, 25°C, 35°C, 45°C και 55°C ^[17] .	146
Διάγραμμα VI.1 Ισορροπία φάσεων ETBE/Αιθανόλης/Νερού στους 25°C.	147
Διάγραμμα VI.2 Ισορροπία φάσεων ETBE/Αιθανόλης/Νερού στους 35°C.	147
Διάγραμμα VII.1 Σταθερά ισορροπίας K_{jensen} σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.	148
Διάγραμμα VIII.1 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές σταθερές ισορροπίας, στην προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα.	149
Διάγραμμα VIII.2 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας και διαφορετικές θερμοκρασίες, στην προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, με την σταθερά ισορροπίας $K_{Van't Hoff}$.	150
Διάγραμμα VIII.3 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας και διαφορετικές θερμοκρασίες, στην προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, με την σταθερά ισορροπίας K_{jensen} .	151
Διάγραμμα VIII.4 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας και διαφορετικές θερμοκρασίες, στην προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, με την σταθερά ισορροπίας K_{Regn} .	151
Διάγραμμα IX.1 Σύσταση ρεύματος εξόδου ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα R-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του Process Flowsheet And Mass Balance.	154
Διάγραμμα IX.2 Σύσταση ρεύματος εξόδου ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα R-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του Process Flowsheet And Mass Balance.	154
Διάγραμμα IX.3 Σύσταση ρεύματος εξόδου αδιαβατικού αντιδραστήρα R-2602, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του Process Flowsheet And Mass Balance.	155
Διάγραμμα IX.4 Σύσταση ρεύματος εξόδου αδιαβατικού αντιδραστήρα R-2602, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του Process Flowsheet And Mass Balance.	155
Διάγραμμα IX.5 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του Process Flowsheet And Mass Balance.	157
Διάγραμμα IX.6 Προφίλ συγκεντρώσεων αιθανόλης, ETBE, και ισοβουτανίου στήλης C-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του Process Flowsheet And Mass Balance.	157
Διάγραμμα IX.7 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2604, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του Process Flowsheet And Mass Balance.	158
Διάγραμμα IX.8 Προφίλ συγκεντρώσεων αιθανόλης και νερού στήλης C-2604, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του Process Flowsheet And Mass Balance.	159
Διάγραμμα XII.1 Προφίλ συγκέντρωσης νερού στην στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας.	163
Διάγραμμα XII.2 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας.	163
Διάγραμμα XIII.1 Προφίλ συγκέντρωσης Ισοβουτενίου στην στήλη κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικούς λόγους αναρροής.	164
Διάγραμμα XIII.2 Προφίλ συγκέντρωσης ETBE στην στήλη κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικούς λόγους αναρροής.	164

<i>Διάγραμμα XIII.3 Προφίλ συγκέντρωσης Ισοβουτανίου στην στήλη κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικούς λόγους αναρροής.</i>	<i>165</i>
<i>Διάγραμμα XIII.4 Προφίλ συγκέντρωσης αιθανόλης στην στήλη κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικές θέσεις τροφοδοσίας.</i>	<i>165</i>
<i>Διάγραμμα XIII.5 Προφίλ συγκέντρωσης ETBE στην στήλη κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικές θέσεις τροφοδοσίας</i>	<i>166</i>

Ευρετήριο σχημάτων

Σχήμα 1.1 Δομή καταλύτη ιοντοεναλλακτικής ρητίνης.	32
Σχήμα 1.2 Μακροπορώδης και μικροπορώδης δομή καταλύτη.	32
Σχήμα 1.3 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής μονάδας παραγωγής ETBE.	35
Σχήμα 1.4 Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής ETBE με απόσταση με παράλληλη αντίδραση.	37
Σχήμα 1.5 Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής ETBE με απόσταση με παράλληλη αντίδραση και ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα.	37

Ευρετήριο συμβόλων

Λατινικοί χαρακτήρες

a_{ij}, b_{ij}	Διαδική παράμετρος αλληλεπίδρασης του ενεργειακού όρου της εξίσωσης Uniquas (εξ. 1.11)
h_V, h_L	Ενθαλπία της ατμώδους και της υγρής φάσης [KJ/mol]
k_{ij}	Διαδική παράμετρος αλληλεπίδρασης της καταστατικής εξίσωσης SRK (εξ. 1.23)
$K_{Adsorption}$	Σταθερά προσρόφησης
$K_{Equilibrium}$	Σταθερά ισορροπίας
k_{rate}	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης [mol/g s]
P_i^s	Τάση ατμών [bar]
q	Παράμετρος επιφάνειας εξίσωσης Uniquas
$Q_{Reboiler}$	Ενέργεια που καταναλώνει ο αναβραστήρας [Gcal/hr]
Q_{Fuel}	Ενέργεια του καυσίμου [Gcal/hr]
r	Ρυθμός αντίδρασης [mol/g s]
$r_{Et/I}$	Λόγος αιθανόλης/ισοβουτυλενίου της τροφοδοσίας

Ελληνικοί χαρακτήρες

α	Ενεργότητα [mol/L]
γ_i	Συντελεστής ενεργότητας
ΔH_f^o	Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού των συστατικών [KJ/mol]
ΔH_R	Ενθαλπία αντίδρασης [KJ/mol]
ΔH_s	Λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης του ατμού [KJ/mol]
ΔG_f^o	Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs [KJ/mol]
E_α	Ενέργεια Ενεργοποίησης [KJ/mol]
η_b	Απόδοση του ατμολέβητα
τ_{ij}	Ενεργειακή παράμετρος εξίσωσης Uniquas

Συντομογραφίες

Aspen F.1, F.2, F.3	Αποτελέσματα προσομοίωσης με τα δεδομένα του 1 ^{ου} , 2 ^{ου} και 3 ^{ου} σετ λειτουργικών δεδομένων.
1-But	1-Βουτάνιο
c-But	cis-Βουτένιο
E	ETBE
Et	Αιθανόλη
Field data 1,2,3	Δεδομένα 1 ^{ου} , 2 ^{ου} και 3 ^{ου} σετ λειτουργικών δεδομένων όπως έχουν ληφθεί από την πραγματική λειτουργία της μονάδας.
I	Ισοβουτένιο
Isobut	Ισοβουτάνιο
n-But	n-Βουτένιο
Process F.	Ισοζύγιο μάζας (Process Flow Sheet And Mass Balance)

<i>T</i>	<i>TBA</i>
<i>t-But</i>	<i>trans-Βουτένιο</i>
<i>w</i>	<i>Νερό</i>

1 Εισαγωγή

1.1 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η προσομοίωση της λειτουργίας της μονάδας παραγωγής αιθυλοτριτοταγούς βουτυλαιθέρα (ETBE) της Motor Oil A.E Διυλιστηρίων Κορίνθου. Η προσομοίωση βασίζεται τόσο στο ισοζύγιο μάζας της μονάδας όσο και σε πραγματικά λειτουργικά δεδομένα και πραγματοποιήθηκε με χρήση του προσομοιωτή Aspen Plus v8.8 της εταιρείας Aspen Tech[®]. Επιπρόσθετα, πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας των λειτουργικών παραμέτρων και μία προκαταρκτική οικονομική αξιολόγηση με στόχο τη μείωση του λειτουργικού κόστους της διεργασίας.

1.2 Αιθυλο-Τριτοταγής- Βουτυλαιθέρας (ETBE)

Η συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για υψηλότερη απόδοση των βενζινοκίνητων οχημάτων επέβαλε την απαίτηση για αποτελεσματικότερα καύσιμα. Η βενζίνη, όπως παράγεται από την απευθείας διύλιση του αργού πετρελαίου, δεν έχει ικανοποιητική αντικροτική συμπεριφορά όπως εκφράζεται μέσω του αριθμού οκτανίου. Για την ομαλή λειτουργία, λοιπόν, των κινητήρων είναι απαραίτητη η βελτίωση αυτής της συμπεριφοράς μέσω διεργασιών μετατροπής (αναμόρφωσης, αλκυλίωσης, ισομερισμού κλπ.) αλλά και με τη χρήση προσθέτων. Στο παρελθόν, ως αντικροτικά πρόσθετα χρησιμοποιούνταν κατά κύριο λόγο ενώσεις μολύβδου, οι οποίες προσέφεραν πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά. Η τοξική, όμως, φύση του μολύβδου, σε συνδυασμό με τις υψηλές εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και άκαυστων υδρογονανθράκων (H/C) οδήγησαν στη σταδιακή εξάλειψή τους και στην αντικατάστασή τους από άλλα πρόσθετα και κυρίως από οξυγονούχες ενώσεις, όπως είναι οι αλκοόλες και οι αιθέρες. Βασικά χαρακτηριστικά των οξυγονούχων ενώσεων, που τις καθιστούν κατάλληλες ως πρόσθετα βενζινών, είναι η αύξηση του αριθμού οκτανίου του μίγματος της βενζίνης (RON), η μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και των άκαυστων υδρογονανθράκων (HC), καθώς και η μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)^[1]. Ανάμεσα στις οξυγονούχες ενώσεις ιδιαίτερη θέση κατέχουν οι τριτοταγείς αιθέρες εξαιτίας των χαρακτηριστικών τους ανάμειξης, όπως είναι η χαμηλή πτητικότητα, η χαμηλή λανθάνουσα θερμότητα εξατμίσεως, η συμβατότητα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης και η χαμηλή διαλυτότητα στο νερό^[3]. Τυπικές ιδιότητες αυτών των προσθέτων δίνονται στον πίνακα 1.1^[4]. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι αιθέρες είναι ο Μέθυλο-τριτοταγής- βουτυλαιθέρας (MTBE) και ο Αίθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE).

Το MTBE παράγεται από την αντίδραση της μεθανόλης με το Ισοβουτένιο, ενώ το ETBE από την αντίδραση της αιθανόλης με το Ισοβουτένιο, αντιστοίχως. Η παραγωγή του MTBE είναι πιο συμφέρουσα τόσο από άποψη διεργασίας όσο και επειδή η τιμή της μεθανόλης είναι χαμηλότερη από αυτή της αιθανόλης. Έτσι το MTBE κυριαρχεί στη χρήση του ως πρόσθετο από τη δεκαετία του 1990. Ωστόσο, παρατηρείται σταδιακή αντικατάσταση του MTBE από το ETBE καθώς απαγορεύτηκε η χρήση του από το 1999 σε ορισμένες Πολιτείες της Αμερικής,

λόγω διαρροών από υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης και κατά συνέπεια μόλυνσης των υπογείων υδάτων^[5]. Τα τελευταία χρόνια, οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης στράφηκαν στην παραγωγή ETBE για να συμμορφωθούν με την ευρωπαϊκή οδηγία για αύξηση του ποσοστού βιοκαυσίμων στο μίγμα των βενζινών. Έτσι, έγινε σταδιακή αντικατάσταση της μεθανόλης από βιολογικής προέλευσης αιθανόλη (βιοαιθανόλη). Από το 2019 και στην Ελλάδα, σύμφωνα με Ευρωπαϊκή οδηγία, οι πετρελαϊκές βιομηχανίες υποχρεούνται να προσθέτουν στην βενζίνη σε ποσοστό 1%, είτε αυτούσια βιοαιθανόλη, είτε αιθέρες που παράγονται από αλκοόλες βιολογικής προέλευσης (βιοαιθέρες). Το ποσοστό, μάλιστα, αυτό αυξάνεται στο 3,3% για το 2020, καθώς και για τα επόμενα έτη^[6].

Το ETBE είναι υγρή ένωση με μοριακό τύπο $C_6H_{14}O$, με χαρακτηριστική οσμή, ελαφρύτερη του νερού αλλά μερικώς διαλυτή σε αυτό, ενώ οι ατμοί του είναι βαρύτεροι του αέρα. Με βάση το σημείο βρασμού και το σημείο ανάφλεξης, το ETBE χαρακτηρίζεται ως πολύ εύφλεκτο υγρό, ενώ σε αντίθεση με άλλους αιθέρες, δε σχηματίζει άμεσα εκρηκτικά υπεροξείδια. Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται μερικά επιπλέον φυσικά χαρακτηριστικά του ETBE^[7].

Πίνακας 1.1 Ιδιότητες οξυγονούχων συστατικών^[4].

Ιδιότητα/Εμπορική Ονομασία	MTBE	ETBE
Μοριακός τύπος	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{14}O$
Μοριακός βάρους (g/mol)	88.15	102.17
Πυκνότητα @ 298 K (kg/m ³)	735.2	735.3
Τάση ατμών @ 298 K (kPa)	33.3	16.7
Κανονικό σημείο βρασμού (K)	328.32	345.86
Διαλυτότητα στο νερό στους 298K	5	1.2
RON (ανάμειξης)	118	119
MON (ανάμειξης)	102	103
Τάση ατμών Reid @ 311 K (kPa)	53.7	27.6

Πίνακας 1.2 Φυσικά χαρακτηριστικά ETBE^[7].

Ethyl-Tert- Butyl Ether (ETBE)	
Μοριακός τύπος	$C_6H_{14}O$
Εμπορική ονομασία	ETBE
Ονομασία κατά IUPAC	2-αιθοξυ-2-μεθυλοπροπάνιο
CAS Number	637-92-3
Φυσική κατάσταση	Υγρό
Χρώμα	Ανοιχτό κίτρινο
Οσμή	Χαρακτηριστική
Σημείο ανάφλεξης (°C)	-19
Κινηματικό ιξώδες @ 20 °C (mm ² /s)	0,53
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (°C)	392

1.3 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Η επιλογή ενός κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου είναι σημαντική για την ακριβή περιγραφή της διεργασίας, καθώς σε αυτήν περιλαμβάνονται πολικά συστατικά και συστατικά που σχηματίζουν αζεοτροπικά μίγματα μεταξύ τους. Εξαιτίας της έντονης μη-ιδανικότητας αυτών των μιγμάτων, για την έκφραση των ρυθμών των περισσότερων αντιδράσεων που πραγματοποιούνται μέσα στους αντιδραστήρες χρησιμοποιείται η ενεργότητα των συστατικών, έναντι της συγκέντρωσης, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3. Κατά συνέπεια, ένας μη-ακριβής υπολογισμός του συντελεστή ενεργότητας επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματα των κινητικών των αντιδράσεων. Όσον αφορά στο τμήμα του διαχωρισμού, το αζεοτροπικό μίγμα αιθανόλης/ΕΤΒΕ που εμφανίζεται στην πρώτη αποστακτική στήλη και το αζεοτροπικό μίγμα νερού/αιθανόλης που παρουσιάζεται στη δεύτερη, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τους συντελεστές ενεργότητας, που εκφράζουν την απόκλιση των συστατικών από την ιδανική συμπεριφορά. Επιπρόσθετα, και στην διαδικασία της εκχύλισης κακή περιγραφή της ισορροπίας φάσεων μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα όπως, για παράδειγμα, την υπερεκτίμηση του ποσοστού των υδρογονανθράκων στο υδατικό ρεύμα στην έξοδο της στήλης ή στον υπολογισμό μη-ρεαλιστικών καθαροτήτων και κατανομών των συστατικών στα ρεύματα εξόδου.

Τα θερμοδυναμικά μοντέλα συντελεστή ενεργότητας αποτελούν αναπτυγμένες αναλυτικές εκφράσεις υπολογισμού του συντελεστή ενεργότητας των συστατικών. Από την πλειονότητα των θερμοδυναμικών μοντέλων συντελεστή ενεργότητας που υπάρχουν, για την περιγραφή συστημάτων όπως το μελετώμενο, ενδείκνυνται τα μοντέλα τοπικής σύστασης UNIQUAC και NRTL. Τα μοντέλα αυτά αποτελούν ημιεμπειρικές εξισώσεις και αναφέρονται σε αναμίξιμα καθώς και μερικώς αναμίξιμα συστατικά. Περιγράφουν την συμπεριφορά των δυαδικών μιγμάτων, μέσω της διερεύνησης των μοριακών αλληλεπιδράσεων που πραγματοποιούνται στα συστατικά μεταξύ τους.

Η επιλογή του θερμοδυναμικού μοντέλου, που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία, στηρίχθηκε σε προηγούμενη μελέτη^[1] και αποτελεί το συνδυαστικό μοντέλο UNIQUAC-RK, όπου η εξίσωση UNiVersal QUAsi-Chemical (UNIQUAC) χρησιμοποιείται για την περιγραφή της υγρής φάσης, ενώ η Soave-Redlich-Kwong (SRK) για την ατμώδη φάση. Η εξίσωση της ισορροπίας φάσεων που χρησιμοποιήθηκε δίνεται από τις εξισώσεις 1.1 και 1.2.

$$\sum x_i \gamma_i P_i^S = y_i F_i P \quad (1.1)$$

$$F_i = \frac{\hat{\phi}_i^v}{\hat{\phi}_i^s (Pe)_i} \quad (1.2)$$

Όπου γ_i είναι ο συντελεστής ενεργότητας, P_i^S η τάση ατμών και το F_i αντιπροσωπεύει την συνεισφορά στο γ_i της μη-ιδανικότητας της ατμώδους φάσης, $\hat{\phi}_i^v$, $\hat{\phi}_i^s$, και της επίδρασης της πίεσης στην τάση διαφυγής της υγρής φάσης $(Pe)_i$.

Οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών υπολογίζεται με την εκτεταμένη εξίσωση Antoine, όπως περιγράφεται στην εξίσωση 1.3.

$$\ln p = c_1 + \frac{c_2}{T+c_3} + c_4T + c_5 \ln T + c_6 T^{c_7}, \quad c_8 < T < c_9 \quad (1.3)$$

Οι συντελεστές αυτής της εξίσωσης έχουν ληφθεί από τις βάσεις δεδομένων του Aspen Plus v8.8 και δίνονται στον πίνακα I.1 του παραρτήματος I.

Η έκφραση της εξίσωσης UNIQUAC διαθέτει παραμέτρους αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών, εκ των οποίων ορισμένες δεν είναι προσδιορίσιμες από θεωρητικές εκφράσεις, αλλά υπολογίζονται με προσαρμογή σε δυαδικά δεδομένα. Το υπολογιστικό πακέτο ASPEN PLUS διαθέτει ενσωματωμένες δυαδικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης, στη βάση δεδομένων του για ορισμένα μίγματα. Επιπλέον, δίνεται η δυνατότητα εκτίμησης των παραμέτρων μέσω της εξίσωσης UNIFAC (UNIQUAC - Functional - group Activity Coefficients) μέσω της θεωρίας της συνεισφοράς ομάδων των μορίων. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εκφράσεις της εξίσωσης Antoine και των μοντέλων UNIQUAC, SRK και UNIFAC.

1.3.1 Το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC

Το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC κατατάσσεται στα μοντέλα τοπικής σύστασης και έχει αποδειχτεί ότι μπορεί να περιγράψει με πολύ καλή ακρίβεια δυαδικά ή και πολυσυστατικά μίγματα που περιέχουν και πολικά συστατικά^[8]. Η έννοια της τοπικής σύστασης εκφράζει ότι σε ένα διάλυμα δύο συστατικών υπάρχουν δύο είδη ομάδων σε μοριακό επίπεδο, η μία εκ των οποίων αποτελείται από μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού (1), ενώ η άλλη από μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού (2). Επειδή οι τοπικές συστάσεις μπορεί να διαφέρουν από τη μακροσκοπική «ολική» σύσταση, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων διαφέρουν και άρα και οι παράμετροι της δυναμικής ενέργειας λ_{11} , λ_{22} και $\lambda_{12} = \lambda_{21}$ είναι διαφορετικές. Εκτός από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις, η εξίσωση UNIQUAC λαμβάνει υπόψη της και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων, των καθαρών συστατικών. Ο συντελεστής ενεργότητας υπολογίζεται ως το άθροισμα των συνεισφορών ενός ενθαλπικού και ενός εντροπικού όρου, όπως φαίνεται στην εξίσωση 1.4.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1.4)$$

όπου ο συντελεστής γ_i^C αποτελεί το συνδυαστικό τμήμα της εξίσωσης και διατυπώνεται από την σχέση 1.5. Ο συνδυαστικός όρος, γ_i^R , περιγράφει τον εντροπικό όρο του συντελεστή ενεργότητας καθώς αντανακλά τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μίγματος.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (1.5)$$

Ο υπολειματικός όρος, γ_i^R , εκφράζει την ενθαλπική εξάρτηση καθώς αντανακλά τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος και υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης (1.6).

$$\ln \gamma_i^R = -q_i \ln t_i + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{t_i} \quad (1.6)$$

όπου οι συντελεστές θ_i και Φ_i είναι τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα και δίνονται από τις εξισώσεις 1.7 και 1.8.

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k}, \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (1.7), (1.8)$$

Οι παράμετροι t_i και l_i περιγράφονται από τις σχέσεις 1.9 και 1.10 αντίστοιχα.

$$t_i = \sum_k \theta_k \tau_{ki}, \quad l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (1.9), (1.10)$$

Ο z είναι ο αριθμός σύνταξης (ίσος με 10). Τα q και r είναι οι παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο Bondi και δίνονται στον πίνακα II.1 του παραρτήματος II.

Ο συντελεστής γ_i^R περιέχει την ενεργειακή παράμετρο τ_{ij} . Αυτή η παράμετρος αποτελεί εμπειρική παράμετρο και υπολογίζεται από την εξίσωση 1.11.

$$\tau_{ij} = \exp \left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \right) \quad (1.11)$$

Όπου οι σταθερές a_{ij} , b_{ij} προσδιορίζονται από προσαρμογή σε δυαδικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων.

1.3.2 Το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIFAC

Το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIFAC είναι ένα μοντέλο συνεισφοράς ομάδων που προτάθηκε από τους Fredenslund, Jones και Prausnitz^[8]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό οι ιδιότητες ενός ρευστού μπορούν να προσεγγιστούν από το άθροισμα των συνεισφορών των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων του.

Ο συντελεστής ενεργότητας των πολυσυστατικών μιγμάτων που προκύπτει με βάση την εξίσωση UNIFAC χρησιμοποιεί την ίδια έκφραση με την UNIQUAC [εξίσωση (1.4)].

Ο συντελεστής γ_i^C αποτελεί το συνδυαστικό τμήμα και δίνεται από την σχέση 1.12.

Ο συντελεστής γ_i^R αποτελεί το υπολειμματικό τμήμα και δίνεται από την σχέση 1.13.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} \left[\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right] \quad (1.12)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^{ng} \nu_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (1.13)$$

Όπου Γ_k είναι ο συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k και $\Gamma_k^{(i)}$ ο συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε ένα διάλυμα αναφοράς, που περιέχει μόνο μόρια του συστατικού i . Ο συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k υπολογίζεται από την εξίσωση 1.14.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m^{ng} \theta_m \tau_{mk} \right) - \sum_m^{ng} \frac{\theta_m \tau_{km}}{\sum_n^{ng} \theta_n \tau_{nm}} \right] \quad (1.14)$$

Οι συντελεστές θ_i και Φ_i που καθιστούν τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου δίνονται από τις εξισώσεις 1.15 και 1.16.

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j^{nc} q_j x_j}, \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j^{nc} r_j x_j} \quad (1.15), (1.16)$$

Τα q_i και r_i υπολογίζονται σύμφωνα με τις σχέσεις (1.17) και (1.18) αντίστοιχα.

$$r_i = \sum_k^{ng} \nu_k^{(i)} R_k, \quad q_i = \sum_k^{ng} \nu_k^{(i)} Q_k \quad (1.17), (1.18)$$

Το θ_k υπολογίζεται από την εξίσωση 1.19.

$$\theta_k = \frac{Q_k X_k}{\sum_m^{ng} Q_m X_m} \quad (1.19)$$

Το X_m είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m στο μίγμα και το X_k είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συνόλου k στο υγρό και δίνεται από την εξίσωση 1.20.

$$X_k = \frac{\sum_j^{nc} \nu_{kj} x_j}{\sum_j^{nc} \sum_m^{ng} \nu_{mj} x_j} \quad (1.20)$$

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m και n , τ_{mn} , δίνεται από την εξίσωση 1.21.

$$\tau_{mn} = \exp \frac{-b_{mn}}{T} \quad (1.21)$$

Όπου nc είναι ο αριθμός των συστατικών του συστήματος. Ο z είναι ο αριθμός σύνταξης (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. Ο $\nu_k^{(i)}$ είναι

ο αριθμός, πάντα ακέραιος, των ομάδων τύπου k στο μόριο i και n_g ο αριθμός των ομάδων του συστήματος.

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 αντίστοιχο προς το Θ_i . Ο b_{mn} αποτελεί διαφορά των μέτρων ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ όμοιων και ανόμοιων ομάδων.

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 πρόρρησης 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 ισορροπίας φάσεων.

1.3.3 Η καταστατική εξίσωση SRK

Η εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK) κατατάσσεται στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις [8]. Η καταστατική εξίσωση SRK μετατρέπεται στην μορφή που δίνεται από την σχέση 1.22.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} \quad (1.22)$$

Για την επέκταση του μοντέλου σε πολυσυστατικά μίγματα χρησιμοποιούνται οι κανόνες ανάμιξης van der Waals του ενός ρευστού, σύμφωνα με τις εξισώσεις 1.23 και 1.24.

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (1.23)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (1.24)$$

Η παράμετρος k_{ij} έχει ληφθεί για τα επιμέρους μίγματα από τις βάσεις δεδομένων του Aspen plus (v8.8) και οι τιμές τους δίνονται στον πίνακα III.1 στο παράρτημα III.

Όπου οι παράμετροι a_i και b_i των καθαρών συστατικών δίνονται από:

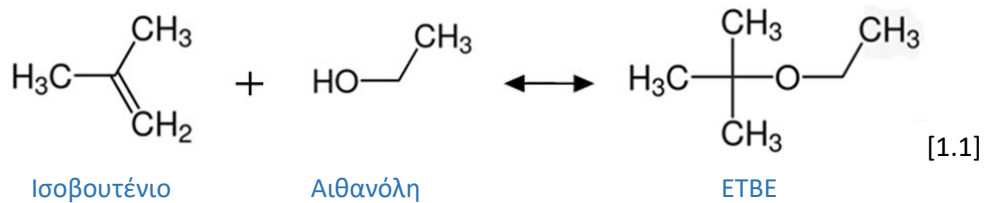
$$a_i = 0.42748023 \frac{R^2 T_{ci}^{2.5}}{P_{ci}} \quad (1.25)$$

$$b_i = 0.08664035 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (1.26)$$

1.4 Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση του ETBE

1.4.1 Αντίδραση σύνθεσης του ETBE

Ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλ-αιθέρας συντίθεται σύμφωνα με την αντίδραση [1.1] μεταξύ του ισοβουτενίου ($\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{L})$ και της αιθανόλης $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{L})$.



Πρόκειται για αμφίδρομη αντίδραση που πραγματοποιείται παρουσία στερεού καταλύτη, όξινης ρητίνης ιοντοεναλλαγής. Διεξάγεται στην υγρή φάση στο θερμοκρασιακό εύρος 30°C - 110°C και ευνοείται σε συνθήκες περίσσειας αιθανόλης. Είναι εξώθερμη αντίδραση οπότε θερμοδυναμικά ευνοείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπου η σταθερά ισορροπίας είναι υψηλότερη, και επομένως επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μετατροπή. Σύμφωνα με την κινητική της αντίδρασης, όμως, οι χαμηλές θερμοκρασίες επιβραδύνουν τον ρυθμό της αντίδρασης και ο χρόνος παραγωγής του απαιτούμενου προϊόντος είναι μεγαλύτερος.

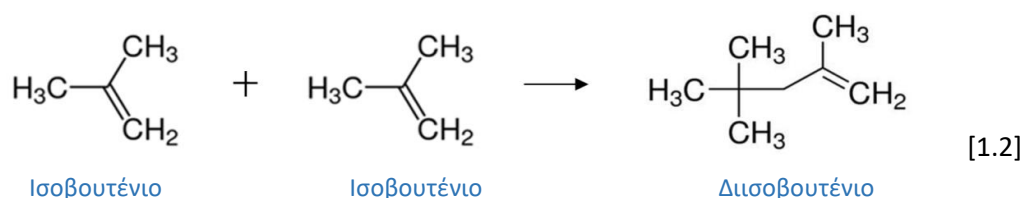
Όσον αφορά στον μηχανισμό που ακολουθεί η αντίδραση, στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί διάφοροι πιθανοί μηχανισμοί για να εκφράσουν την κινητική έκφραση του ρυθμού, με επικρατέστερους τους Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) και Eley-Rideal (ER). Οι μηχανισμοί αυτοί διαφέρουν μεταξύ τους, ως προς την πραγματοποίηση ή μη της προσρόφησης του ισοβουτενίου στον καταλύτη. Επιπλέον, διάφορες τιμές έχουν προταθεί και για τις σταθερές προσρόφησης αλλά και τη θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης. Ακόμη, ένας συχνά χρησιμοποιούμενος μηχανισμός είναι ο μηχανισμός Powerlaw, ο οποίος διαθέτει μια απλουστευμένη έκφραση ρυθμού για την περιγραφή αντιδράσεων με καταλύτες.

Κατά τη διαδικασία παραγωγής του ETBE λαμβάνουν χώρα και παράπλευρες αντιδράσεις, όπως είναι ο σχηματισμός διισοβουτενίου (DIB), τριτοταγούς βουτυλικής αλκοόλης (TBA) και διαιθυλαιθέρα (DEE). Οι συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση έχουν επιλεγεί έτσι ώστε οι τελευταίες να μην ευνοούνται. Η περιγραφή των χημικών αντιδράσεων παραγωγής των παραπροϊόντων παρουσιάζεται στην συνέχεια.

1.4.2 Παράπλευρες Αντιδράσεις

1.4.2.1 Παραγωγή διισοβουτένιου (DIB)

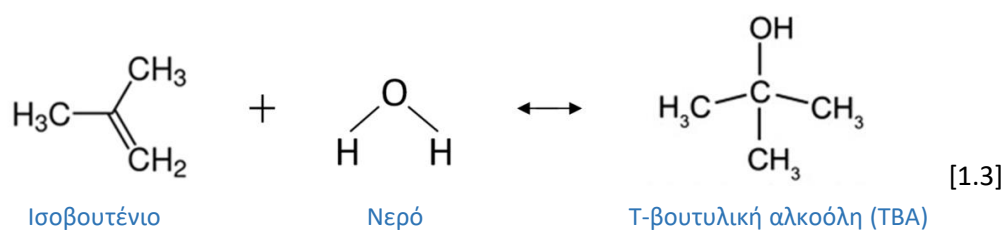
Το διισοβουτένιο αποτελεί μίγμα ισομερών ενώσεων 2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντενίου και 2,4,4-τριμεθυλο-2-πεντενίου και παράγεται από το διμερισμό του ισοβουτυλενίου. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα μεταξύ δύο μορίων ισοβουτενίου είναι η αντίδραση [1.2].



Η αντίδραση διεξάγεται, συνήθως, σε συνθήκες περίσσειας ισοβουτυλενίου σε σχέση με την αιθανόλη. Η αντίδραση αυτή είναι ανεπιθύμητη, αφενός διότι καταναλώνει ποσότητα αντιδρώντος (ισοβουτυλενίου), και αφετέρου διότι καταλαμβάνει διαθέσιμα ενεργά κέντρα παρεμποδίζοντας την είσοδο των επιθυμητών αντιδρώντων (ισοβουτυλενίου και αιθανόλης).

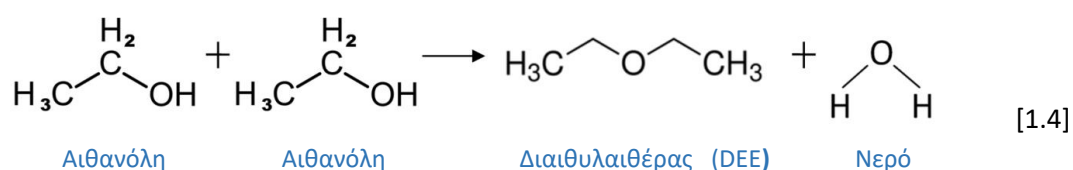
1.4.2.2 Παραγωγή τριτοταγούς-βουτυλικής αλκοόλης (TBA)

Η τριτοταγής-βουτυλική αλκοόλη (2-μεθυλο-2-προπανόλη) παράγεται με την ενυδάτωση του ισοβουτυλενίου, εφόσον υπάρχει νερό στο περιβάλλον αντίδρασης. Όσο περισσότερο νερό υπάρχει στην τροφοδοσία, τόσο περισσότερο θα πραγματοποιείται και η αντίδραση. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η αντίδραση [1.3].



1.4.2.3 Παραγωγή (DEE)

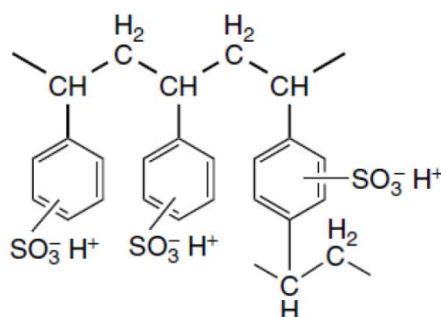
Ο διαιθυλαιθέρας (DEE) παράγεται με τη δι-μοριακή αφυδάτωση της αιθανόλης σύμφωνα με την αντίδραση [1.4].



1.4.3 Καταλύτης αντίδρασης

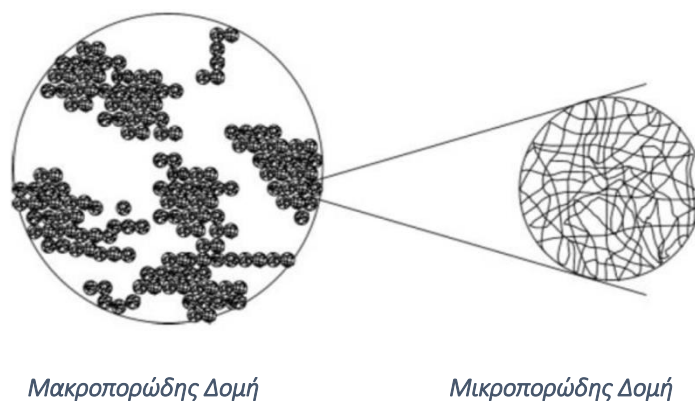
1.4.3.1 Χρησιμοποιούμενος καταλύτης

Η αντίδραση σχηματισμού του ΕΤΒΕ πραγματοποιείται παρουσία όξινου καταλύτη. Οι πιο διαδεδομένοι καταλύτες είναι οι καταλύτες όξινης ρητίνης ιοντοεναλλαγής που αποτελούν μακροπορώδεις συνθετικές ρητίνες με σουλφονικές ομάδες, προσεδεμένες σε πλέγμα πολυστυρενίου με διβινυλοβενζένιο (DVB). Η δομή του καταλύτη φαίνεται στο σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Δομή καταλύτη ιοντοεναλλακτικής ρητίνης.

Από τους καταλύτες ρητίνης ιοντοεναλλαγής προτιμώνται οι μακροπορώδεις. Αυτό συμβαίνει διότι στη μακροπορώδη δομή του, ο καταλύτης, διαθέτει τις ισχυρά όξινες ιδιότητες του θειϊκού οξέος (ομάδες SO_3^-), και ταυτόχρονα είναι στερεός, επομένως δεν απαιτείται διαχωρισμός του από τα υγρά προϊόντα της αντίδρασης και δεν διαβρώνει τον εξοπλισμό. Η δομή των μακροπορώδων ρητινών σε σχέση με των μικροπορώδων παρουσιάζεται στο σχήμα 1.2. Οι ισχυρά όξινες ρητίνες ιοντοεναλλαγής είναι θερμικά σταθερές σε θερμοκρασίες μέχρι $120-130^\circ\text{C}$, με κάποιες ρητίνες να παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα μέχρι και τους 130°C . Πάνω από αυτές τις θερμοκρασίες μειώνεται σημαντικά η ενεργότητα των καταλυτικών κέντρων, λόγω υδρόλυσης των όξινων σουλφονικών ομάδων του καταλύτη^[9].



Σχήμα 1.2 Μακροπορώδης και μικροπορώδης δομή καταλύτη.

1.4.3.2 Απενεργοποίηση Καταλύτη

Κατά τη λειτουργία της μονάδας παραγωγής του ΕΤΒΕ, ο καταλύτης, με τη πάροδο του χρόνου, υφίσταται απώλεια δραστηριότητας. Η απενεργοποίηση, αυτή, μπορεί να προκληθεί από διάφορους μηχανισμούς. Η δηλητηρίαση των όξινων ενεργών κέντρων του καταλύτη αποτελεί την κυριότερη αιτία δηλητηρίασης, με τη παρουσία βασικών συστατικών που οδηγούν στην συρρίκνωσή του. Τα βασικά συστατικά αποτελούν τα νιτρικά ή αμμωνιακά ιόντα που πιθανώς εμπεριέχονται στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης. Τα παραπάνω αποτελούν μόνιμα δηλητήρια. Ωστόσο, η παρουσία υγρασίας δρα ως παροδικό δηλητήριο μειώνοντας το ρυθμό της αντίδρασης καθώς καταλαμβάνει κατά προτίμηση τα όξινα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Η δηλητηρίαση αυτής της μορφής μπορεί να αναστραφεί με θέρμανση του καταλύτη.

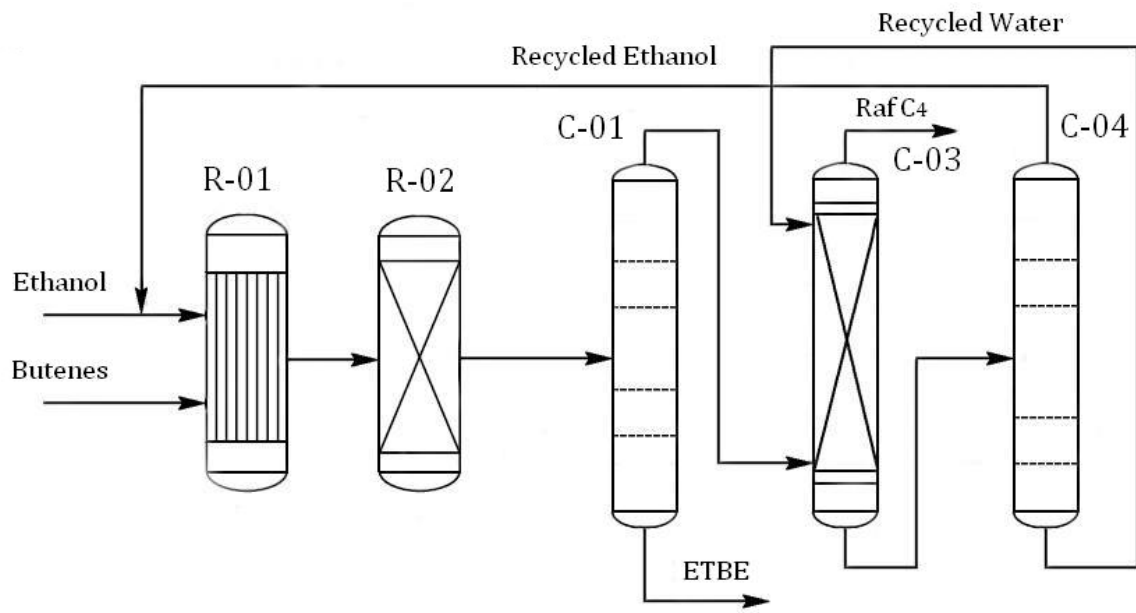
1.5 Συνοπτική περιγραφή διεργασίας παραγωγής ETBE

Η κλασική διεργασία παραγωγής του ETBE, η οποία μελετάται και στην παρούσα εργασία, διαιρείται σε δύο τμήματα: το τμήμα της αντίδρασης και το τμήμα του διαχωρισμού, όπως εικονίζεται στο απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας παραγωγής ETBE (σχήμα 1.3). Στο τμήμα αντίδρασης λαμβάνει χώρα η αντίδραση σύνθεσης του ETBE από το ισοβουτένιο και την αιθανόλη, ενώ στο τμήμα του διαχωρισμού επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του επιθυμητού προϊόντος ETBE από τα υπόλοιπα συστατικά.

Πιο αναλυτικά, η μονάδα παραγωγής ETBE τροφοδοτείται από ένα ρεύμα βουτενίων που προέρχεται από τη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC), μία τυπική σύσταση του οποίου δίνεται στον πίνακα 1.3. Πρόκειται για ένα ρεύμα μίγματος βουτενίων, όπου εμπεριέχεται το ισοβουτένιο, το οποίο συνδυάζεται με ένα ρεύμα αιθανόλης, που είναι απαραίτητη για την αντίδραση της αιθεροποίησης. Η αιθανόλη βρίσκεται συνήθως σε στοιχειομετρική περίσσεια, με μία τυπική τιμή λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου ίση με $r = 1,04$ (κατά mole). Για τη μεγιστοποίηση της μετατροπής της αντίδρασης το τμήμα της αντίδρασης αποτελείται από μια συστοιχία δύο αντιδραστήρων εμβολικής ροής, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3. Στον πρώτο αντιδραστήρα (R-01) η αντίδραση διεξάγεται ισοθερμοκρασιακά όπου και επιτυγχάνεται το μεγαλύτερο μέρος της μετατροπής της αντίδρασης, ενώ στον δεύτερο αντιδραστήρα (R-02) διεξάγεται αδιαβατικά και επιτυγχάνεται περαιτέρω μετατροπή. Το τμήμα του διαχωρισμού αποτελείται από δύο αποστακτικές στήλες και μια στήλη εκχύλισης. Στην πρώτη αποστακτική στήλη (C-01) πραγματοποιείται η ανάκτηση του επιθυμητού προϊόντος ETBE, το οποίο παραλαμβάνεται στον πυθμένα της στήλης. Έπειτα, ακολουθεί η στήλη της εκχύλισης (C-03), όπου χρησιμοποιώντας ως διαλύτη νερό στην κορυφή της στήλης λαμβάνεται ρεύμα ραφινρισμένων υδρογονανθράκων. Τέλος, υπάρχει μια δεύτερη αποστακτική στήλη (C-04) για το διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης/νερού. Στην έξοδο της αποστακτικής στήλης εξέρχεται ένα ρεύμα αιθανόλης, το οποίο ανακυκλώνεται στην τροφοδοσία των αντιδραστήρων, και ένα ρεύμα νερού, το οποίο επανακυκλοφορεί ως διαλύτης στην στήλη της εκχύλισης.

Πίνακας 1.3 Σύσταση τροφοδοσίας Βουτενίων

Συστατικά	w/w %
Ισοβουτένιο	16,2
1-Βουτένιο	12,0
n-Βουτάνιο	10,6
trans-Βουτένιο	13,4
cis-Βουτένιο	9,2
Ισοβουτάνιο	36,8
Προπάνιο	0,1
Βουταδιένιο	0,1
Ισοπεντάνιο	0,1



Σχήμα 1.3 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής μονάδας παραγωγής ETBE.

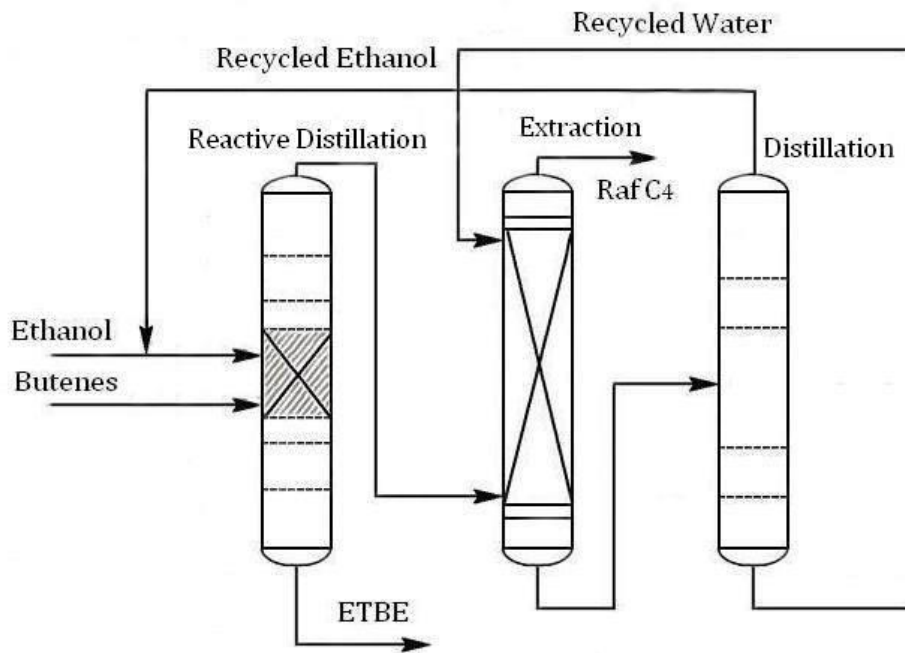
1.6 Εναλλακτικές διεργασίες

Πέραν της συμβατικής διεργασίας παραγωγής ETBE των δύο αντιδραστήρων σε σειρά, που μελετάται στην παρούσα εργασία, μια ιδιαίτερα διαδεδομένη εναλλακτική μέθοδος είναι η αντίδραση με ταυτόχρονο διαχωρισμό (reactive distillation), η οποία συνδυάζει τα στάδια της απόσταξης και της ταυτόχρονης χημικής αντίδρασης. Η διεργασία αυτή δεν περιλαμβάνει ξεχωριστό τμήμα αντίδρασης, αλλά η χημική αντίδραση, καθώς και η ανάκτηση του τελικού προϊόντος ETBE, πραγματοποιούνται ταυτόχρονα μέσα σε μια αποστακτική στήλη. Πιο συγκεκριμένα, μία αποστακτική στήλη με παράλληλη χημική αντίδραση, αποτελείται από τρία τμήματα, εμπλουτισμού, απογύμνωσης ενώ στο ενδιάμεσο παρεμβάλλεται το τμήμα όπου πραγματοποιείται η χημική αντίδραση, στο οποίο είναι τοποθετημένος ο καταλύτης μέσα σε κατάλληλα διαμορφωμένο τύπο structured packing. Κατά τη λειτουργία της στήλης, διεξάγεται η αντίδραση μέσα στην αποστακτική στήλη και ταυτόχρονα πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του προϊόντος από τα μη-αντιδρώντα ή και τα προϊόντα της αντίδρασης, στα τμήματα απογύμνωσης και εμπλουτισμού. Στη συνέχεια, ακολουθούν τα στάδια του διαχωρισμού, όπως ακριβώς και στη συμβατική μέθοδο, δηλαδή, ο διαχωρισμός του αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης/ βουτενίων στην στήλη της εκχύλισης και ο διαχωρισμός του μίγματος αιθανόλης/νερού στη στήλη απόσταξης. Τέλος, ακολουθούν οι ανακυκλώσεις των ρευμάτων νερού και αιθανόλης στις αρχικές τους τροφοδοσίες.

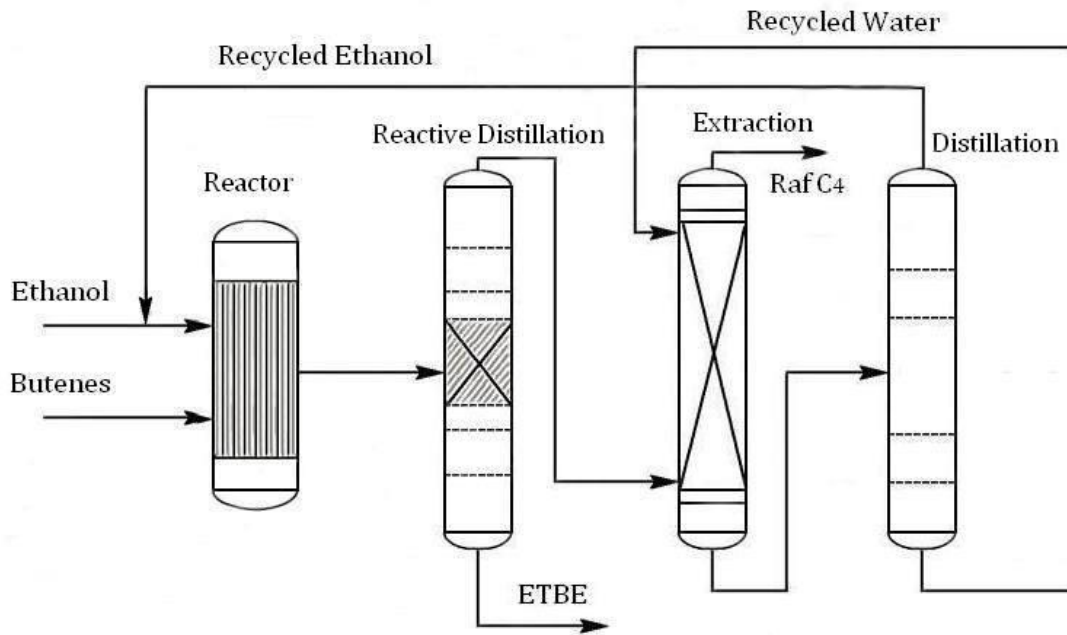
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποδίδεται στην εναλλακτική μέθοδο παραγωγής του ETBE, καθώς σε αυτήν επιτυγχάνονται μεγαλύτερες μετατροπές αντίδρασης, μεγαλύτερη καθαρότητα προϊόντος ETBE και μικρότερο συνολικό κόστος διεξαγωγής της διεργασίας. Πιο αναλυτικά, οι μεγαλύτερες μετατροπές της χημικής αντίδρασης επιτυγχάνονται λόγω της απομάκρυνσης των προϊόντων από την στήλη, όπου με βάση την αρχή του Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα προϊόντα. Επιπλέον, με απομάκρυνση των προϊόντων, μειώνονται τυχόν παράπλευρες αντιδράσεις, με αποτέλεσμα την αύξηση της καθαρότητας του τελικού προϊόντος. Επιπρόσθετα, όσον αφορά στο συνολικό κόστος της διεργασίας, η εναλλακτική μέθοδος επηρεάζει όχι μόνο το πάγιο κόστος του εξοπλισμού, αλλά και το λειτουργικό. Η μεγαλύτερη καθαρότητα του ETBE συνεπάγεται μικρότερες ροές στις ανακυκλώσεις των συστατικών και στους λόγους αναρροής των ρευμάτων στις αποστακτικές στήλες, και επομένως μειώνονται οι ενεργειακές ανάγκες της διεργασίας^[11]. Τέλος, σημαντικά ενεργειακά οφέλη προκύπτουν από την ίδια την αντίδραση καθώς είναι ιδιαίτερα εξώθερμη, και η εκλυόμενη θερμότητα αξιοποιείται για την θέρμανση της αποστακτικής στήλης, καλύπτοντας μερικώς τις θερμικές απαιτήσεις στον αναβραστήρα.

Συνήθως, η στήλη κλασμάτωσης με παράλληλη χημική αντίδραση, τοποθετείται μετά από έναν κλασικό ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα, οπότε συμβάλει στην επίτευξη της περαιτέρω μετατροπής. Σε αυτήν την περίπτωση το μεγαλύτερο μέρος της μετατροπής πραγματοποιείται στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα, ενώ η αποστακτική στήλη χρησιμοποιείται για να αντικαταστήσει τον αδιαβατικό αντιδραστήρα, της συμβατικής μεθόδου, σε συνδυασμό με τον διαχωρισμό του επιθυμητού προϊόντος. Τα επόμενα στάδια του διαχωρισμού παραμένουν τα ίδια με την προηγούμενη μέθοδο.

Στα σχήματα 1.4 και 1.5 απεικονίζονται τα απλοποιημένα διαγράμματα ροής της μονάδας παραγωγής ETBE, και για τις δύο αναφερόμενες περιπτώσεις^[12].



Σχήμα 1.4 Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής ETBE με απόσταξη με παράλληλη αντίδραση.



Σχήμα 1.5 Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής ETBE με απόσταξη με παράλληλη αντίδραση και ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα.

1.7 Εργαλεία προσομοίωσης Aspen Plus (v8.8)

Η προσομοίωση της μονάδας παραγωγής ETBE πραγματοποιείται στον προσομοιωτή Aspen Plus V8.8 της Aspen Tech, ο οποίος αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πακέτο λογισμικού για την προσομοίωση και το σχεδιασμό χημικών διεργασιών. Το υπολογιστικό πακέτο Aspen Plus παρέχει την δυνατότητα εισαγωγής θερμοδυναμικού μοντέλου, των κινητικών των αντιδράσεων, καθώς και τις διαστάσεις του εξοπλισμού της μονάδας. Τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή των βασικών στοιχείων του εξοπλισμού της μονάδας είναι το μοντέλο RPlug για την προσομοίωση των αντιδραστήρων, το μοντέλο Radfrac για την προσομοίωση των αποστακτικών στηλών, το μοντέλο Extract για την προσομοίωση της στήλης εκχύλισης και το μοντέλο Flash2 για την αναπαράσταση του δοχείου εκτόνωσης. Δευτερεύοντα στοιχεία εξοπλισμού αποτελούν οι θερμαντήρες και ψυκτήρες της μονάδας, που αναπαρίστανται με το μοντέλο Heater και οι αντλίες που αναπαρίστανται με το μοντέλο Pump. Επίσης, τα κινητικά μοντέλα, που χρησιμοποιήθηκαν για την εισαγωγή των κινητικών εκφράσεων των αντιδράσεων, είναι τα μοντέλα LHHW και Powerlaw. Στην συνέχεια, γίνεται αναλυτική παρουσίαση των εργαλείων υπολογισμού^[11].

Μοντέλο RPlug

Το μοντέλο RPlug χρησιμοποιείται για την περιγραφή αντιδραστήρων εμβολικής ροής. Το RPlug κάνει την παραδοχή τέλει ανάμιξης στην ακτινική διεύθυνση του αντιδραστήρα, ενώ μηδενικής ανάμιξης κατά την αξονική διεύθυνση. Το μοντέλο αυτό, ανταποκρίνεται στην μοντελοποίηση αντιδράσεων που πραγματοποιούνται και στις τρεις φάσεις (στερεή, υγρή, αέρια), με τον μόνο περιορισμό η κινητική της αντίδρασης να εξαρτάται από την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης. Για τη μοντελοποίηση ενός αντιδραστήρα, με το μοντέλο Rplug, απαιτείται εισαγωγή της κινητικής της αντίδρασης απευθείας στα κινητικά μοντέλα που είναι ενσωματωμένα στο Aspen Plus. Το μοντέλο RPlug χρησιμοποιεί μια ολοκληρωτική μέθοδο για την επίλυση ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, κατά μήκος του αντιδραστήρα. Η επίλυση των ισοζυγίων μάζας πραγματοποιείται με τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος, χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο Gear μεταβλητού βήματος για την ολοκλήρωση.

Μοντέλο RadFrac

Το μοντέλο RadFrac χρησιμοποιείται για την περιγραφή όλων των τύπων στηλών κλασμάτωσης ατμών-υγρών πολλαπλών σταδίων (κλασματική, αζεοτροπική, εκχυλιστική απόσταξη, απόσταξη με παράλληλη αντίδραση, απορρόφηση). Ανταποκρίνεται ικανοποιητικά σε πολυφασικά συστήματα, καθώς και στην παρουσία αζεοτροπικών μιγμάτων.

Το μοντέλο RadFrac, δίνει την δυνατότητα επίλυσης της στήλης είτε με μοντέλο ρυθμού (Rate based modeling) είτε με μοντέλο ισορροπίας (Equilibrium stage modeling). Το μοντέλο ισορροπίας κάνει την παραδοχή ότι η ατμώδης και η υγρή φάση που εξέρχονται από κάθε βαθμίδα βρίσκονται σε ισορροπία, δίνοντας τη δυνατότητα καθορισμού του βαθμού απόδοσης (efficiency) των δίσκων ή της συνολικής στήλης. Αντίθετα, το μοντέλο ρυθμού υποθέτει ότι ο διαχωρισμός γίνεται μέσω μεταφοράς μάζας μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης που βρίσκονται σε επαφή, με βάση την θεωρία Maxwell-Stefan. Στη παρούσα

διπλωματική εργασία η επιλογή του μοντέλου ρυθμού στηρίχθηκε σε προηγούμενη εργασία^[1], με βάση την οποία το πιο κατάλληλο μοντέλο αποτελεί το μοντέλο ισορροπίας.

Μοντέλο Extract

Το μοντέλο Extract αποτελεί αναλυτικό μοντέλο για την περιγραφή διαχωρισμών υγρού-υγρού. Το μοντέλο αυτό απαιτεί τον προσδιορισμό των συστατικών που βρίσκονται σε μεγαλύτερη γραμμομοριακή αναλογία (key components), στα ρεύματα κορυφής και πυθμένα της στήλης, για την επίλυση του αλγορίθμου μέσα στην στήλη και τον προσδιορισμό των συστάσεων και των ροών των ρευμάτων εξόδου.

Μοντέλο Flash2

Το μοντέλο Flash2 χρησιμοποιείται για την περιγραφή όλων των τύπων διαχωρισμού ενός σταδίου και εκτελεί υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού ή ατμού-υγρού-υγρού. Σε καθορισμένες συνθήκες εξόδου υπολογίζει τις φάσεις στην έξοδο σε μείγματα από μία ή περισσότερες ροές εισόδου.

Μοντέλο Heater

Το μοντέλο Heater αποτελεί μοντέλο για την προσομοίωση των θερμαντήρων και ψυκτών της διεργασίας. Στην συγκεκριμένη εργασία, δεν χρησιμοποιήθηκαν εναλλάκτες θερμότητας κατά την προσομοίωση της μονάδας και στην θέση των εναλλακτών χρησιμοποιήθηκαν θερμαντήρες και ψυκτές με βάση το μοντέλο Heater.

Μοντέλο Pump

Το μοντέλο Pump αποτελεί μοντέλο για την προσομοίωση των αντλιών που υπάρχουν στην μονάδα. Ανταποκρίνεται ικανοποιητικά σε ρεύματα με μια υγρή φάση, ενώ σε ειδικές περιπτώσεις είναι δυνατός ο υπολογισμός δύο ή τριών φάσεων. Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως οι σχετικές ποσότητες των φάσεων που υπάρχουν, η συμπιεστότητα του υγρού και η συγκεκριμένη απόδοση.

Καρτέλα Reaction

Στην καρτέλα Reaction εισάγονται οι αντιδράσεις και οι αντίστοιχες κινητικές τους εκφράσεις. Η εισαγωγή της αναλυτικής έκφρασης του ρυθμού είναι δυνατή μόνο για τις περιπτώσεις στις οποίες το καθοριστικό στάδιο του ρυθμού είναι η χημική αντίδραση. Το υπολογιστικό πακέτο Aspen Plus διαθέτει ενσωματωμένες μορφές ρυθμού αντίδρασης για ορισμένους μηχανισμούς, όπως για τους LHHW και Powerlaw, οι οποίοι θα μελετηθούν στην παρούσα εργασία. Η εξίσωση του ρυθμού του μηχανισμού LHHW περιλαμβάνει τον όρο που περιγράφει την κινητήριο δύναμη της αντίδρασης, τον όρο που αφορά στην προσρόφηση των συστατικών στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, την ενέργεια ενεργοποίησης και την παρουσία ή μη καταλύτη. Η εξίσωση του ρυθμού του μηχανισμού Powerlaw, αντίθετα, δεν περιλαμβάνει την κινητήριο δύναμη και την προσρόφηση των συστατικών.

1.8 Βιβλιογραφία

- [1] ΜΥΛΩΝΑ ΠΗΝΕΛΟΠΗ, "Αριστοποίηση μονάδας διαχωρισμού MTBE διωλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ", Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus", Διπλωματική εργασία, 2016
- [2] T. Zhang, K. Jensen, P. Kitchaiya, C. Phillips, and R. Datta, "Liquid-Phase Synthesis of Ethanol-Derived Mixed Tertiary Alkyl Ethyl Ethers in an Isothermal Integral Packed-Bed Reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 4586-4594
- [3] EW de Menezes, R. Cataluña, "Optimization of the ETBE (ethyl tert-butyl ether) production process", *Fuel Processing Technology*, 89 (2008).
- [4] 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.
- [5] L. Domingues, C. Pinheiro, N. Oliveira, J. Fernandes, A. Vilelas, "Model Development and Validation of Ethyl tert-Butyl Ether Production Reactors Using Industrial Plant Data", *Industrial & Engineering Chemistry Research*
- [6] ΝΟΜΟΣ ΥΠ' ΑΡΙΘΜ. 4546
- [7] "Global Product Strategy (GPS) Safety Summary", *Hellenic Petroleum*, 20/09/2013
- [8] Dimitrios P.TASSIOS, "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ" Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2001
- [9] ΤΖΩΡΤΖΗ ΙΩΑΝΝΑ, "Προσομοίωση λειτουργίας βιομηχανικού αντιδραστήρα με απόσταξη για παραγωγή TAME των ΕΛΠΕ Ασπροπύργου", Διπλωματική εργασία, 2018
- [10] ΔΑΝΑΗ ΒΑΡΝΑΒΑ, "Προσομοίωση μονάδας παραγωγής MTBE διωλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ, Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus", Διπλωματική εργασία, 2017
- [11] AspenTech, *Aspen Engineering Suite 11.1 Documentation*, Cambridge, 2001.
- [12] Al-Harhi, Fahad S., "Modeling and simulation of a reactive distillation unit for production of MTBE", 2008. PhD Thesis. KING SAUD UNIVERSITY:p. 1-14, 17-26.

2 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

2.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται αξιολόγηση των ενσωματωμένων παραμέτρων του ASPEN PLUS, για τα συστατικά της διεργασίας, ως προς την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων δυαδικών μιγμάτων σε σχέση με πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων και προσαρμογή τους, όπου αυτό κρίνεται απαραίτητο. Επιπλέον, εκτός της αξιολόγησης των δυαδικών μιγμάτων πραγματοποιείται αξιολόγηση των παραμέτρων και στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων των τριαδικών μιγμάτων.

Τα συστατικά που μελετώνται είναι τα συστατικά που συμμετέχουν στην αντίδραση και αυτά που βρίσκονται σε υψηλότερη συγκέντρωση στο μίγμα. Σύμφωνα με τον πίνακα 1.3 τα μελετώμενα συστατικά είναι η Αιθανόλη, το ΕΤΒΕ, το Ισοβουτένιο, το Ισοβουτάνιο, το 1-βουτένιο και το n-βουτάνιο. Επίσης, λόγω της σημαντικής επίδρασής τους στο σύστημα, παρότι βρίσκονται σε χαμηλή σύσταση, μελετώνται το νερό και το ισοπεντάνιο. Για τα δυαδικά μίγματα μεταξύ υδρογονανθράκων που βρίσκονται σε μικρές ποσότητες στο σύστημα και οι οποίοι παρουσιάζουν ιδανική συμπεριφορά, επιλέχθηκαν οι υπολογισμένες μέσω της UNIFAC παράμετροι από το Aspen Plus. Η αξιολόγηση των παραμέτρων, αυτών, έχει πραγματοποιηθεί σε προηγούμενη μελέτη^[1], με βάση την οποία οι εκτιμώμενες μέσω της εξίσωσης UNIFAC οδηγούν σε πολύ καλή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων.

Για τα δυαδικά μίγματα για τα οποία οι ενσωματωμένες παράμετροι κρίνονται μη ικανοποιητικές πραγματοποιείται προσαρμογή τους σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων χρησιμοποιώντας τον εσωτερικό αλγόριθμο Britt-Lucke και αντικειμενική συνάρτηση τη Barker's method (σχέση 2.1), με στόχο την ελαχιστοποίηση του σφάλματος στην πίεση του σημείου φυσαλίδας. Η ενεργειακή παράμετρος τ_{ij} του συντελεστή ενεργότητας υπολογίζεται από την σχέση 1.11. Σε όλες τις περιπτώσεις θεωρήθηκαν θερμοκρασιακά ανεξάρτητοι παράμετροι.

$$Q = \sum_{n=1}^{NDG} w_n \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{P_{e,i} - P_{m,i}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 \right] \quad (2.1)$$

Όπου, οι σταθερές της εξίσωσης 2.1 δίνονται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Σταθερές αντικειμενικής συνάρτησης Barker's Method.

Q	Η αντικειμενική συνάρτηση που ελαχιστοποιείται κατά την προσαρμογή
NDG	Ο αριθμός των ομάδων των δεδομένων
w_n	Το βάρος της n ομάδας των δεδομένων
NP	Ο αριθμός των σημείων της n ομάδας των δεδομένων
P	Πίεση
e	Εκτιμώμενα δεδομένα
m	Μετρούμενα δεδομένα
i	Δεδομένα για το σημείο δεδομένων i
σ	Τυπική απόκλιση των υποδεικνυόμενων δεδομένων. Σημειώνεται πως εάν σ = 0, το σημείο δεν συμπεριλαμβάνεται στην αντικειμενική συνάρτηση και η εκτιμώμενη τιμή ισούται με την μετρούμενη. Διαφορετικά σημεία δεδομένων μπορούν να έχουν διαφορετικές τυπικές αποκλίσεις.

2.2 Τάσεις ατμών

Προτού γίνει μελέτη των δυαδικών μιγμάτων, θεωρήθηκε σκόπιμο να εξεταστούν οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών, έτσι όπως υπολογίζονται από το Aspen Plus. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται μόνο το ETBE, ενώ η αξιολόγηση των τάσεων ατμών των υπολοίπων συστατικών έχει προηγηθεί σε προηγούμενη μελέτη^[1], βάσει της οποίας οι σταθερές της εξίσωσης Antoine που περιέχονται στο Aspen Plus καθίστανται ικανοποιητικές.

Για την αξιολόγηση των τάσεων ατμών του ETBE, συλλέχθηκαν δεδομένα, από διαφορετικές βιβλιογραφικές πηγές, για τις θερμοκρασίες T = 40°C - 85°C, οι οποίες καταγράφονται στον πίνακα 2.2. Επίσης, στον πίνακα 2.2 φαίνονται οι τάσεις ατμών υπολογισμένες από το Aspen Plus.

Πίνακας 2.2 Τάσεις ατμών καθαρού ETBE.

T [°C]	Τάσεις ατμών P _s [kPa]					
	Βιβλιογραφική πηγή				ASPEN	
	Exp [2]	[3]	[4]	[5]	P _s [kPa]	ΔP _s %
40	30,9	31,5	31,1	31,0	31,9	-3,2
60	60,3	61,2	60,4	59,9	61,2	-1,5
65	80,1	81,3	80,4	79,9	79,6	0,6
70	92,0	92,0	92,6	92,0	93,8	-1,9
74	102,1	102,1	102,8	102,2	106,5	-4,3
85	147,9	149,0	148,6	148,4	148,3	-0,3

Όπου $\Delta P = (P_{s \text{ Exp}}^{[2]} - P_{s \text{ ASPEN}}) / P_{s \text{ Exp}}^{[2]}$.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 2.2 οι τιμές των τάσεων ατμών του ETBE που υπολογίζονται από το Aspen Plus συμφωνούν, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, με τις τιμές από την βιβλιογραφία και συνεπώς διατηρούνται για το υπόλοιπο της μελέτης.

2.3 Δυαδικά μίγματα

2.3.1 Αξιολόγηση παραμέτρων δυαδικών μιγμάτων

Στην ανοιχτή βιβλιογραφία υπάρχουν περιορισμένα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που αναφέρονται σε συνθήκες παραπλήσιες της δοθείσας διεργασίας, για τα επιθυμητά μίγματα. Τα δυαδικά μίγματα για τα οποία υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα παρατίθενται στον πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3 Μελετώμενα δυαδικά μίγματα.

	Ισοβουτένιο	ΕΤΒΕ	Αιθανόλη	1-Βουτένιο	n-Βουτάνιο	Νερό	Ισοπεντάνιο	Ισοβουτάνιο
Ισοβουτένιο		ok	ok	-	-	-	ok	-
ΕΤΒΕ			ok	-	-	ok	ok	-
Αιθανόλη				ok	ok	ok	ok	ok
1-Βουτένιο					ok	-	-	-
n-Βουτάνιο						-	-	-
Νερό							-	-
Ισοπεντάνιο								-
Ισοβουτάνιο								

Στον πίνακα 2.4 συνοψίζονται τα αποτελέσματα πρόβλεψης του μοντέλου Uniquac-RK με τις παραμέτρους του Aspen Plus σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα ΙΦ. Τα αποτελέσματα από τη σύγκριση της ισορροπίας φάσεων των παραπάνω συστατικών σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα, δείχνουν πως τα περισσότερα δυαδικά μίγματα παρουσιάζουν πολύ ικανοποιητική συμπεριφορά, όπως φαίνεται και από τις αποκλίσεις Δy και ΔP του πίνακα 2.4. Τα μόνα μίγματα τα οποία παρουσιάζουν απόκλιση με τα πειραματικά δεδομένα είναι τα δυαδικά μίγματα Ισοβουτάνιο/Αιθανόλη και ΕΤΒΕ/Νερό.

Πίνακας 2.4 Χαρακτηριστικά πειραματικών δεδομένων,

$$\Delta y = (y_{exp} - y_{calc})/y_{exp} \text{ και } \Delta P = (P_{exp} - P_{calc})/P_{exp}$$

Δυαδικά μίγματα	Πηγή	Εύρος [°C]	Σημεία	ΔP %	Δy %
Ισοβουτένιο - Αιθανόλη	[6]	50	22	2,0	0,3
ΕΤΒΕ - Αιθανόλη	[7]	25 – 100	55	1,0	2,1
Ισοβουτένιο - ΕΤΒΕ	[13]	50,100	6	0,95	0,7
1- Βουτένιο - Αιθανόλη	[14]	53	20	1,3	0,3
n-Βουτάνιο - Αιθανόλη	[10], [11]	40,150	10	4,5	4,4
1- Βουτένιο - n-Βουτάνιο	[8], [9]	38,140	9	1,8	1,4
Αιθανόλη - Νερό	[12]	30 - 90	25	0,6	0,8
Ισοπεντάνιο - ΕΤΒΕ	[15]	20, 30	15	0,7	1,0
Ισοπεντάνιο - Αιθανόλη	[16]	30 – 80	13	1,0	-
Ισοπεντάνιο - Ισοβουτάνιο	[17]	15 - 55	5	1,1	1,8
ΕΤΒΕ - Νερό	[18]	36	3	29,2	17,3
	[5]*	15, 25, 35	3	-	-
Ισοβουτάνιο - Αιθανόλη	[11]	40 - 130	6	21,7	20,2

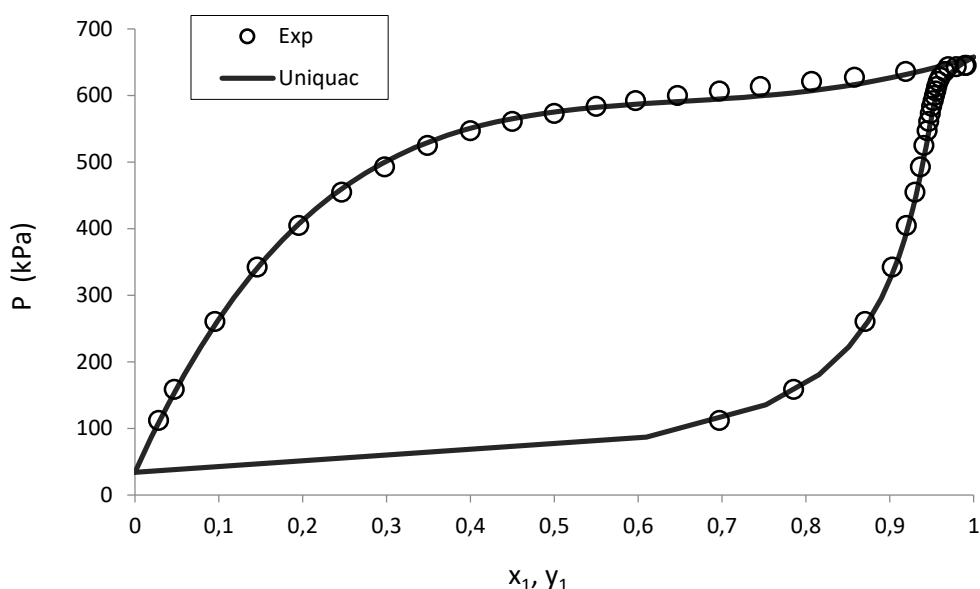
* Αναφέρεται σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού.

Σημειώνεται ότι το μίγμα ETBE/Νερό εκτός από ισορροπία φάσεων υγρού-ατμού εμφανίζει και ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού. Η αξιολόγηση των παραμέτρων βασίζεται στην συμπεριφορά του μοντέλου στην ισορροπία φάσεων ατμών-υγρού.

Αναλυτικά οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου UNIQUAC-RK, για τα μίγματα που σχετίζονται με την συγκεκριμένη διεργασία, όπως λήφθηκαν από τη βάση δεδομένων του Aspen Plus παρατίθενται στο παράρτημα IV.

Στην συνέχεια, παρουσιάζεται ενδεικτικά το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού του μίγματος Ισοβουτενίου/Αιθανόλης, ενώ τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων των υπόλοιπων συστατικών παρατίθενται στο παράρτημα V.

Στο διάγραμμα 2.1 φαίνεται η ισορροπία φάσεων υγρού-ατμού του δυαδικού μίγματος Ισοβουτενίου/Αιθανόλης^[6] στους 50°C.



Διάγραμμα 2.1 Ισορροπία φάσεων Ισοβουτενίου (1)/Αιθανόλης (2) στους 50°C.

Οι τιμές των σφαλμάτων ΔP και Δy είναι αρκετά μικρές και το μέγιστο σφάλμα που παρατηρείται στις πιέσεις δεν υπερβαίνει την τιμή $\Delta P = 4,2\%$. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα η συμπεριφορά του μοντέλου είναι ιδιαίτερα καλή και κατά συνέπεια οι παράμετροι του Aspen Plus κρίνονται αξιόπιστες για το μίγμα Ισοβουτενίου/Αιθανόλη.

2.3.2 Αποτελέσματα συσχέτισης δυαδικών μιγμάτων

Η ισορροπία των φάσεων των μιγμάτων ETBE/Νερό και Ισοβουτάνιο/Αιθανόλη εμφανίζει απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα, που σημαίνει πως οι ενσωματωμένες παράμετροι του Aspen Plus αδυνατούν να περιγράψουν ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του μοντέλου. Για τα δύο παραπάνω δυαδικά μίγματα πραγματοποιείται προσαρμογή νέων παραμέτρων σε πειραματικά δεδομένα, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος του πίνακα 2.3. Καθώς το μίγμα ETBE/Νερό παρουσιάζει και ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού επιλέγεται η προσαρμογή των παραμέτρων στα πειραματικά δεδομένα της ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού^[5].

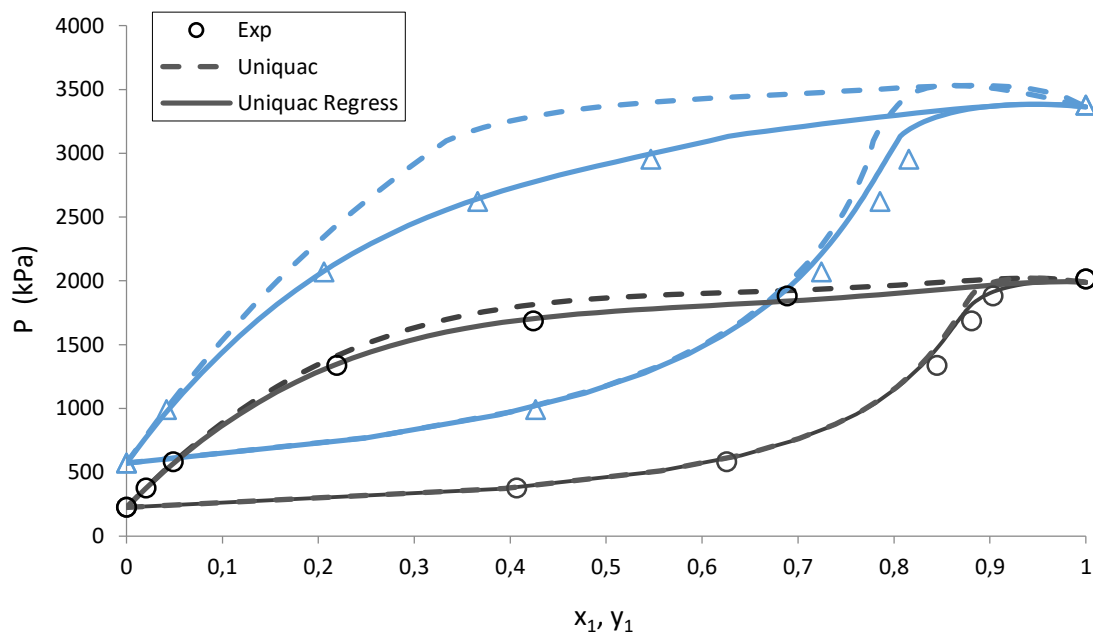
Οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης της εξίσωσης UNIQUAC, έτσι όπως προκύπτουν έπειτα από την προσαρμογή, παρατίθενται στον πίνακα 2.5. Επίσης, στον πίνακα 2.5 καταγράφονται τα νέα σφάλματα Δy και ΔP που προκύπτουν από τα αποτελέσματα του Aspen Plus, με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους, σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού.

Πίνακας 2.5 Προσαρμοσμένες παράμετροι μιγμάτων Αιθανόλης/ Ισοβουτανίου και ΕΤΒΕ/Νερού.

Συστατικό i	Συστατικό j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	Πηγή	Εύρος [°C]	Σημεία	ΔP %	Δy %
Αιθανόλη	Ισοβουτανίο	0,0	0,0	20,59	-412,06	[11]	40-130	6	1,2	4,1
ΕΤΒΕ	Νερό	0,0	0,0	-817,54	-36,58	[18]	36	3	7,0	4,0

Στην συνέχεια, παρουσιάζονται τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων Αιθανόλης/Ισοβουτανίου και ΕΤΒΕ/Νερού, με το μοντέλο UNIQUAC, τόσο με τις παραμέτρους που υπήρχαν στη βάση δεδομένων του Aspen Plus, όσο και με τις υπολογισμένες με συσχέτιση σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων.

Στο διάγραμμα 2.2 φαίνεται η ισορροπία φάσεων υγρού-ατμού του δυαδικού μίγματος Ισοβουτανίου/Αιθανόλης στους 100°C και 130°C.



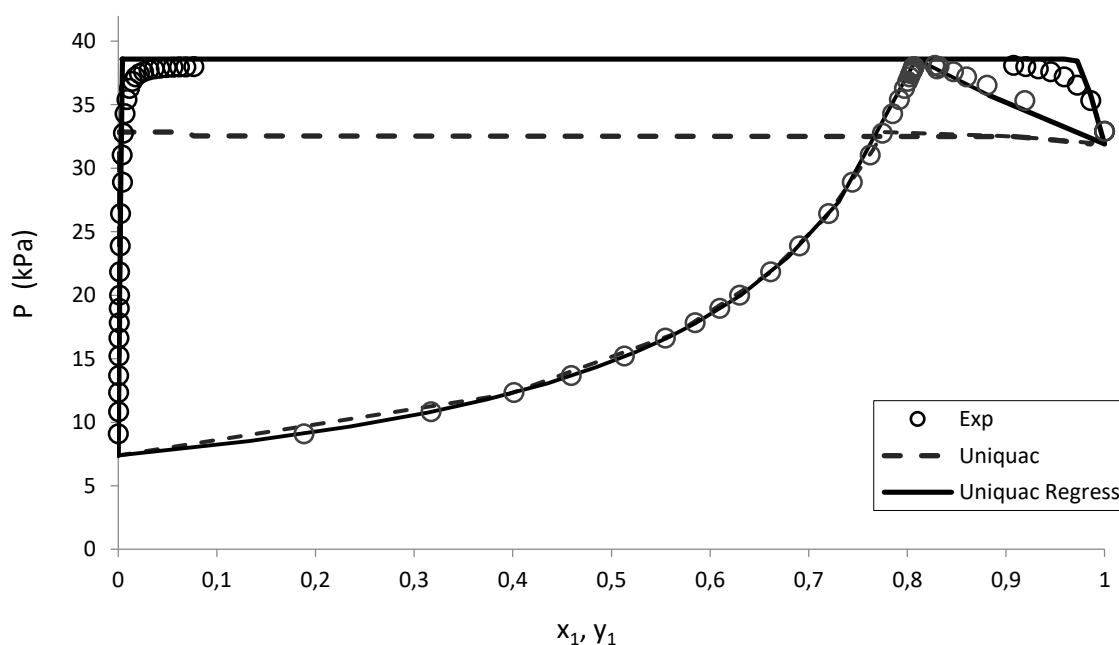
Διάγραμμα 2.2 Ισορροπία φάσεων Αιθανόλης/ Ισοβουτανίου στους 100°C και 130°C.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 2.2 και από τον πίνακα 2.5, η συμπεριφορά του μοντέλου, έπειτα από την προσαρμογή των παραμέτρων, είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική. Σημειώνεται

πως οι αποκλίσεις της πίεσης και της σύστασης της ατμώδους φάσης δεν ξεπερνούν τις τιμές $\Delta P = 2\%$ και $\Delta y = 6\%$.

Η διαφορά στην περιγραφή της ισορροπίας, με τις νέες και τις υπάρχουσες παραμέτρους του Aspen Plus, παρατηρείται κυρίως στις υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες συναντώνται στην στήλη κλασμάτωσης του ETBE.

Στο διάγραμμα 2.3 φαίνεται η ισορροπία φάσεων υγρού-ατμού του δυαδικού μίγματος ETBE/Νερού στους 40°C .



Διάγραμμα 2.3 Ισορροπία φάσεων ETBE/Νερού στους 40°C .

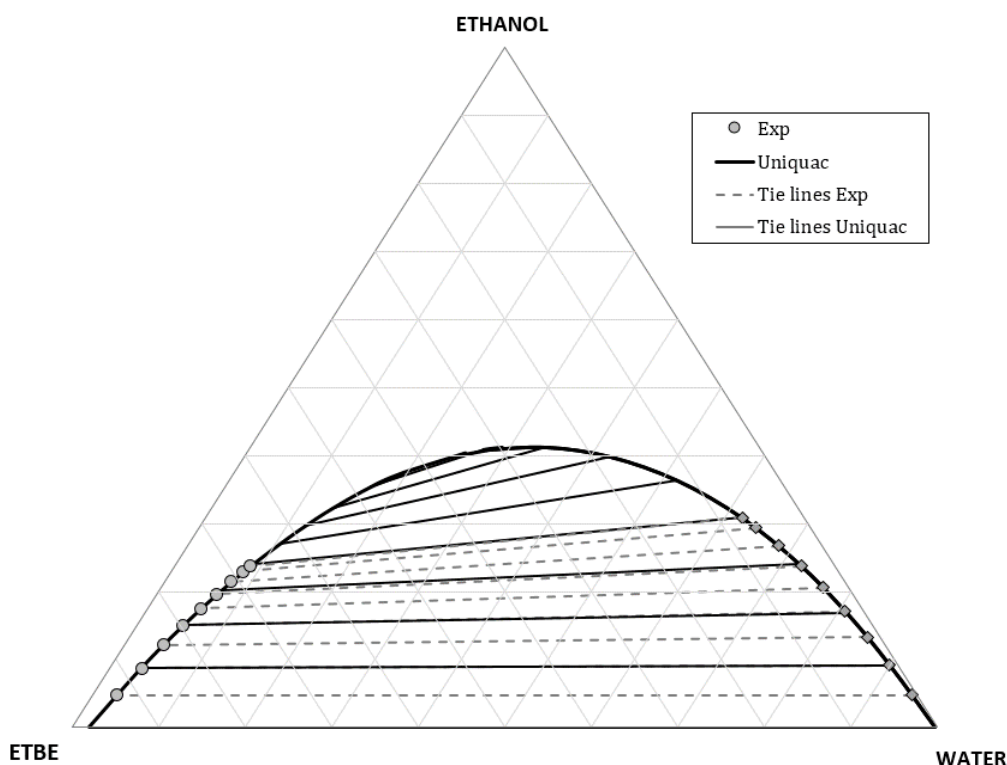
Η συμπεριφορά του θερμοδυναμικού μοντέλου, έπειτα από την προσαρμογή των παραμέτρων, είναι ιδιαίτερα καλή όπως φαίνεται από το διάγραμμα 2.3 και τον πίνακα 2.4.

Είναι σαφές από το διάγραμμα ότι η συμπεριφορά του μοντέλου με τις ενσωματωμένες παραμέτρους δεν είναι καθόλου καλή. Αυτό είναι λογικό δεδομένου ότι υπάρχουσες παράμετροι στο Aspen Plus, έχουν εκτιμηθεί μέσω της εξίσωσης Unifac. Η προσαρμογή των παραμέτρων φαίνεται να βελτιώνει σημαντικά την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων υγρού – ατμού.

2.3.3 Τριαδικά μίγματα

Η επιτυχία ενός θερμοδυναμικού μοντέλου κρίνεται από την ικανότητα πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων πολυσυστατικών μιγμάτων ξεκινώντας από παραμέτρους που έχουν προσαρμοστεί σε δυαδικά δεδομένα ΙΦ. Για το σκοπό αυτό εξετάζεται η πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα ETBE/Αιθανόλης/Νερού, που αποτελεί το μοναδικό τριαδικό μίγμα για το οποίο βρέθηκαν πειραματικά δεδομένα στη βιβλιογραφία. Το συγκεκριμένο μίγμα είναι ιδιαίτερα σημαντικό στο τμήμα του διαχωρισμού και συγκεκριμένα στην στήλη εκχύλισης.

Για το τριαδικό μίγμα ETBE/Αιθανόλης/Νερού συλλέχθηκαν πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων^[5], για τις θερμοκρασίες $T = 15^{\circ}\text{C}$, 25°C και 35°C , και καταστρώθηκαν τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων. Στο διάγραμμα 2.4 απεικονίζεται το τριαδικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων στους 15°C , ενώ στα διαγράμματα VI.1 και VI.2 του παραρτήματος VI παρίσταται η τριφασική ισορροπία στους 25°C και 35°C , αντίστοιχα.



Διάγραμμα 2.4 Ισορροπία φάσεων ETBE/Αιθανόλης/Νερού στους 15°C .

Από το διάγραμμα 2.4 φαίνεται πως το μοντέλο μπορεί να αποτυπώσει ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων. Τόσο η υδατική φάση (πλούσια σε νερό), όσο και η οργανική φάση (πλούσια σε ETBE), βρίσκονται πολύ κοντά στα πειραματικά δεδομένα. Η ισορροπία φάσεων του μίγματος ETBE/Νερού/Αιθανόλης περιγράφεται ικανοποιητικά και στις θερμοκρασίες 25°C και 35°C , για τις οποίες τα αντίστοιχα διαγράμματα δίνονται στο παράρτημα VI.

2.4 Βιβλιογραφία

- [1] ΜΥΛΩΝΑ ΠΗΝΕΛΟΠΗ, "Αριστοποίηση μονάδας διαχωρισμού MTBE διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ", Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus", Διπλωματική εργασία, 2016
- [2] *Technical Product Bulletin*
- [3] *DIPPR Project 801-Full version, Design institute for physical property data/AIChE, 2005/2008/2009.*
- [4] A. Rio, Sven Horstmann, J. Renuncio and J. Gmehling , "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium and Excess Enthalpy Data for the Binary Systems Methyl tert-Butyl Ether + Cyclohexane and Ethyl tert-Butyl Ether Cyclohexane, n-Hexane, and n-Heptane in a Temperature Range from 298.15 to 393.15 K ", *J. Chem. Eng. Data* 2001, 46, 1181-1187
- [5] A. T. QUITAIN* and S. GOTO, "Liquid-Liquid Equilibria of Ternary ETBE-EtOH-H₂O and Quaternary ETBE-EtOH-H₂O- TBA Mixtures" ,Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Chikusa, 464-8603 Japan
- [6] T. Ouni, P.Uusi-Kyyny, J.Pokki, J. Aittamaa, "Isothermal Vapor Liquid Equilibrium for Binary 2-Methylpropene Methanol to Butanol Systems", *J. Chem. Eng. Data* 787-794
- [7] K. Kammerer, S. Schnabel, D. Silkenbaumer, R.N. Lichtenthaler, " Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing an alcohol and a branched ether. Experimental results and modeling", *Fluid Phase Equilibria*, 162 (1999), 289–301
- [8] Dale R. Laurance and George W. Swift¹, "Vapor-Liquid Equilibria in Three Binary and Ternary Systems Composed of n-Butane, Butene-1, and Butadiene-1,3", Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Kansas
- [9] B. H. SAGE AND W. N. LACEY, "SYSTEM 1-BUTENE-ii-BUTANE, Compositions of Coexisting Phases", *California Institute of Technology, Pasadena, Calif.*
- [10] C. Sooa, E.Ahmara, C. Coqueleta, D. Ramjugernathb, D. Richona, "Vapor-liquid equilibrium measurements and modeling of the n-butane + ethanol system from 323 to 423K", *Fluid Phase Equilibria* 286 (2009), 79–87
- [11] H. Machida, K. Matsumura, H. Horioe, "High pressure vapor-liquid equilibria measurements and modeling of butane/ethanol system and isobutane/ethanol system", *Fluid Phase Equilibria* 375 (2014), 176–180
- [12] R. C. PEMBERTON and C. J. MASH, "Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures II. Vapour pressures and excess Gibbs energies for water + ethanol at 303.15 to 363.15 K determined by an accurate static method R. C.", *Division of Chem kai Standards, Teddington, U.K.*
- [13] Ah-Dong Leu and Donald B. Robinson, "Vapor-Liquid Equilibrium for Four Binary Systems", *J. Chem. Eng. Data* 1999, 44, 398-400

- [14] M. Laakkonen, J. Pokki, P.-Kyyny, J. Aittamaa, "Vapour-liquid equilibrium for the 1-butene + methanol, + ethanol, + 2-propanol, + 2- and + 2-methyl-2-propanol systems at 326 K", *Fluid Phase Equilibria* 206 (2003) 237-252
- [15] P. Haimi, P. Uusi, J. Pokki, V. Alopaeus, "Phase equilibrium measurements for systems containing propanenitrile with tert-butyl ethyl ether and C4-hydrocarbons"
- [16] Smirnov, V. Pavlov, S. Yu. Groshkov, V. Serafimov, L. *Prom-st Sint. Kauch.*, 1976,2,1
- [17] J.S. Gallagher, D. Linsky, G. Morrison, J.M.H. Levelt Sengers, "Thermodynamic Properties of a Geothermal Working Fluid; 90% Isobutane- 10% Isopentane", Gaithersburg, MD 20899
- [18] J. Rarey, S. Horstmann, Gmehling, " Vapor-Liquid Equilibria and Vapor Pressure Data for the Systems Ethyl tert-Butyl Ether + Ethanol and Ethyl tert-Butyl Ether + Water", *J. Chem. Eng. Data* 1999, 44, 532-538

3 Κινητικές χημικών αντιδράσεων

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται μελέτη των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την σύνθεση του ΕΤΒΕ. Αρχικά, γίνεται μια περιγραφή των μηχανισμών, σύμφωνα με τους οποίους διεξάγονται οι αντιδράσεις. Στην συνέχεια, ακολουθεί η κύρια αντίδραση σύνθεσης του ΕΤΒΕ, όπου μελετάται εκτενώς η εξίσωση του ρυθμού της και η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της. Τέλος, μελετώνται οι πλευρικές αντιδράσεις παραγωγής των παραπροϊόντων ΤΒΑ, ΔΙΒ και ΔΕΕ.

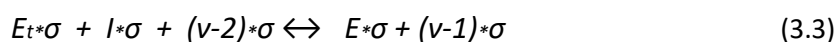
3.1 Μηχανισμοί χημικών αντιδράσεων

Για την εξαγωγή της έκφρασης του ρυθμού της χημικής αντίδρασης, πρέπει να γίνει διερεύνηση των φαινομένων ρόφησης και εκρόφησης καθώς και προσδιορισμός του βραδέος σταδίου που καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, πραγματοποιείται προσρόφηση της αιθανόλης στην καταλυτική ρητίνη. Αντιθέτως, δεν υπάρχει συμφωνία στη βιβλιογραφία σχετικά με το μηχανισμό ρόφησης του ισοβουτενίου. Έτσι, μερικοί προτεινόμενοι μηχανισμοί δεν εξετάζουν την προσρόφηση του ισοβουτενίου, άλλοι τη λαμβάνουν υπόψη, ενώ ορισμένοι θεωρούν πως εξαρτάται από τη συγκέντρωση της αιθανόλης, η οποία καταλαμβάνει τις ενεργές θέσεις του καταλύτη, και εμποδίζει την προσρόφηση του ισοβουτενίου. Οι δύο επικρατέστεροι μηχανισμοί στη βιβλιογραφία, είναι ο μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)^[1], ο οποίος λαμβάνει υπόψη την προσρόφηση του ισοβουτενίου, και ο μηχανισμός Eley-Rideal (ER)^[1], ο οποίος δεν τη συμπεριλαμβάνει.

Ένας, ακόμη, συχνά χρησιμοποιούμενος μηχανισμός, είναι ο μηχανισμός Powerlaw, ο οποίος περιγράφει με πολύ απλουστευμένο τρόπο αντιδράσεις με στερεούς καταλύτες, καθώς αγνοεί τους παράγοντες που σχετίζονται με τη ρόφηση, την εκρόφηση και την αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι εκφράσεις του ρυθμού της αντίδρασης, που προκύπτουν με κάθε έναν από τους τρεις παραπάνω μηχανισμούς.

3.1.1 Μηχανισμός LHHW

Σύμφωνα με τον μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) η αντίδραση πραγματοποιείται σε τρεις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη. Η αιθανόλη προσροφάται σε δύο ενεργά κέντρα, ενώ το ισοβουτυλένιο σε ένα μόνο ενεργό κέντρο του καταλύτη. Το στάδιο προσδιορισμού της ταχύτητας αποτελεί η χημική αντίδραση, ο μηχανισμός της οποίας, περιγράφεται από τις σχέσεις 3.1 - 3.4^[1].



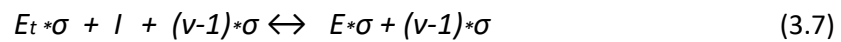
Η έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης δίνεται από την σχέση 3.5.

$$r = \frac{(\alpha_I \alpha_{Et} - \frac{\alpha_E}{K})}{(1 + K_I \alpha_I + K_{Et} \alpha_{Et} + K_E \alpha_E)^n} \quad (3.5)$$

Όπου, I είναι το Ισοβουτένιο, Et είναι η αιθανόλη, E το ETBE και σ τα ενεργά κέντρα .

3.1.2 Μηχανισμός ER

Σύμφωνα με τον μηχανισμό Eley-Rideal (ER) πραγματοποιείται μόνο η προσρόφηση της αιθανόλης στο καταλύτη, σε ένα μόνο ενεργό κέντρο. Το βήμα προσδιορισμού της ταχύτητας είναι, επίσης, η χημική αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο μηχανισμός της αντίδρασης, φαίνεται στις σχέσεις 3.6 - 3.8^[1].



Η έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης δίνεται από την σχέση 3.9.

$$r = \frac{k K_{Et} (\alpha_I \alpha_{Et} - \frac{\alpha_E}{K})}{(1 + K_{Et} \alpha_{Et} + K_E \alpha_E)^n} \quad (3.9)$$

Ο μηχανισμός αυτός δε λαμβάνει υπόψη φαινόμενα μεταφοράς μάζας και διάχυσης διαμέσω του καταλύτη, καθώς γίνεται η παραδοχή πως διεξάγονται πολύ γρήγορα σε σχέση με τα στάδια της ρόφησης, εκρόφησης και αντίδρασης.

3.1.3 Μηχανισμός Powerlaw

Σύμφωνα με τον μηχανισμό Powerlaw δεν πραγματοποιούνται προσροφήσεις των συστατικών στον καταλύτη και η έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης περιγράφεται από την σχέση 3.10.

$$r = k * \frac{\alpha_E}{\alpha_I \alpha_{Et}} \quad (3.10)$$

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκαν διαφορετικές κινητικές εκφράσεις για την αντίδραση σύνθεσης του ETBE, βασιζόμενες και στους τρεις προαναφερθέντες μηχανισμούς, όπως αυτές έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία.

3.2 Θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας αντίδρασης ΕΤΒΕ

Η σταθερά ισορροπίας της χημικής αντίδρασης, K , αποτελεί ένα θερμοδυναμικό μέγεθος που καθορίζει την μέγιστη δυνατή θεωρητική μετατροπή. Για τη λεπτομερή μελέτη της αντίδρασης σύνθεσης του ΕΤΒΕ είναι απαραίτητο να αναζητηθεί, πρωτίστως, μια έγκυρη έκφραση για την θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας αντίδρασης, K . Στην παρούσα διπλωματική μελετώνται τρεις διαφορετικές εκφράσεις για τη σταθερά ισορροπίας K της αντίδρασης. Η πρώτη έκφραση προκύπτει από την θεωρητική εξίσωση Van't Hoff, η δεύτερη έκφραση προκύπτει από γραμμική προσαρμογή σε τιμές της σταθεράς K για διαφορετικές θερμοκρασίες, οι οποίες δίνονται από την βιβλιογραφία, ενώ η τελευταία έκφραση έχει ληφθεί αυτούσια από τη βιβλιογραφία.

$$\ln(K) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + D T \quad (3.11)$$

3.2.1 Θερμοδυναμική σταθερά μέσω της Van't Hoff

Ο υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας K της αντίδρασης σχηματισμού του ΕΤΒΕ, από την αιθανόλη και το ισοβουτένιο, υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Van't Hoff^[2], η οποία παρουσιάζεται στις εξισώσεις 3.12 και 3.13.

$$\ln(K) = \ln(K_0) - \frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3.12)$$

$$\ln(K_0) = - \frac{\sum_i \Delta G_{f(i)}^0}{R T_0} \quad (3.13)$$

Οι πρότυπες ελεύθερες ενέργειες Gibbs των συστατικών στην υγρή φάση υπολογίζονται από τις πρότυπες ενέργειες Gibbs στην αέρια φάση σύμφωνα με την εξίσωση 3.14.

$$\Delta G_{f(i)}^0 = \Delta G_{f(v)}^0 + R T \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) + V (1 - P_s) \quad (3.14)$$

Με την παραδοχή του όρου $V (1 - P_s)$ ως μηδενικού, η σχέση 3.14 μετατρέπεται στην σχέση 3.15.

$$\Delta G_{f(i)}^0 = \Delta G_{f(v)}^0 + R T \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \quad (3.15)$$

Οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των συστατικών στην υγρή φάση υπολογίζονται από τις ενθαλπίες σχηματισμού στην αέρια φάση σύμφωνα με την εξίσωση 3.13.

$$\Delta H_{f(i)}^0 = \Delta H_{f(v)}^0 - \Delta H_{vap}^0 \quad (3.16)$$

Ο όρος της ενθαλπίας, αναφερόμενος στην υγρή φάση, δίνεται από τις σχέσεις 3.17 και 3.18.

$$\Delta H_{(l)}^0(T) = \Delta H_{0(l)} + \sum_i v_i a_i T + \frac{\sum_i v_i b_i}{2} T^2 + \frac{\sum_i c_i b_i}{3} T^3 + \frac{\sum_i v_i d_i}{4} T^4 \quad (3.17)$$

$$\Delta H_{0(L)} = \sum_i v_i \Delta H_{fi(L)}^{\circ}(T_0) - \sum_i v_i a_i T_0 - \frac{\sum_i v_i b_i}{2} T_0^2 - \frac{\sum_i c_i b_i}{3} T_0^3 - \frac{\sum_i v_i d_i}{4} T_0^4 \quad (3.18)$$

όπου οι σταθερές a_i , b_i , c_i και d_i αποτελούν τις σταθερές στην έκφραση της θερμοδυναμικής συνάρτησης της ειδικής θερμότητας c_p των συστατικών, όπως φαίνεται στην σχέση 3.19.

$$c_p = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (3.19)$$

Τιμές για τις πρότυπες ελεύθερες ενέργειες Gibbs και τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των συστατικών, στην αέρια φάση, υπάρχουν διαθέσιμες στη βιβλιογραφία^{[3],[4]}. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι χρησιμοποιούμενες τιμές της αέριας φάσης, καθώς και οι υπολογιζόμενες τιμές της υγρής φάσης.

Πίνακας 3.1 Ενέργειες ΔG_f° ΔH_f° αντιδρώντων στην αέρια και υγρή φάση.

Συστατικό	$\Delta G_f^{\circ}(v)$	$\Delta H_f^{\circ}(v)$	$\Delta G_f^{\circ}(l)$	$\Delta H_f^{\circ}(l)$	
Αιθανόλη	-167,8	-234,9	-174,2	-277,5	(kJ/mol)
Ισοβουτένιο	58,1	-16,9	60,8	-37,2	(kJ/mol)
ΕΤΒΕ	-143,0	-337,4	-147,4	-370,3	(kJ/mol)

Οι τιμές των σταθερών a_i , b_i , c_i και d_i της σχέσης 3.19 προκύπτουν από γραμμική προσαρμογή σε δεδομένα της βιβλιογραφίας^[3]. Η προσαρμογή πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος ($T = 10^{\circ}\text{C}$ έως 140°C) από το εύρος λειτουργίας της μελετώμενης διεργασίας. Οι τιμές των σταθερών που προκύπτουν από την προσαρμογή, καθώς και ο συντελεστής R^2 της γραμμικής προσαρμογής, παρατίθενται στον πίνακα 1.2 του παρατήματος I.

Με βάση τα παραπάνω, η τελική έκφραση που προκύπτει για την θεωρητική θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας K της αντίδρασης, δίνεται στην σχέση 3.20.

$$\ln(K_{Van't Hoff}) = -7.979 + 3850 \frac{1}{T} \quad (3.20)$$

3.2.2 Θερμοδυναμική σταθερά με προσαρμοσμένες παραμέτρους

Η δεύτερη έκφραση για τη θερμοδυναμική σταθερά K , προκύπτει από γραμμική προσαρμογή ($R^2 = 1$) σε συγκεκριμένες τιμές της σταθεράς K , για το θερμοκρασιακό εύρος $40 - 80^{\circ}\text{C}$, οι οποίες δίνονται από την βιβλιογραφία^[5]. Αυτή η έκφραση παρουσιάζεται στην σχέση 3.21.

$$\ln(K_{Regr}) = -7.879 + 3709 \frac{1}{T} \quad (3.21)$$

3.2.3 Θερμοδυναμική σταθερά βιβλιογραφίας

Η έκφραση για τη σταθερά ισορροπίας K της αντίδρασης, που χρησιμοποιείται από τους περισσότερους συγγραφείς^{[1],[6]}, για την εξαγωγή των κινητικών εξισώσεων, δίνεται από την σχέση 3.22.

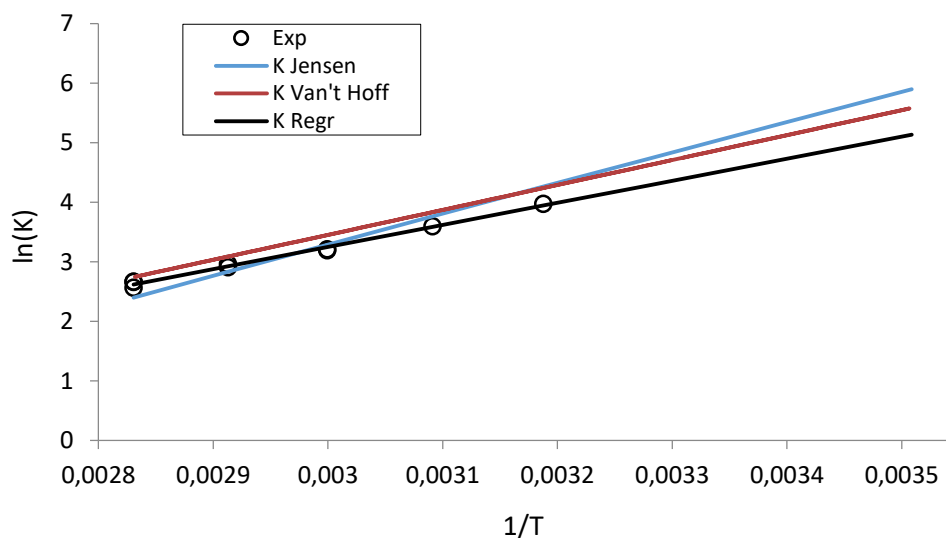
$$\ln(K_{Jensen}) = 10.387 + \frac{4060.59}{T} - 2.89055 \ln(T) - 0.0191544 T + 5.28586 \cdot 10^{-5} T^2 - 5.32977 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (3.22)$$

Η εξίσωση 3.22 μετατρέπεται στην μορφή που υποδεικνύει η εξίσωση 3.11, με γραμμική προσαρμογή ($R^2 = 1$), για το θερμοκρασιακό εύρος $T = 10 - 180^\circ\text{C}$.

$$\ln(K_{Jensen\ Regress}) = -12.2 + 5162 \frac{1}{T} \quad (3.23)$$

Οι εξισώσεις 3.22 και 3.23 συμπίπτουν απόλυτα μεταξύ τους, όπως αναπαρίστανται στο διάγραμμα VII.1 του παραρτήματος VII. Στη συνέχεια της μελέτης, η σταθερά ισορροπίας που περιγράφεται από την σχέση 3.23 θα αναφέρεται απλά ως K_{Jensen} .

Η θεωρητική θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας $K_{Van't\ Hoff}$, η σταθερά K_{Regr} με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους και η σταθερά ισορροπίας K_{Jensen} από τη βιβλιογραφία^{[1],[6]} παρίστανται σε κοινό διάγραμμα (3.1) σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.



Διάγραμμα 3.1 Σταθερά ισορροπίας K σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Από το διάγραμμα 3.1 είναι εμφανές πως στις υψηλές θερμοκρασίες οι τρεις σταθερές ισορροπίας παρουσιάζουν κοντινές τιμές, ενώ στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αποκλίνουν. Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 75°C οι σταθερές $K_{Van't\ Hoff}$ και K_{Regr} παρουσιάζουν κοντινές τιμές, στο θερμοκρασιακό εύρος 55°C έως 75°C οι σταθερές K_{Jensen} και K_{Regr} βρίσκονται σε μεγάλη συμφωνία, ενώ σε θερμοκρασίες μικρότερες των 55°C η σταθερά ισορροπίας K_{Regr} αποκλίνει σημαντικά από τις υπόλοιπες δύο.

Κατά την διεξαγωγή της προσομοίωσης εξετάζονται και οι τρεις σταθερές ισορροπίας $K_{Van't\ Hoff}$, K_{Regr} , K_{Jensen} . Με βάση τα αποτελέσματα διακρίνεται ως πιο κατάλληλη η σταθερά $K_{Van't\ Hoff}$, όπως θα δειχθεί στο υποκεφάλαιο 3.4.

3.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση κινητικών αντιδράσεων σύνθεσης ETBE

3.3.1 Κινητική Francoisse and Thyron [7]

Η κινητική της αντίδρασης, που προτείνεται από τους Francoisse and Thyron [7], βασίζεται στον μηχανισμό LHHW και στηρίχθηκε στη μελέτη της αναλογίας αιθανόλης/ισοβουτενίου. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, όταν η αιθανόλη βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, καταλαμβάνει τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις του καταλύτη και εμποδίζει τη χημική αντίδραση, ενώ όταν διατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ο μηχανισμός ακολουθεί τη θεωρία Langmuir. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης όξινης ρητίνης ιοντοεναλλαγής αποτελείται από σουλφονικές ομάδες (SO₃H), οι οποίες είναι ισχυρά συνδεδεμένες μεταξύ τους. Παρουσία, όμως, πολικών ενώσεων, όπως είναι η αιθανόλη, οι σουλφονικές ομάδες διασπώνται και σχηματίζονται νέοι δεσμοί υδρογόνου με την αιθανόλη, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της διάχυσης του ισοβουτενίου στον καταλύτη. Αντίθετα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, υπάρχουν διαθέσιμες μη-διασπασμένες σουλφονικές ομάδες που μπορούν να αντιδράσουν με το ισοβουτένιο, με αποτέλεσμα ο ρυθμός της αντίδρασης να καθίσταται σημαντικά μεγαλύτερος. Η έκφραση του ρυθμού δίνεται από την σχέση (3.24) και αποτελεί συνδυασμένη έκφραση ρυθμού που προκύπτει από δύο διαφορετικές εκφράσεις ρυθμών, διεξαγόμενες σε υψηλές και χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, αντίστοιχα.

$$r = k \left(C_I - a \frac{C_E}{C_{Et}} + \beta \frac{(C_I C_{Et} - \alpha C_E)}{(C_I + F C_{Et}^2 + C_E)} \right) \quad (3.24)$$

Οι σταθερές της κινητικής έκφρασης φαίνονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 Σταθερές κινητικής Francoisse and Thyron [7].

Σταθερά k_{rate}	$k_3 = 4.7 \cdot 10^{-4}$	$\left[\frac{dm^3}{(s \cdot g)} \right]$
Σταθερά β	$\beta = 20$	
Σταθερά α	$\alpha = \frac{1}{k}$	
Σταθερά F	$F = 85$	$\left[\frac{dm^3}{(s \cdot g)} \right]$
Ενθαλπία αντίδρασης ΔH_R	$\Delta H_a = -40$	$\left[\frac{kJ}{mol} \right]$
Ενέργεια Ενεργοποίησης E_a	$E_a = 81.2 \pm 6.7$	$\left[\frac{kJ}{mol} \right]$

3.3.2 Κινητική Sundmacher et al.^[8]

Οι Sundmacher et al.^[8] βασίστηκαν στις πειραματικές μετρήσεις των Francoise and Thyrgion^[7] και εξήγαγαν μια διαφορετική έκφραση για τον ρυθμό της αντίδρασης. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η αντίδραση ακολουθεί τον μηχανισμό LHHW και η κινητική έκφραση που περιγράφει καλύτερα τον ρυθμό της αντίδρασης, δίνεται από την σχέση 3.25.

$$r = k \left(\frac{a_I}{a_{Et}} - \frac{a_E}{K_{Et} a_{Et}^2} \right) \quad (3.25)$$

Οι σταθερές της έκφρασης του ρυθμού φαίνονται στον πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3 Σταθερές κινητικής Sundmacher et al.^[8].

Σταθερά k_{rate}	$k = k_+ \frac{K_{S,I}}{K_{S,Et}} \left[\frac{mmol}{(s \text{ eq})} \right]$
Σταθερά $K_{Adsorption}$	$K_{Et} = \frac{k_+ K_{S,I} K_{S,Et}}{k_- K_{S,Et}}$

3.3.3 Κινητική Zhang et al.^[9]

Το κινητικό μοντέλο που προτείνεται από τους Zhang et al.^[9], βασίζεται, επίσης, στον μηχανισμό LHHW. Η προτεινόμενη εξίσωση του ρυθμού περιγράφεται από την σχέση 3.26 και οι σταθερές της εξίσωσης είναι βασισμένες σε δεδομένα βιομηχανικής κλίμακας. Η συγκεκριμένη εξίσωση έχει χρησιμοποιηθεί από διαφορετικούς συγγραφείς^{[10],[11]} για την περιγραφή της αντίδρασης, σε ολοκληρωμένες προσομοιώσεις της διεργασίας παραγωγής του ETBE.

$$r = \frac{k_{rate} a_{Et}^2 \left(a_I - \frac{a_E}{K_E a_{Et}} \right)}{(1 + K_{Et} a_{Et})^3} \quad (3.26)$$

Οι σταθερές της έκφρασης του ρυθμού φαίνονται στον πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4 Σταθερές κινητικής Zhang et al.^[9].

Σταθερά k_{rate}	$k_{rate} = 7.418 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{60.4}{RT}\right) \left[\frac{mol}{(h \text{ g})} \right]$
Σταθερά $K_{Equilibrium}$	$\ln(K_E) = 10.378 + \frac{4060.59}{T} - 2.89055 \ln T - 0.019154 - 5.28586 \cdot 10^{-5} T^2 + 5.32977 \cdot 10^{-8} T^3$
Σταθερά $K_{Adsorption}$	$\ln K_{Et} = -1.0707 + \frac{60.4}{RT}$

3.3.4 Κινητική Fité et al. [1]

Η έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης σύνθεσης του ETBE, που μελετήθηκε από τους Fité et al. [1], βασίζεται στον μηχανισμό ER. Οι συγγραφείς της δημοσίευσης, μελέτησαν και τους δύο μηχανισμούς LHHW και ER για την περιγραφή του ρυθμού της αντίδρασης, εξετάζοντας διαφορετικές τιμές για τον εκθέτη n του παρονομαστή της εξίσωσης του ρυθμού, που αποτελεί τον όρο της προσρόφησης των συστατικών. Η εξίσωση του ρυθμού που προτείνουν δίνεται από την σχέση 3.27.

$$r = k_{rate} \frac{(a_I a_{Et} - \frac{a_E}{K_E})}{(a_{Et})^3} \quad (3.27)$$

Οι σταθερές της έκφρασης του ρυθμού φαίνονται στον πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5 Σταθερές κινητικής Fité et al. [1].

Σταθερά k_{rate}	$k_{rate} = 4.7 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{E_a}{RT})$ $\left[\frac{mol}{(hg)}\right]$
Σταθερά $K_{Equilibrium}$	$\ln(K_E) = 1140 + \frac{14580}{T} - 232.9 \ln T - 1.087 - 1.114 \cdot 10^{-3} T^2 + 5.538 \cdot 10^{-7} T^3$
Ενέργεια Ενεργοποίησης E_a	$E_a = 86.1$ $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$

3.3.5 Κινητική Schwarzer et al. [12]

Το προτεινόμενο κινητικό μοντέλο των Schwarzer et al. [12] ακολουθεί τον μηχανισμό LHHW και έχει βασιστεί σε μελέτες των προαναφερθέντων δημοσιεύσεων των Francoisse and Thygion και Fité et al.. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η προσρόφηση της αιθανόλης στην επιφάνεια του καταλύτη, είναι ιδιαίτερα ισχυρή και κατά συνέπεια η τιμή της σταθεράς προσρόφησης $K_{Adsorption}$ είναι πολύ μεγάλη. Η προτεινόμενη έκφραση του ρυθμού, αποτελεί μια γενικευμένη εξίσωση, η οποία περιγράφει σε ικανοποιητικό βαθμό τα πειραματικά δεδομένα της συγκεκριμένης δημοσίευσης, αλλά και των προηγούμενων, στις οποίες βασίστηκε. Η παρατιθέμενη εξίσωση του ρυθμού, αν και βασίζεται στον μηχανισμό LHHW, απλοποιείται ώστε να μπορεί να περιγραφεί από τον μηχανισμό Powerlaw. Η εξίσωση του ρυθμού δίνεται από την σχέση (3.28).

$$r = k_{rate} \frac{a_I}{a_{Et}} \quad (3.28)$$

Οι σταθερές της έκφρασης του ρυθμού φαίνονται στον πίνακα 3.6.

Πίνακας 3.6 Σταθερές κινητικής Schwarzer et al. [12].

Σταθερά k_{rate}	$k_{rate} = 3.6 \cdot 10^{14} \exp(-\frac{E_a}{RT})$ $\left[\frac{mmol}{(s eq)}\right]$
Ενέργεια Ενεργοποίησης E_a	$E_a = 86.1$ $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$

3.3.6 Επιλογή κινητικής έκφρασης

Οι κινητικές εκφράσεις που παρουσιάστηκαν συνοψίζονται στον πίνακα 3.7.

Πίνακας 3.7 Συνολικός πίνακας κινητικών αντιδράσεων σύνθεσης ETBE.

Συγγραφείς	Μηχανισμός	Κινητική έκφραση ρυθμού
<i>Francoisse and Thyron</i> ^[7]	LHHW	$r = k \left(C_I - a \frac{C_E}{C_{Et}} + \beta \frac{(C_I C_{Et} - a C_E)}{(C_I + F C_{Et}^2 + C_E)} \right)$
<i>Sundmacher et al.</i> ^[8]	LHHW	$r = k \left(\frac{a_I}{a_{Et}} - \frac{a_E}{K_{Et} a_{Et}^2} \right)$
<i>Zhang et al.</i> ^[9]	LHHW	$r = \frac{k_{rate} a_{Et}^2 \left(a_I - \frac{a_E}{K_E a_{Et}} \right)}{(1 + K_{Et} a_{Et})^3}$
<i>Fité et al.</i> ^[1]	ER	$r = k_{rate} \frac{\left(a_I a_{Et} - \frac{a_E}{K_E} \right)}{(a_{Et})^3}$
<i>Schwarzer et al.</i> ^[12]	Powerlaw	$r = k_{rate} \frac{a_I}{a_{Et}}$

Οι παρατιθέμενες κινητικές εκφράσεις αποτελούν αποτελέσματα μελετών που δημοσιεύτηκαν σε κοντινές χρονολογικές περιόδους (1994 – 2000) και έχουν εξαχθεί βασιζόμενες σε εργαστηριακές μετρήσεις πειραματικών δεδομένων. Από τις παραπάνω κινητικές εκφράσεις, η προτεινόμενη έκφραση των Zhang et.al.^[9] έχει χρησιμοποιηθεί σε μεταγενέστερες δημοσιεύσεις^{[10],[11]} για την περιγραφή της αντίδρασης, σε προσομοιώσεις μονάδων βιομηχανικής κλίμακας. Τα αποτελέσματα έχουν δείξει πως η συγκεκριμένη έκφραση του ρυθμού είναι ικανή να περιγράψει με ικανοποιητική ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα σε πραγματικές μονάδες διυλιστηρίου. Επομένως, η κινητική που επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί, στην παρούσα διπλωματική εργασία, στηρίζεται στην έκφραση του ρυθμού που προτείνουν οι Zhang et.al.^[7]. Η συγκεκριμένη έκφραση του ρυθμού δεν χρησιμοποιείται αυτούσια, με τις σταθερές που δίνονται στον πίνακα 3.4, αλλά πραγματοποιείται μελέτη για την έκφραση της θερμοδυναμικής σταθεράς K της αντίδρασης, όπως θα παρουσιαστεί στο υποκεφάλαιο 3.5.

3.4 Κινητικές πλευρικών αντιδράσεων

3.4.1 Κινητική αντίδρασης σύνθεσης DIB

Η αντίδραση σύνθεσης του παραπροϊόντος DIB σύμφωνα με τους Sundmacher et al.^[8] ακολουθεί τον μηχανισμό LHHW, όπου το στάδιο προσδιορισμού ρυθμού είναι η αντίδραση μεταξύ δύο μορίων ισοβουτενίων, ενός προσροφημένου και ενός μη προσροφημένου μορίου. Η εξίσωση του ρυθμού δίνεται από την σχέση 3.29.

$$r = k_{rate} \frac{a_I^2}{(a_I + K_{Et}a_{Et})^3} \quad (3.29)$$

Οι σταθερές της έκφρασης του ρυθμού φαίνονται στον πίνακα 3.8.

Πίνακας 3.8 Σταθερές κινητικής αντίδρασης σύνθεσης DIB^[8].

Σταθερά k_{rate}	$k_{rate} = 1.04 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{75}{RT}\right) \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg s}}\right]$
Ενέργεια Ενεργοποίησης E_α	$E_\alpha = 75 \pm 2 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$
Σταθερά $K_{Adsorption}$	$\ln K_{Et} = 6.21$

3.4.2 Κινητική αντίδρασης σύνθεσης TBA

Η αντίδραση σύνθεσης του παραπροϊόντος TBA σύμφωνα με τους Sundmacher et al.^[8] ακολουθεί, επίσης, τον μηχανισμό LHHW. Η εξίσωση του ρυθμού χρησιμοποιεί τις συγκεντρώσεις και όχι τις ενεργότητες των συστατικών και δίνεται από την σχέση 3.30.

$$r = k_{rate} \frac{(C_I C_w - \frac{C_T}{K_T})}{(1 + K_a C_T)} \quad (3.30)$$

Όπου με w χαρακτηρίζεται το νερό και με T το συστατικό TBA.

Οι σταθερές της έκφρασης του ρυθμού φαίνονται στον πίνακα 3.9.

Πίνακας 3.9 Σταθερές κινητικής αντίδρασης σύνθεσης TBA^[8].

Σταθερά k_{rate}	$k_{rate} = 6.8 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{75}{RT}\right) \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg s}}\right]$
Σταθερά $K_{Equilibrium}$	$\ln K_{Et} = -6,78 + \frac{3160}{T}$
Σταθερά $K_{Adsorption}$	$\ln K_{Et} = 26.6 - \frac{8540}{T}$
Ενέργεια Ενεργοποίησης E_α	$E_\alpha = 73.53 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$

3.4.3 Κινητική αντίδραση σύνθεσης DEE

Για την αντίδραση σύνθεσης του παραπροϊόντος DEE δεν υπάρχει διαθέσιμη κινητική στην βιβλιογραφία. Για την περιγραφή της αντίδρασης χρησιμοποιείται η απλοποιημένη έκφραση ρυθμού που υποδεικνύει ο μηχανισμός Powerlaw. Η εξίσωση του ρυθμού δίνεται από την σχέση 3.31.

$$r = k_{rate} a_{Et}^2 \quad (3.31)$$

Για την σταθερά του k_{rate} του ρυθμού δεν υπάρχει τιμή στην βιβλιογραφία και υπολογίζεται από προσαρμογή πειραματικών δεδομένων, όπως παρουσιάζεται διεξοδικά σε επόμενο κεφάλαιο. Αντίθετα, για την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης E_a , που επίσης δεν υπάρχει διαθέσιμη τιμή, χρησιμοποιείται η προσεγγιστική τιμή $E_a = 75 \text{ kJ/mol}$, η οποία προκύπτει χρησιμοποιώντας ως βάση τις ενέργειες ενεργοποίησης των υπόλοιπων αντιδράσεων και θεωρώντας πως ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες.

3.5 Επιλογή θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο πραγματοποιείται μελέτη για την επιλογή της καταλληλότερης από τις σταθερές ισορροπίας $K_{\text{Van't Hoff}}$, K_{Jensen} και K_{Regr} , που παρουσιάστηκαν στο υποκεφάλαιο 3.2, και η οποία θα χρησιμοποιηθεί στην κινητική εξίσωση των Zhang et al.^[7]. Για τον σκοπό αυτό προσομοιώνεται στο πρόγραμμα Aspen Plus η κύρια αντίδραση σύνθεσης του ETBE σε έναν ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα και εξάγονται αποτελέσματα τόσο με βάση εργαστηριακά δεδομένα από τη βιβλιογραφία^[7], όσο και με τα βιομηχανικά δεδομένα του διυλιστηρίου της Motor Oil^[13]. Σημειώνεται πως τα αποτελέσματα των βιομηχανικών δεδομένων που παρουσιάζονται σε αυτό το σημείο της διπλωματικής εργασίας, αφορούν αποκλειστικά στο κομμάτι της μελέτης της χημικής αντίδρασης σύνθεσης του ETBE και της αξιολόγησης των σταθερών, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη ο αδιαβατικός αντιδραστήρας και οι πλευρικές αντιδράσεις. Η διεξαγωγή και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της ολοκληρωμένης διεργασίας πραγματοποιείται στο κεφάλαιο 5.

3.5.1 Αξιολόγηση σταθερών ισορροπίας K

Η αξιολόγηση της πιο κατάλληλης σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε με βάση τα πειραματικά δεδομένα των Francoisse and Thyriion^[7]. Οι Francoisse and Thyriion^[7] διεξήγαγαν πειράματα για την αντίδραση παραγωγής ETBE με αντιδρώντα συστατικά την αιθανόλη και το ισοβουτένιο σε έναν ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα, οι συνθήκες και τα χαρακτηριστικά των οποίων φαίνονται στον πίνακα 3.10. Για τον σκοπό αυτό εισήχθη το πρόγραμμα Aspen Plus ένα ρεύμα τροφοδοσίας και ένας ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας με τα χαρακτηριστικά του πίνακα 3.10 και διεξήχθησαν αποτελέσματα για την μετατροπή της αντίδρασης, τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα 3.11.

Πίνακας 3.10 Σύσταση και συνθήκες τροφοδοσίας στην προσομοίωση των εργαστηριακών δεδομένων^[7].

Τροφοδοσία	
Συγκέντρωση αιθανόλης [mol/L]	1.8
Συγκέντρωση Ισοβουτενίου [mol/L]	1.8
Αντιδραστήρας	
Ισοθερμοκρασιακός	
Όγκος [cm ³]	600
Θερμοκρασία [°C]	70
Πίεση [MPa]	2

Πίνακας 3.11 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές σταθερές ισορροπίας στην προσομοίωση των εργαστηριακών δεδομένων^[7]. Μετατροπή = $(m_{IB \text{ Έξοδος}} - m_{IB \text{ Είσοδος}})/m_{IB \text{ Είσοδος}}$

Μετατροπή	
O.Francoisse & F.C.Thyriion ^[7]	83,3 %
K _{Jensen}	81,2 %
K _{Van't Hoff}	83,0 %
K _{Regr}	82,0 %

Από τον πίνακα 3.11 είναι εμφανές πως τα αποτελέσματα και από τις τρεις θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα των Francoisse and Thyriion^[7], με μεγαλύτερη συμφωνία να παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της θεωρητικής σταθεράς ισορροπίας K_{Van't Hoff}.

3.5.2 Εφαρμογή σταθερών ισορροπίας σε βιομηχανικά δεδομένα

Η προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα της διεργασίας παραγωγής ETBE, του διυλιστηρίου της Motor Oil, πραγματοποιείται με βάση τα δεδομένα που αναφέρονται στο Process Flow Sheet And Mass Balance της μονάδας^[13]. Αρχικά, εισάγονται στο πρόγραμμα Aspen Plus τα δεδομένα της τροφοδοσίας και τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα από το Process Flow Sheet And Mass Balance της μονάδας^[13] (αναλυτική περιγραφή παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 4) και η κινητική έκφραση των Zhang et al.^[9]. Έπειτα, εξετάζονται οι τρεις εκφράσεις της σταθεράς ισορροπίας K_{Van't Hoff}, K_{Jensen} και K_{Regr}, όπου και λαμβάνονται τα αποτελέσματα που φαίνονται στον πίνακα 3.12.

Πίνακας 3.12 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές σταθερές ισορροπίας στην προσομοίωση βιομηχανικών δεδομένων, χωρίς παράπλευρες αντιδράσεις.

Μετατροπή	
Motor Oil ^[13]	86,3 %
K _{Jensen}	84,8 %
K _{Van't Hoff}	86,2 %
K _{Regr}	84,5 %

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στην προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα δεν έχουν ληφθεί υπόψη οι παράπλευρες αντιδράσεις. Η απευθείας σύγκριση των μετατροπών που επιτυγχάνονται στην προσομοίωση, σε σχέση με αυτήν που αναφέρεται στο διυλιστήριο και αφορά ένα σύνολο πραγματοποιούμενων αντιδράσεων, δεν είναι άμεσα εφαρμόσιμη. Ωστόσο, με την παρουσία των πλευρικών αντιδράσεων, οι οποίες δρουν ανταγωνιστικά με την κύρια αντίδραση, αναμένονται μικρότερες μετατροπές, και για τις τρεις εκφράσεις της σταθεράς K, επομένως η σταθερά ισορροπίας K_{Van't Hoff} που

παρουσιάζει την μεγαλύτερη μετατροπή, σύμφωνα με τον πίνακα 3.10, βρίσκεται πιο κοντά στην επιθυμητή τιμή.

Με βάση τα παραπάνω, από τις μελετώμενες εκφράσεις της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης, η σταθερά που ανταποκρίνεται καλύτερα στα βιομηχανικά, αλλά και σε εργαστηριακά δεδομένα της βιβλιογραφίας, αποτελεί η σταθερά $K_{\text{Van't Hoff}}$. Συνεπώς, στην διεξαγωγή του τμήματος της ολοκληρωμένης διεργασίας επιλέγεται η χρησιμοποίηση της σταθεράς $K_{\text{Van't Hoff}}$.

Επιπλέον, διεξάγεται ανάλυση της επίδρασης της θερμοκρασίας και του λόγου τροφοδοσίας αιθανόλης/ισοβουτενίων στην μετατροπή της αντίδρασης, για τις διαφορετικές σταθερές ισορροπίας $K_{\text{Van't Hoff}}$, K_{Jensen} και K_{Regr} . Η ανάλυση, αυτή, παρατίθεται στο παράρτημα VIII.

3.6 Βιβλιογραφία

- [1] C. Fité, M. Iborra, J. Tejero, J. Izquierdo, F. Cunill “, *Kinetics of the Liquid-Phase Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether (ETBE)*”, Chemical Engineering Department, Barcelona, Spain
- [2] Dimitrios P.TASSIOS, "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ"
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2001
- [3] DIPPR (*Design Institute for Physical Property Data*)
- [4] TRC *Thermodynamic Tables*, 1986
- [5] J. Izquierdo, F. Cunill, M. Vila, M. Jhorra, J. Tejero, "Equilibrium Constants for Methyl tert-Butyl Ether and Ethyl tert-Butyl Ether Liquid-Phase Syntheses Using C₄ Olefinic Cut", Chemical Engineering Department, University of Barcelona , Spain
- [6] K. Jensen, R. Datta, "Ethers from Ethanol. 1. Equilibrium Thermodynamic Analysis of the Liquid-Phase Ethyl tert-Butyl Ether Reaction", The University of Iowa, 52242
- [7] O. FRANCOISSE and F. C. THYRION, "Kinetics and Mechanism of Ethyl tert-Butyl Ether Liquid-phase Synthesis “, Institute of Chemical Engineering, Louvain University
- [8] Kai Sundmacher, R. Zhang, U. Hoffmann", *Mass Transfer Effects on Kinetics of Nonideal Liquid Phase Ethyl tert-Butyl Ether Formation*", Chem. Eng. Technol. 18 (1995) 269-277
- [9] T. Zhang, K. Jensen, P. Kitchaiya, C. Phillips, R. Datta, "Liquid-Phase Synthesis of Ethanol-Derived Mixed Tertiary Alkyl Ethyl Ethers in an Isothermal Integral Packed-Bed Reactor", Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 4586-4594
- [10] M. Sneesby, M. Tade, R. Datta, T. Smith, "ETBE Synthesis via Reactive Distillation. 1. Steady-State Simulation and Design Aspects", Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36
- [11] L. Domingues, C. Pinheiro, N. Oliveira, J. Fernandes, A. Vilelas, "Model Development and Validation of Ethyl tert-Butyl Ether Production Reactors Using Industrial Plant Data", *Industrial & Engineering Chemistry Research*
- [12] S. Schwarzer, C. Horst, U. Kunz, U. Hoffmann, "Revision of Microkinetic Approaches to the Liquid-Phase Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether (ETBE)", Chem. Eng. Technol. 23
- [13] *Process Flow Sheet And Mass Balance*, Snamprogetti™ Centre of Excellence, Saipem S.p.A., PROTEC/CHIM, February, 2011

4 Προσομοίωση διεργασίας

Το υπολογιστικό πακέτο Aspen Plus κατά την έναρξη της προσομοίωσης της διεργασίας απαιτεί, αρχικά, την εισαγωγή των όλων των συστατικών της διεργασίας και του θερμοδυναμικού μοντέλου, καθώς και των δυαδικών παραμέτρων των συστατικών, όπως παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 2. Κατόπιν της εισαγωγής των παραπάνω προσομοιώνονται κάθε ένα από τα τμήματα της διεργασίας.

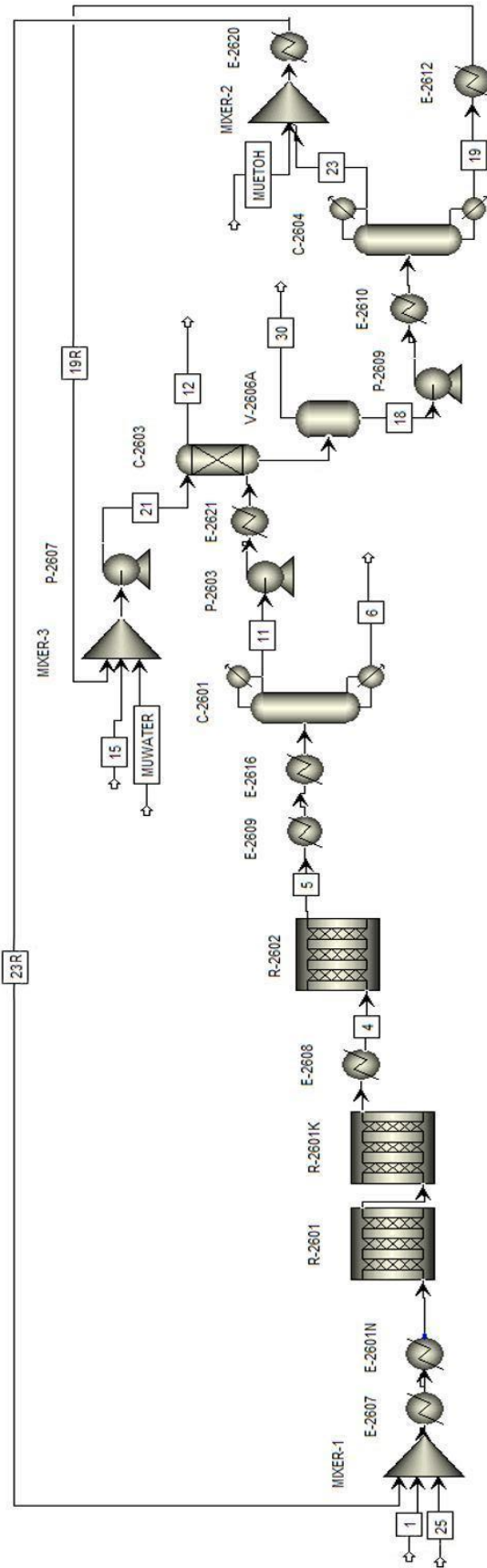
Η προσομοίωση διεξήχθη χρησιμοποιώντας δεδομένα εισόδου από δύο διαφορετικές πηγές δεδομένων. Στην μια περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από το ισοζυγίο μάζας της μονάδας^[1] M-2600 (Process Flow Sheet And Mass Balance), όπως δίνεται από την κατασκευαστική εταιρία, ενώ στην δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν πραγματικά λειτουργικά δεδομένα (Field Data) από την λειτουργία της μονάδας. Από το διυλιστήριο της Motor Oil A.E, λήφθηκαν τρία σετ μετρήσεων λειτουργικών δεδομένων που βρίσκονταν σε μόνιμη κατάσταση για χρονικό διάστημα οκτώ ωρών. Τα δεδομένα, αυτά, αφορούν τις ημερομηνίες 6/4/20, 14/5/20 και 15/5/20 και αναφέρονται ως Field data 1, Field data 2 και Field data 3, αντίστοιχα.

Για την περιγραφή των αντιδραστήρων της διεργασίας πραγματοποιείται προσαρμογή στις σταθερές του ρυθμού των αντιδράσεων, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας ως δεδομένα εισόδου. Επομένως, τα αποτελέσματα του τμήματος της αντίδρασης εξαρτώνται από την αποτελεσματικότητα των κινητικών εξισώσεων. Αντίθετα, για το τμήμα του διαχωρισμού, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αποτελούν πρακτικά τα αποτελέσματα της πρόβλεψης του θερμοδυναμικού μοντέλου.

Για τη διεξαγωγή της προσομοίωσης πραγματοποιούνται ορισμένες παραδοχές αναφορικά με το διάγραμμα ροής. Συγκεκριμένα, η κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα R-2601, που είναι φορτωμένη με καταλύτη, προσομοιώνεται με έναν επιπλέον αδιαβατικό αντιδραστήρα εμβολικής ροής, και το τριγωνικό διάφραγμα απομάκρυνσης των υδρογονανθράκων από το μίγμα αιθανόλης/νερού αντικαθίσταται με ένα δοχείο εκτόνωσης. Επίσης, για την διεξαγωγή των ανακυκλώσεων στον προσομοιωτή είναι απαραίτητη η προσθήκη ενός έξτρα ρεύματος make up σε κάθε ανακύκλωση, το οποίο αναπληρώνει την ποσότητα του ανακυκλωμένου συστατικού που χάνεται σε διάφορα στάδια της διεργασίας.

4.1 Διάγραμμα ροής διεργασίας

Στο διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται το συνολικό διαγράμματα ροής της μονάδας παραγωγής ETBE (M-2600), στο υπολογιστικό περιβάλλον Aspen Plus.



Διάγραμμα 4.1 Συνολικό διάγραμμα ροής μονάδας M-2600 στο περιβάλλον του Aspen Plus.

4.2 Τροφοδοσία

4.2.1 Επεξεργασία τροφοδοσίας

Η τροφοδοσία της διεργασίας αποτελείται από δύο ρεύματα αιθανόλης (Stream-25), (Stream-23R) και ένα ρεύμα μίγματος βουτενίων (Stream-1), όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.1. Το ρεύμα Stream-25 εμπεριέχει φρέσκια καθαρή αιθανόλη, ενώ το ρεύμα Stream-23R εμπεριέχει αιθανόλη που προκύπτει από την έξοδο της διεργασίας, η οποία ανακυκλώνεται. Τα ρεύματα τροφοδοσίας των βουτενίων, της καθαρής αιθανόλης και της αιθανόλης της ανακύκλωσης αναμειγνύονται σε έναν αναμείκτη (MIXER-1).

Στην πραγματική μονάδα του διυλιστηρίου η καθαρή αιθανόλη πριν την είσοδό της στην διεργασία υφίσταται επεξεργασία για την εκδίωξη τυχόν διαλυμένου οξυγόνου. Η απομάκρυνση του οξυγόνου πραγματοποιείται σε πύργο απορρόφησης, με τη βοήθεια διέλευσης αζώτου, και το εξερχόμενο ρεύμα από τον πυθμένα του πύργου αναμειγνύεται με το ρεύμα ανακύκλωσης αιθανόλης. Στη συγκεκριμένη προσομοίωση, όμως, δεν αναπαρίσταται ο πύργος απομάκρυνσης του οξυγόνου, και η αιθανόλη εισάγεται στην προσομοίωση μετά την επεξεργασία της. Όσον αφορά την τροφοδοσία του μίγματος των βουτενίων, αυτή προέρχεται από την μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης FCC του διυλιστηρίου, στην οποία εμπεριέχεται το αντιδρών ισοβουτυλένιο. Το ρεύμα των βουτυλενίων δεν απαιτεί προκατεργασία, εφόσον πληρούνται οι προδιαγραφές για την περιεκτικότητα των μετάλλων και της αμμωνίας (μικρότερες από 1 ppm κατά βάρος).

4.2.2 Δεδομένα τροφοδοσίας

Στους πίνακες 4.1 και 4.2 φαίνονται οι συστάσεις και οι συνθήκες εισόδου των ρευμάτων της αιθανόλης (της καθαρής συν της ανακύκλωσης) και του ισοβουτενίου της τροφοδοσίας, αντίστοιχα.

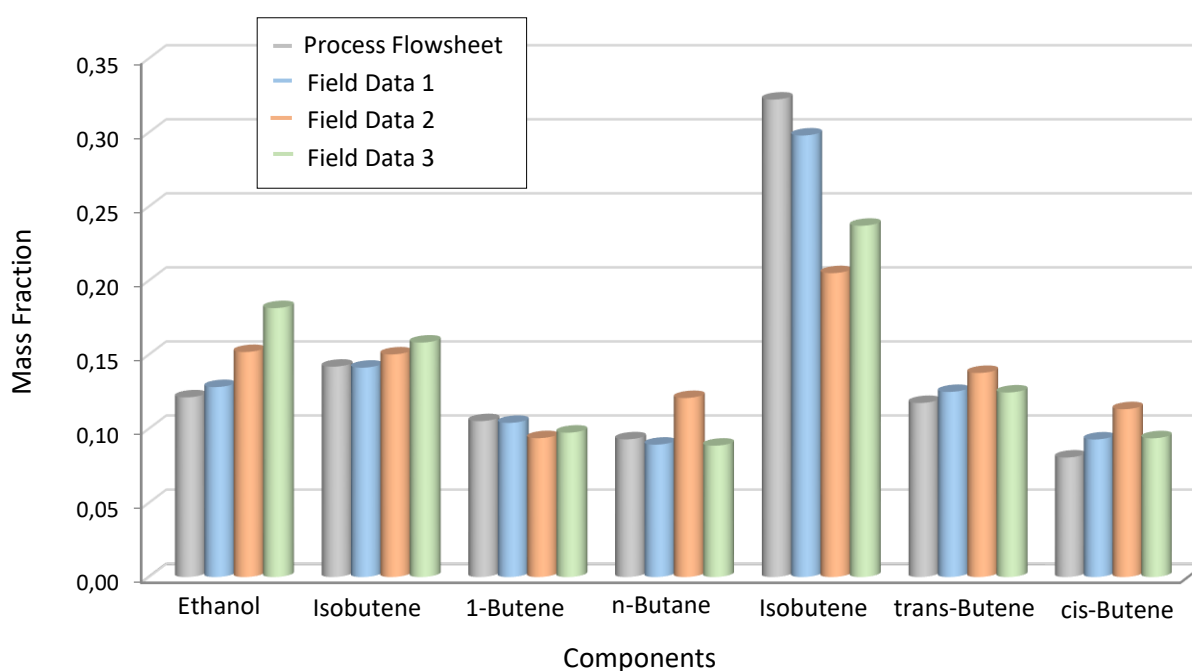
Πίνακας 4.1 Ρεύμα τροφοδοσίας Αιθανόλης.

Stream-25				
	Process F.	Field data 1	Field data 2	Field data 3
Συστατικά	w/w %	w/w %	w/w %	w/w %
Αιθανόλη	97,8	97,8	97,8	97,8
ΕΤΒΕ	2,0	2,0	2,0	2,0
Νερό	0,1	0,1	0,1	0,1
Θερμοκρασία [°C]	25	25	25	25
Πίεση [kg/cm ² (g)]	1,6	1,6	1,6	1,6
Μαζική ροή [kg/hr]	3213	3500	3382	4100

Πίνακας 4.2 Ρεύμα τροφοδοσίας Βουτενίων.

Stream-1				
	Process F.	Field data 1	Field data 2	Field data 3
Συστατικά	w/w %	w/w %	w/w %	w/w %
Ισοβουτένιο	16,2	16,3	17,8	19,5
1-Βουτένιο	12,0	12,0	11,1	12,0
n-Βουτάνιο	10,6	10,3	14,3	10,9
trans-Βουτένιο	13,4	14,4	16,3	15,3
cis-Βουτένιο	9,2	10,7	13,4	11,5
Ισοβουτάνιο	36,8	34,4	24,3	29,2
Προπάνιο	0,1	0	0,0	0,0
Βουταδιένιο	0,1	0,1	0,3	0,3
Ισοπεντάνιο	0,1	1,8	2,5	1,3
Θερμοκρασία [°C]	41	41	41	41
Πίεση [kg/cm ² (g)]	4,0	4,0	4,0	4,0
Μαζική ροή [kg/hr]	25000	22997	19829	21002

Η σύσταση της αιθανόλης και οι συνθήκες των δύο ρευμάτων της τροφοδοσίας δεν δίνονται στα λειτουργικά δεδομένα που λήφθηκαν από το διωλιστήριο, επομένως χρησιμοποιούνται οι ίδιες τιμές που δίνονται στο ισοζύγιο μάζας της μονάδας, καθότι αναμένεται να είναι οι ίδιες. Ο λόγος αναλογίας αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας σύμφωνα με το ισοζύγιο μάζας είναι $n_{EtOH}/n_{IB} = 1,04$, ενώ των Field Data 1, 2 και 3 είναι 1.11, 1.14 και 1.19, αντίστοιχα. Στο διάγραμμα 4.2 απεικονίζεται σύσταση της τροφοδοσίας για τα συστατικά με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα.

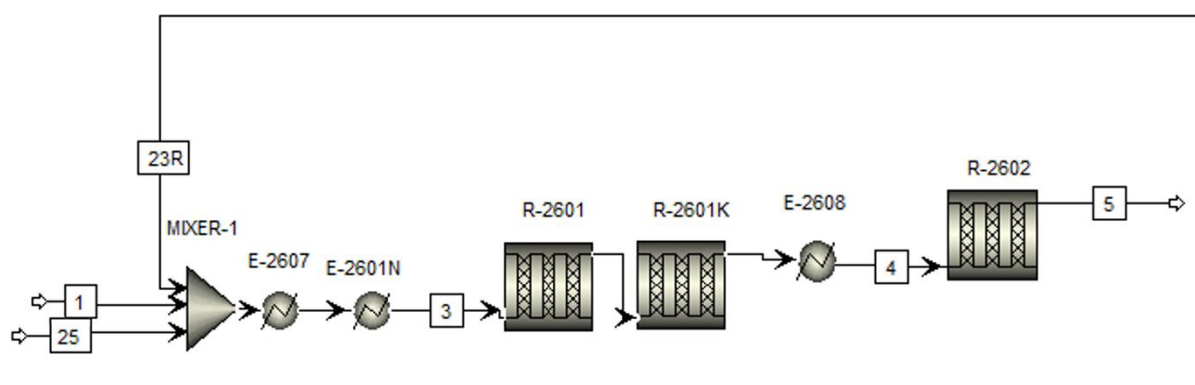


Διάγραμμα 4.2 Σύσταση τροφοδοσίας.

4.1 Τμήμα αντίδρασης

4.1.1 Περιγραφή τμήματος αντίδρασης

Η τροφοδοσία της διεργασίας προθερμαίνεται στους εναλλάκτες θερμότητας E-2607 και E-2601 και εισέρχεται στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα R-2601. Ο ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας R-2601 παρομοιάζεται με έναν κάθετο εναλλάκτη θερμότητας, στους αυλούς του οποίου είναι τοποθετημένος ο καταλύτης, ενώ στο κέλυφος ανακυκλοφορεί νερό για την απομάκρυνση της θερμότητας. Η είσοδος των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται από κάτω προς τα πάνω. Επίσης, στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα είναι τοποθετημένη επιπλέον ποσότητα καταλύτη για την αύξηση της μετατροπής της αντίδρασης, σε μη-ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Καθώς δεν υπάρχει η δυνατότητα εισαγωγής καταλύτη στην κεφαλή του αντιδραστήρα, στον προσομοιωτή Aspen Plus, η κεφαλή προσομοιάζεται με έναν επιπλέον, αδιαβατικό, αντιδραστήρα R-2601K ίσου μεγέθους με αυτήν. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα διέρχεται από τον εναλλάκτη θερμότητας E-2608 όπου ψύχεται προτού εισαχθεί στον δεύτερο αντιδραστήρα R-2602. Ο αδιαβατικός αντιδραστήρας R-2602 αποτελεί ένα δοχείο όπου είναι τοποθετημένη η κλίνη του καταλύτη, στην έξοδο του οποίου υπάρχουν φίλτρα για την παρακράτηση των σωματιδίων του. Στη συνέχεια το ρεύμα εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα (Stream-5) εισέρχεται στο τμήμα του διαχωρισμού. Στο διάγραμμα 4.3 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής του τμήματος της αντίδρασης στο περιβάλλον του Aspen Plus.



Διάγραμμα 4.3 Διάγραμμα ροής τμήματος αντίδρασης.

4.1.2 Λειτουργικά δεδομένα τμήματος αντίδρασης

Στους πίνακες 4.3 έως 4.5 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά και τα λειτουργικά δεδομένα των εναλλακτών θερμότητας και των αντιδραστήρων.

Πίνακας 4.3 Συνθήκες λειτουργίας εναλλακτών θερμότητας του τμήματος αντίδρασης E-2607, E-2601 και E-2608.

		Process F.	Field data 1	Field data 2	Field data 3
E-2607	Θερμοκρασία [°C]	50	41	45	46
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	17,0	18,4	17,7	17,7
E-2601	Θερμοκρασία [°C]	60	64	60	60
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	17,0	18,4	17,7	17,7
E-2608	Θερμοκρασία [°C]	45	50	48	48
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	15,2	16,6	15,9	15,9

Πίνακας 4.4 Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρων R-2601, R-2601K (κεφαλής) και R-2602.

		Process F.	Field data 1	Field data 2	Field data 3
R-2601	Θερμοκρασία [°C]	60	68	58	58
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	15,2	16,6	15,9	15,9
R-2601K	Θερμοκρασία [°C]	60	68	58	58
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	15,2	16,6	15,9	15,9
R-2602	Θερμοκρασία [°C]	45 - 46	50	48	48
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	15,2	16,3	15,4	15,3

Για τις πιέσεις των εναλλακτών θερμότητας E-2607 και E-2601 δεν πραγματοποιούνται μετρήσεις στο διυλιστήριο και επομένως θεωρήθηκαν 1,8 kg/cm² υψηλότερες από την πίεση λειτουργίας του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του ισοζυγίου μάζας.

Πίνακας 4.5 Χαρακτηριστικά αντιδραστήρων.

	R-2601	R-2601K	R-2602
Μήκος αντιδραστήρα [m]	12,619	3,262	8,733
Διάμετρος αντιδραστήρα [m]	1,7	1,7	1,4
Αριθμός σωλήνων	1060	-	-
Μήκος σωλήνων [m]	6,096	-	-
Διάμετρος σωλήνων [m]	0,036	-	14,2
Μάζα καταλύτη [kg]	5400	3800	9200
Πυκνότητα καταλύτη [kg/m ³]	1167	1167	1167
Απώλεια θερμότητας [J/(s m ²)]	-	- 4500	-

Σημειώνεται πως σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις, των δεδομένων εισόδου του ισοζυγίου (Process Flow Sheet And Mass Balance) και των λειτουργικών δεδομένων (Field Data), χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες καταλύτη στους αντιδραστήρες.

Η ροή θερμότητας στην κεφαλή του αντιδραστήρα προσδιορίστηκε ίση με -4500 J/s m^2 , όπως προέκυψε από προσαρμογή στα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας ώστε να επιτυγχάνεται η ίδια θερμοκρασία στο ρεύμα εξόδου της κεφαλής. Η προσαρμοσμένη τιμή, θεωρήθηκε σταθερή και δεδομένη για όλες τις προσομοιώσεις, τόσο στην παραμετρική ανάλυση όσο και στην περίπτωση των πραγματικών λειτουργικών δεδομένων.

Όπως προαναφέρθηκε ο αντιδραστήρας R-2601K αποτελεί παραδοχή της προσομοίωσης και επομένως δεν υπάρχουν διαστάσεις για αυτόν στα δεδομένα του διυλιστηρίου της Motor Oil A.E. Οι διαστάσεις του υπολογίστηκαν όπως φαίνεται στην συνέχεια.

Το μήκος της κεφαλής του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα υπολογίζεται ως εξής:

$$L_{\text{κεφαλής}} = (L_{\text{αντιδραστήρα}} - L_{\text{σωλήνων}}) \frac{1}{2} \rightarrow L_{\text{κεφαλής}} = 3,262 \text{ m}$$

Ο όγκος των σωλήνων του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα υπολογίζεται ως εξής:

$$V_{\text{σωλήνων}} = \pi \frac{d^2}{4} l N \rightarrow V_{\text{σωλήνων}} = 6,57 \text{ m}^3$$

4.1.3 Υπολογισμός ποσότητας καταλύτη

Τα δεδομένα για την ποσότητα του καταλύτη που λήφθηκαν από το διυλιστήριο της Motor Oil A.E., φαίνονται στον πίνακα 4.6 .

Πίνακας 4.6 Δεδομένα καταλύτη.

	R-2601	R-2602
Όγκος καταλυτικής κλίνης [m ³]	11,3	11,2
Πυκνότητα καταλυτικής κλίνης [gr/L]	820	820

Θεωρώντας ένα τυπικό πορώδες για τη κλίνη $\varepsilon_{\text{κλίνης}} = 0,3$, η πυκνότητα του καταλύτη υπολογίζεται ως εξής:

$$\rho_{\text{κατ}} = \frac{\rho_{\text{κλίνης}}}{(1-\varepsilon)} \rightarrow \rho_{\text{κατ}} = 1167 \text{ gr/L}$$

Η συνολική ποσότητα του καταλύτη στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα υπολογίζεται:

$$m_{\text{κατ}} = \rho_{\text{κλίνης}} V_{\text{κλίνης}} \rightarrow m_{\text{κατ}} = 9300 \text{ gr/L}$$

Για τους σωλήνες του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα η ποσότητα του καταλύτη υπολογίζεται:

$$m_{\text{κατ σωλήνων}} = \rho_{\text{κλίνης}} V_{\text{σωλήνων}} \rightarrow m_{\text{κατ σωλήνων}} = 5400 \text{ kg}$$

Για την κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα η ποσότητα του καταλύτη υπολογίζεται:

$$m_{\text{κατ κεφαλής}} = m_{\text{κατ}} - m_{\text{κατ σωλήνων}} \rightarrow m_{\text{κατ κεφαλής}} = 3800 \text{ kg}$$

Η ποσότητα του καταλύτη του αδιαβατικού αντιδραστήρα υπολογίζεται ως εξής:

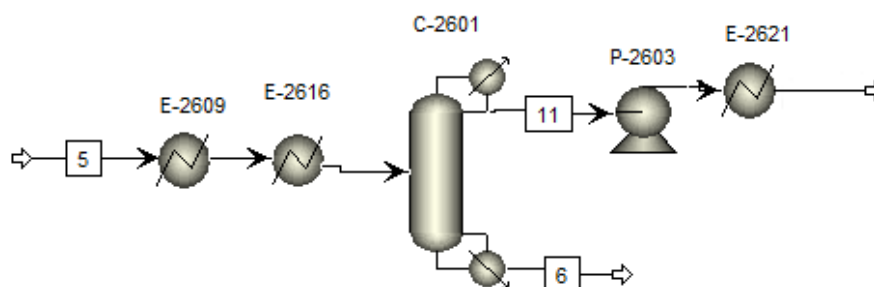
$$m_{\text{κατ}} = \rho_{\text{κλίνης}} V_{\text{κλίνης}} \rightarrow m_{\text{κατ}} = 9200 \text{ kg}$$

4.2 Τμήμα διαχωρισμού

4.2.1 Περιγραφή τμήματος διαχωρισμού

Το ρεύμα εξόδου του τμήματος της αντίδρασης, αφού προθερμανθεί στους εναλλάκτες θερμότητας E-2609 και E-2616, εισέρχεται την αποστακτική στήλη C-2601 για την ανάκτηση του επιθυμητού προϊόντος ETBE, από τα υπόλοιπα συστατικά του μίγματος. Το προϊόν ETBE λαμβάνεται στο ρεύμα πυθμένα της στήλης (Stream-6), ενώ τα υπόλοιπα συστατικά λαμβάνονται στο ρεύμα της κορυφής της στήλης (Stream-11). Το ρεύμα κορυφής, αφού διέλθει από την αντλία P-2603 και από τον εναλλάκτη θερμότητας E-2621, εισέρχεται, στην συνέχεια, στην στήλη εκχύλισης.

Στο διάγραμμα 4.4 παρουσιάζεται το διαγράμματα ροής της αποστακτικής στήλης διαχωρισμού ETBE.



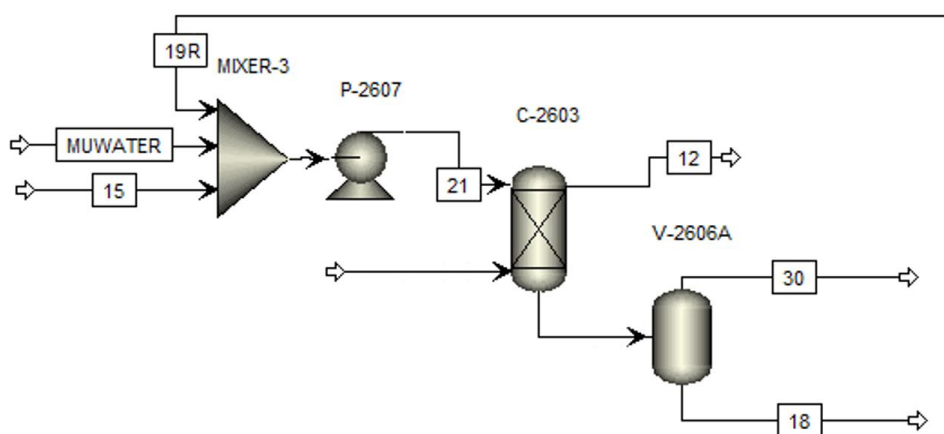
Διάγραμμα 4.4 Διάγραμμα ροής στήλης κλασμάτωσης ETBE.

Στη στήλη εκχύλισης πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης/βουτενίων. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ως διαλύτη νερό,

το οποίο εισέρχεται στην κορυφή της στήλης και εκχυλίζει την αιθανόλη στο ρεύμα του πυθμένα. Το ρεύμα του νερού που εισέρχεται στην στήλη προκύπτει από την ανάμειξη δύο διαφορετικών ρευμάτων νερού, ενός καθαρού νερού (Stream-15) και του ρεύματος νερού ανακυκλοφορίας (Stream-19R), το οποίο προέρχεται από το τελευταίο στάδιο του διαχωρισμού αιθανόλης/νερού. Σε αυτό το σημείο προστίθεται ένα ρεύμα καθαρού νερού (MUWATER) το οποίο αναπληρώνει την ποσότητα νερού που απομακρύνεται σε διάφορα στάδια της διεργασίας. Ένα ποσοστό νερού απομακρύνεται στο ρεύμα των ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων στην έξοδο του δοχείου εκτόνωσης ως αέριο, ενώ ένα άλλο ποσοστό στο ρεύμα της αιθανόλης στην κορυφή της αποστακτικής στήλης. Το καθαρό ρεύμα νερού (MUWATER) αναμιγνύεται με τα ρεύματα Stream-15 και Stream-19R, σε έναν αναμείκτη (MIXER-3). Το ρεύμα που εξέρχεται από τον αναμείκτη, αφού διέλθει από την αντλία P-2607 εισέρχεται ξανά στην στήλη εκχύλισης. Η πίεση στη στήλη εκχύλισης ρυθμίζεται έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η λειτουργία της στην υγρή φάση. Στην κορυφή της στήλης εκχύλισης λαμβάνεται το ρεύμα των ραφιναρισμένων βουτενίων (Stream-12), ενώ στον πυθμένα της στήλης λαμβάνεται μίγμα αιθανόλης/νερού που οδηγείται προς ανάκτηση αιθανόλης στη στήλη C-2604.

Το μίγμα αιθανόλης-νερού οδηγείται, στην συνέχεια, σε ένα τριγωνικό διάφραγμα, το οποίο αναπαρίσταται από ένα δοχείο εκτόνωσης (V-2606A). Η έξοδος του δοχείου εκτόνωσης αποτελείται από το ρεύμα των αέριων βουτενίων (Stream-30) που εξέρχεται στην κορυφή του δοχείου και το μίγμα αιθανόλης/νερού που αποτελεί το ρεύμα πυθμένα (Stream-18).

Στο διάγραμμα 4.5 παρουσιάζεται το διαγράμματα ροής της στήλης εκχύλισης και του δοχείου εκτόνωσης.



Διάγραμμα 4.5 Διάγραμμα ροής στήλης εκχύλισης και δοχείου εκτόνωσης.

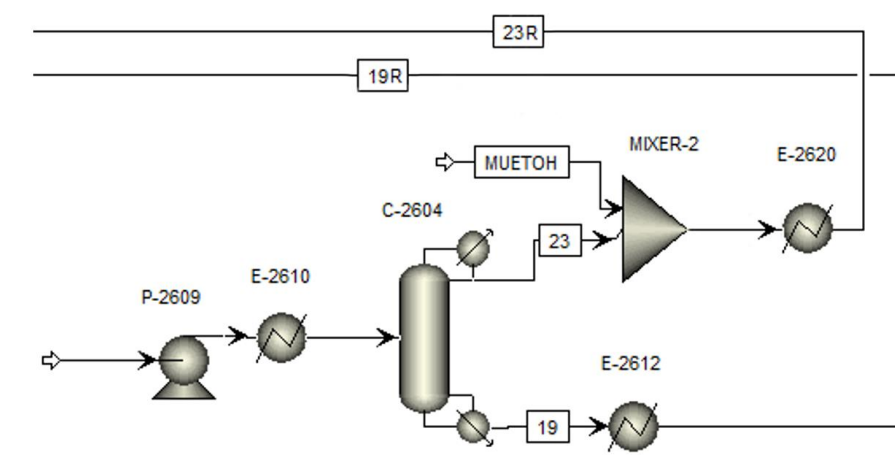
Το ρεύμα πυθμένα του δοχείου εκτόνωσης, αφότου διέλθει από την αντλία P-2609 και από τον εναλλάκτη θερμότητας E-2610, εισέρχεται στο τελευταίο στάδιο του διαχωρισμού, που αποτελεί την στήλη κλασμάτωσης του μίγματος αιθανόλης/νερού. Στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης εξέρχεται το ρεύμα του νερού (Stream-19), ενώ στην κορυφή της στήλης εξέρχεται το ρεύμα της αιθανόλης (Stream-23). Λόγω της ύπαρξης αζεοτρόπου στο μίγμα αιθανόλης νερού, δεν είναι δυνατή η παραλαβή καθαρής αιθανόλης, αλλά

εμπεριέχεται και ένα ποσοστό νερού, όσο ορίζεται από τη σύσταση του αζεοτρόπου για τη δεδομένη πίεση λειτουργίας.

Το ρεύμα της αιθανόλης αναμειγνύεται με ένα ρεύμα καθαρής αιθανόλης (ΜΥΕΤΟΗ), το οποίο αναπληρώνει την ποσότητα αιθανόλης που απομακρύνεται σε προηγούμενα στάδια της διεργασίας, σε έναν αναμείκτη (ΜΙΧΕΡ-2) και εισέρχεται στον εναλλάκτη Ε-2620.

Το ρεύμα του νερού, αφού διέλθει από τον εναλλάκτη θερμότητας Ε-2612, όπου και ψύχεται, επιστρέφει στην στήλη της εκχύλισης.

Στο διάγραμμα 4.6 παρουσιάζεται το διαγράμματα ροής της αποστακτικής στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού.



Διάγραμμα 4.6 Διάγραμμα ροής στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού.

4.2.2 Λειτουργικά δεδομένα τμήματος διαχωρισμού

Στους πίνακες 4.7 έως 4.13 παρατίθενται τα λειτουργικά δεδομένα των στηλών διαχωρισμού, των εναλλακτών θερμότητας και των αντλιών, καθώς και ποσότητα του ρεύματος του καθαρού νερού (Stream-15) που τροφοδοτείται στην στήλη της εκχύλισης.

Πίνακας 4.7 Δεδομένα εισόδου και προδιαγραφές αποστακτικής στήλης C-2601.

C-2601				
	Process F.	Field data 1	Field data 2	Field data 3
Αριθμός θεωρητικών δίσκων			45	
Δίσκος τροφοδοσίας			21	
Συμπυκνωτής			Ολικός	
Πίεση συμπυκνωτή [kg/cm ² (g)]	5,3	6,5	6,5	6,5
Πίεση βαθμίδας 2 [kg/cm ² (g)]	5,7	6,0	6,0	6,0
Πτώση πίεσης στήλης [kg/cm ²]	0,5	0,5	0,5	0,5
Μέθοδος σύγκλισης		Έντονα μη ιδανική υγρή φάση		
Απόδοση στήλης	100 %	50 %	50 %	50 %
Προδιαγραφή				
Λόγος αναρροής (mole)			1,0	
Ροή πυθμένα [kg/hr]	6934	7136	6968	7911

Πίνακας 4.8 Δεδομένα εισόδου και προδιαγραφές αποστακτικής στήλης C-2604.

C-2604				
	Process F.	Field data 1	Field data 2	Field data 3
Αριθμός θεωρητικών δίσκων			50	
Δίσκος τροφοδοσίας			24	
Συμπυκνωτής			Ολικός	
Πίεση συμπυκνωτή [kg/cm ² (g)]	4,3	4,3	4,4	4,4
Πτώση πίεσης στήλης [kg/cm ²]	0,5	0,5	0,5	0,5
Μέθοδος σύγκλισης		Έντονα μη ιδανική υγρή φάση		
Απόδοση στήλης	100 %	50 %	50 %	50 %
Προδιαγραφή				
Λόγος αναρροής (mole)			10,0	
Ροή κορυφής [kg/hr]	371,7	160,0	200,0	800,0

Κατά την προσομοίωση της διεργασίας με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας, γίνεται η παραδοχή ιδανικού βαθμού απόδοσης της στήλης, ενώ στις περιπτώσεις των λειτουργικών δεδομένων γίνεται η παραδοχή βαθμού απόδοσης 50%. Θεωρείται πως η αρίθμηση των δίσκων ξεκινά από την κορυφή. Επίσης, για την επίλυση και των δύο αποστακτικών στηλών από τον προσομοιωτή Aspen Plus θεωρούνται τα συστήματα στις δύο στήλες ισχυρώς μη ιδανικά.

Η στήλη C-2601 λειτουργεί με λόγο αναρροής ίσο με 1.0. Ο συγκεκριμένος λόγος αναρροής επιλέχθηκε με στόχο την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης στο ρεύμα πυθμένα της στήλης, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του προϊόντος, στην προσομοίωση με τα δεδομένα από το ισοζύγιο μάζας, και δεν διαφέρει σημαντικά από εκείνον που αναφέρεται στα δεδομένα (0.5). Η στήλη C-2604 λειτουργεί με λόγο αναρροής ίσο με 10.0, ο οποίος επιλέχθηκε με στόχο

την επίτευξη της ίδιας καθαρότητας στο ρεύμα κορυφής της στήλης, με αυτήν που δίνεται στα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας και τελικά ταυτίζεται με αυτόν που αναφέρεται στα δεδομένα. Οι λόγοι αναρροής των δύο αποστακτικών στηλών διατηρήθηκαν σταθεροί καθ' όλη την διάρκεια της μελέτης της προσομοίωσης. Επίσης, οι ίδιες τιμές χρησιμοποιήθηκαν και στις περιπτώσεις των λειτουργικών δεδομένων. Η ροή του ρεύματος που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης C-2604, στις περιπτώσεις των λειτουργικών δεδομένων, επιλέχθηκε με στόχο την επίτευξη της μέγιστης καθαρότητας της αιθανόλης. Στα δεδομένα που λήφθηκαν από το διυλιστήριο δε δίνεται η πτώση της πίεσης στις δύο αποστακτικές στήλες, επομένως θεωρήθηκε μια πτώση πίεσης ίση με $0,5 \text{ kg/cm}^2$.

Πίνακας 4.9 Ρεύμα τροφοδοσίας νερού (Stream-15) στην στήλη εκχύλισης.

Stream-15	
Μαζική ροή [kg/h]	4,6

Η ποσότητα του καθαρού νερού (Stream-15) που τροφοδοτείται στην στήλη της εκχύλισης καταγράφεται στον πίνακα 4.9 έτσι όπως δίνεται στα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας, ενώ για την περίπτωση των λειτουργικών δεδομένων χρησιμοποιείται η ίδια τιμή.

Πίνακας 4.10 Δεδομένα εισόδου στήλης εκχύλισης C-2603.

C-2603				
	Process F.	Field data 1	Field data 2	Field data 3
Αριθμός δίσκων	45			
Θερμοκρασία [°C]	40,0	22,7	26,7	27,4
Πίεση κορυφής [kg/cm ² (g)]	18,0	18,0	18,0	18,0
Συστατικό "κλειδί" ελαφριάς φάσης	ισοβουτάνιο			
Συστατικό "κλειδί" βαριάς φάσης	νερό			

Πίνακας 4.11 Συνθήκες λειτουργίας δοχείου εκτόνωσης V-2606A.

V-2606A				
	Process F.	Field data 1	Field data 2	Field data 3
Θερμοκρασία [°C]	40,0	25,0	29,3	30,1
Πίεση [kg/cm ² (g)]	1,4	1,4	1,4	1,4

Ως συστατικό "κλειδί" της ελαφριάς φάσης επιλέχθηκε το ισοβουτάνιο καθώς βρίσκεται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σχέση με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες στο ρεύμα που τροφοδοτείται στην στήλη της εκχύλισης. Στα δεδομένα που λήφθηκαν από το διυλιστήριο δε δίνονται οι πιέσεις της στήλης εκχύλισης και του δοχείου εκτόνωσης, επομένως θεωρήθηκαν ίσες με αυτές που αναφέρονται στο ισοζύγιο μάζας της μονάδας.

Πίνακας 4.12 Συνθήκες λειτουργίας εναλλακτών θερμότητας του τμήματος διαχωρισμού E-2609, E-2616, E-2621, E-2610, E-2612 και E-2620.

		<i>Process F.</i>	<i>Field data 1</i>	<i>Field data 2</i>	<i>Field data 3</i>
E-2609	Θερμοκρασία [°C]	81,6	75,3	77,2	77,2
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	6,6	6,6	6,6	6,6
E-2616	Θερμοκρασία [°C]	81,0	75,9	77,5	77,5
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	5,9	5,9	5,9	5,9
E-2621	Θερμοκρασία [°C]	40,0	22,7	26,7	27,4
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	20,6	20,6	20,6	20,6
E-2610	Θερμοκρασία [°C]	69,0	88,1	95,3	95,4
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	8,1	8,1	8,1	8,1
E-2612	Θερμοκρασία [°C]	40,0	40,0	40,0	40,0
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	4,8	4,8	4,8	4,8
E-2620	Θερμοκρασία [°C]	48,7	48,7	48,7	48,7
	Πίεση [kg/cm ² (g)]	2,0	2,0	2,0	2,0

Πίνακας 4.13 Συνθήκες λειτουργίας αντλιών P-2603, P-2609, P-2607.

		<i>Process F.</i>	<i>Field data 1</i>	<i>Field data 2</i>	<i>Field data 3</i>
P-2603	Πίεση [kg/cm ² (g)]	20,6	20,6	20,6	20,6
P-2609	Πίεση [kg/cm ² (g)]	8,1	8,1	8,1	8,1
P-2607	Πίεση [kg/cm ² (g)]	22,4	22,4	22,4	22,4

Οι συνθήκες των εναλλακτών θερμότητας και των αντλιών που δίνονται στους πίνακες 4.11 και 4.12, για τις οποίες δεν υπάρχουν μετρήσεις από το διυλιστήριο της Motor Oil, επιλέγονται ίδιες με αυτές του ισοζυγίου μάζας της μονάδας.

4.3 Βιβλιογραφία

- [1] *Process Flow Sheet And Mass Balance, Snamprogetti™ Centre of Excellence, Saipem S.p.A., PROTEC/CHIM, February, 2011*

5 Αποτελέσματα προσομοίωσης με δεδομένα του ισοζυγίου μάζας

5.1 Προσαρμογή κινητικών στο τμήμα αντίδρασης

Η κινητική της αντίδρασης σύνθεσης του ETBE, όπως περιεγράφηκε στο κεφάλαιο 3, αποδείχθηκε αρκετά αποτελεσματική όταν πραγματοποιείται απουσία πλευρικών αντιδράσεων. Στη συγκεκριμένη προσομοίωση, όμως, αναπαρίστανται και οι πλευρικές αντιδράσεις μέσα στους αντιδραστήρες. Επομένως, είναι απαραίτητη η προσαρμογή των κινητικών παραμέτρων όλων των πραγματοποιούμενων αντιδράσεων.

Αφότου σχεδιαστεί το διάγραμμα ροής του τμήματος αντίδρασης στο πρόγραμμα Aspen Plus και δοθούν οι παράμετροι λειτουργίας της μονάδας, πραγματοποιείται προσαρμογή των κινητικών σταθερών των χημικών αντιδράσεων στους αντιδραστήρες. Η προσαρμογή των κινητικών πραγματοποιείται μόνο στο τμήμα αντίδρασης και χρησιμοποιώντας τα δεδομένα εισόδου του ισοζυγίου μάζας (Process Flowsheet And Mass Balance), όπως παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 4. Οι κινητικές εκφράσεις των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην διεργασία, προσαρμόζονται πάνω στα δεδομένα με στόχο την επίτευξη των επιθυμητών μετατροπών και των τεσσάρων αντιδράσεων. Η προσαρμογή πραγματοποιείται στους προεκθετικούς παράγοντες των σταθερών k_{rate} των κινητικών εκφράσεων, έτσι ώστε να προκύψουν οι μετατροπές του ισοζυγίου μάζας, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι χρησιμοποιούνται έτσι όπως παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 3. Στον πίνακα 5.1 φαίνονται οι προσαρμοσμένες σταθερές των κινητικών, ενώ στους πίνακες 5.2 και 5.3 αποτυπώνεται συγκεντρωτικά οι κινητικές εκφράσεις των αντιδράσεων που χρησιμοποιήθηκαν, με όλες τις σταθερές.

Πίνακας 5.1 Προσαρμοσμένες σταθερές k_{rate} των αντιδράσεων.

Σύνθεση ETBE	Σύνθεση DIB	Σύνθεση TBA	Σύνθεση DEE	
$k_{rate} = 10^{17} \exp(-\frac{60.4}{RT})$	$k_{rate} = 1.8 \cdot 10^6 \exp(-\frac{75}{RT})$	$k_{rate} = 3.2 \cdot 10^8 \exp(-\frac{73.5}{RT})$	$k_{rate} = 23 \cdot 10^3 \exp(-\frac{78}{RT})$	$[\frac{mol}{g \cdot s}]$

Πίνακας 5.2 Κινητική έκφραση αντίδρασης σύνθεσης ETBE, με προσαρμοσμένες σταθερές.

Αντίδραση σύνθεσης ETBE	
Εξίσωση ρυθμού	$r = \frac{k_{rate} a_{Et}^2 (a_l - \frac{a_E}{K_E a_{Et}})}{(1 + K_{Et} a_{Et})^3}$
Σταθερά k_{rate}	$k_{rate} = 10^{17} \exp(-\frac{60.4}{RT}) \quad [\frac{mol}{g \cdot s}]$
Σταθερά $K_{Equilibrium}$	$\ln(K_{Van't Hoff}) = -7.979 + 3850 \frac{1}{T}$
Σταθερά $K_{Adsorption}$	$\ln K_{Et} = -1.0707 + \frac{60.4}{RT}$

Πίνακας 5.3 Κινητικές εκφράσεις πλευρικών αντιδράσεων, με προσαρμοσμένες σταθερές.

	Σύνθεση DIB	Σύνθεση TBA	Σύνθεση DEE
Εξίσωση ρυθμού	$r = k_{rate} \frac{a_I^2}{(a_I + K_{Et} a_{Et})^3}$	$r = k_{rate} \frac{(C_I C_w - \frac{C_T}{K_T})}{(1 + K_a C_T)}$	$r = k_{rate} a_{Et}^2$
Σταθερά k_{rate}	$k_{rate} = 1.8 \cdot 10^6 \exp(-\frac{75}{RT}) \left[\frac{mol}{g \cdot s} \right]$	$k_{rate} = 3.2 \cdot 10^8 \exp(-\frac{73.53}{RT}) \left[\frac{mol}{g \cdot s} \right]$	$k_{rate} = 23 \cdot 10^3 \exp(-\frac{78}{RT}) \left[\frac{mol}{g \cdot s} \right]$
Σταθερά $K_{Equilibrium}$	-	$\ln K_{Et} = -6,78 + \frac{3160}{T}$	-
Σταθερά $K_{Adsorption}$	$\ln K_{Et} = 6.21$	$\ln K_{Et} = 26.6 - \frac{8540}{T}$	-

Στον πίνακα 5.4 φαίνεται η μετατροπή της αντίδρασης σύνθεσης του ETBE σε κάθε έναν αντιδραστήρα, ενώ στον πίνακα 5.5 φαίνονται οι συστάσεις του ETBE και των παραπροϊόντων DIB, TBA και DEE στην έξοδο των δύο αντιδραστήρων R-2601 και R-2602, αντίστοιχα.

Πίνακας 5.4 Συνολικός πίνακας μετατροπών ισοβουτενίων προς ETBE σε κάθε αντιδραστήρα, στην προσομοίωση του τμήματος αντίδρασης. Μετατροπή = $(m_{IB \text{ Έξοδο}} - m_{IB \text{ Είσοδο}})/m_{IB \text{ Είσοδο}}$

	Μετατροπή				
	R -2601	R -2601 K	R-2601 Tot	R -2602	Συνολική
Aspen	86,3 %	0,8 %	87,1 %	2,6 %	89,7 %
Process F.			86,3 %	4,0 %	90,2 %

Πίνακας 5.5 Σύσταση ETBE και παραπροϊόντων στην έξοδο των αντιδραστήρων στην προσομοίωση του τμήματος αντίδρασης.

Συστατικά	Stream-4		Stream-5	
	Ποσοστό w/w %		Ποσοστό w/w %	
	Process F.	Aspen	Process F.	Aspen
ETBE	22,51	22,72	23,53	23,39
DIB	0,037	0,034	0,039	0,040
TBA	0,240	0,172	0,242	0,208
DEE	0,004	0,004	0,005	0,005

Από τα αποτελέσματα των πινάκων 5.4 και 5.5 παρατηρείται πως η μετατροπή που επιτυγχάνεται στην έξοδο του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από των δεδομένων του ισοζυγίου μάζας, ενώ η συνολική μετατροπή είναι μικρότερη κατά 0,5%. Η απόκλιση στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα πιθανώς οφείλεται στην αναπαράσταση της κεφαλής του αντιδραστήρα με έναν ξεχωριστό, του οποίου οι διαστάσεις δεν είναι γνωστές επακριβώς, αλλά έχουν υπολογισθεί προσεγγιστικά, όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 4.3.2. Ελαφρώς μικρή διαφορά παρατηρείται και στην μετατροπή του αδιαβατικού αντιδραστήρα, η οποία δεν κρίνεται ως σημαντική. Ωστόσο, οι επιτυγχάνόμενες συστάσεις είναι πολύ κοντινές και ως εκ τούτου η προσαρμογή των σταθερών κρίνεται ικανοποιητική.

Από τον πίνακα 5.5 φαίνεται πως η ποσότητα του παραπροϊόντος DIB είναι μεγαλύτερη από των δεδομένων, ενώ οι ποσότητες των παραπροϊόντων TBA και DEE είναι πολύ κοντινές. Λόγω της μικρής τάξης μεγέθους της ποσότητας του DIB η απόκλιση αυτή δεν θεωρείται σημαντική.

Στη συνέχεια εφαρμόζονται οι προσαρμοσμένες σταθερές των κινητικών στην συνολική προσομοίωση.

5.2 Αποτελέσματα τμήματος αντίδρασης συνολικής προσομοίωσης

Στο προηγούμενο υποκεφάλαιο παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της προσομοίωσης μόνο του τμήματος αντίδρασης της διεργασίας, για την οποία το ρεύμα ανακύκλωσης της αιθανόλης θεωρήθηκε ίδιο με αυτό που αναφέρονται στο ισοζύγιο μάζας της μονάδας. Στην συνολική προσομοίωση, όμως, το ρεύμα ανακύκλωσης της αιθανόλης προκύπτει διαφορετικό, επομένως η συνολική τροφοδοσία και κατ' επέκταση τα αποτελέσματα του τμήματος αντίδρασης στη συνολική διεργασία, προκύπτουν επίσης διαφορετικά.

Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζεται η μετατροπή της αντίδρασης σύνθεσης του ETBE σε κάθε έναν αντιδραστήρα. Οι μαζικές ροές όλων των συστατικών, των ρευμάτων εξόδου του 1^{ου} και του 2^{ου} αντιδραστήρα, δίνονται στο παράρτημα ΙΧ. Επίσης, στο παράρτημα ΙΧ αναπαρίστανται τα διαγράμματα των συστάσεων των δύο ρευμάτων.

Πίνακας 5.6 Πίνακας μετατροπών σε κάθε αντιδραστήρα στην συνολική προσομοίωση.

$$\text{Μετατροπή} = (m_{IB \text{ Είσοδο}} - m_{IB \text{ Έξοδο}}) / m_{IB \text{ Είσοδο}}$$

	Μετατροπή				
	R -2601	R -2601 K	R-2601 Tot	R -2602	Συνολική
Aspen	86,7 %	0,7 %	87,4 %	2,6 %	90,0 %
Process F.			86,3 %	4,0 %	90,2 %

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 5.6 παρατηρείται πως η μετατροπή που επιτυγχάνεται στην έξοδο του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από των δεδομένων της μονάδας. Μικρή διαφορά, επίσης, παρατηρείται στην μετατροπή και στον αδιαβατικό αντιδραστήρα, η οποία δεν κρίνεται ως σημαντική. Η συνολική μετατροπή της αντίδρασης είναι ιδιαίτερα κοντινή με την μετατροπή που επιτυγχάνεται στην βιομηχανική μονάδα. Επιπλέον, οι θερμοκρασίες που προκύπτουν από την προσομοίωση συμπίπτουν με τις τιμές των θερμοκρασιών που αναφέρονται στο ισοζύγιο μάζας της μονάδας.

5.3 Αποτελέσματα τμήματος διαχωρισμού

5.3.1 Στήλη διαχωρισμού C-2601

Στον πίνακα 5.7 παρουσιάζεται η σύσταση και η ποσότητα του προϊόντος ETBE που εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης. Στη σύσταση του προϊόντος δεν έχουν ληφθεί υπόψη οι υδρογονάνθρακες με περισσότερα από 5 άτομα άνθρακα. Στο παράρτημα ΙΧ δίνονται οι μαζικές ροές όλων των συστατικών των ρευμάτων της κορυφής και του πυθμένα που εξέρχονται από την στήλη.

Πίνακας 5.7 Σύσταση και παραγωγικότητα προϊόντος ETBE, (χωρίς C₅).

Ποσοστό w/w %		
Συστατικά	Process F.	Aspen
ETBE	96,87	96,92
Αιθανόλη	2,00	1,98
TBA	0,97	0,71
DIB	0,16	0,15
DEE	0,00	0,02
Μαζική ροή [kg/hr]		
ETBE	6934,7	6935,0

Από τον πίνακα 5.7 είναι εμφανές πως η περιγραφή των επιτυγχανόμενων μετατροπών είναι ιδιαίτερα καλή, όπως είναι και αναμενόμενο αφού η προσαρμογή πραγματοποιήθηκε στα συγκεκριμένα δεδομένα.

Στο παράρτημα ΙΧ παρατίθενται το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης κλασμάτωσης ETBE και τα προφίλ συγκεντρώσεων της αιθανόλης, του ETBE και του ισοβουτανίου, που αποτελεί τον υδρογονάνθρακα με την μεγαλύτερη σύσταση στην τροφοδοσία της στήλης.

5.3.2 Στήλη εκχύλισης C-2603

Στον πίνακα 5.8 καταγράφονται οι συστάσεις του μίγματος νερού/αιθανόλης στην έξοδο της στήλης εκχύλισης και του δοχείου εκτόνωσης, ενώ στο παράρτημα ΙΧ δίνονται οι συστάσεις των υδρογονανθράκων στην έξοδο.

Πίνακας 5.8 Σύσταση μίγματος Αιθανόλης/Νερού στον πυθμένα στήλης C-2603 και του δοχείου εκτόνωσης V-2606A.

Συστατικά	Στήλη εκχύλισης C-2603		Δοχείο εκτόνωσης V-2606A	
	Ποσοστό w/w %		Ποσοστό w/w %	
	Process F.	Aspen	Process F.	Aspen
Αιθανόλη	9,0	9,9	9,0	9,9
Νερό	90,1	89,6	91,0	89,9
Υδρογονάνθρακες	0,9	0,5	0,0	0,2

Φαίνεται πως η σύσταση της αιθανόλης στα ρεύματα εξόδου της στήλης εκχύλισης και του δοχείου εκτόνωσης είναι κατά 10% μεγαλύτερη από αυτήν που αναφέρεται στο ισοζύγιο μάζας. Η απόκλιση αυτή είναι λογική καθώς η ποσότητα της αιθανόλης που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης κλασμάτωσης ETBE και έπειτα τροφοδοτείται στην στήλη της εκχύλισης, είναι επίσης μεγαλύτερη.

5.3.3 Στήλη διαχωρισμού C-2604

Στους πίνακες 5.9 και 5.10 καταγράφονται η σύσταση και η ποσότητα του της αιθανόλης και του νερού στην έξοδο της στήλης.

Πίνακας 5.9 Σύσταση και ποσότητα αιθανόλης στην έξοδο της στήλης C-2604.

Stream-23		
Ποσοστό w/w %		
Συστατικά	Process F.	Aspen
Αιθανόλη	92,6	92,6
Νερό	7,4	5,5
C ₄	0,0	2,0
Μαζική Ροή [kg/hr]	339	377

Η καθαρότητα της αιθανόλης στην έξοδο της στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού είναι σε συμφωνία με την τιμή που αναφέρεται στο ισοζύγιο μάζας, ενώ μαζική του ροή είναι ελαφρώς μεγαλύτερη. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η ποσότητα της αιθανόλης που εξέρχεται από την στήλη της εκχύλισης και έπειτα τροφοδοτείται στην αποστακτική στήλη είναι επίσης μεγαλύτερη.

Πίνακας 5.10 Σύσταση και ποσότητα νερού στην έξοδο της στήλης C-2604.

Stream-19		
Ποσοστό w/w %		
Συστατικά	Process F.	Aspen
Νερό	100,0	99,9
Μαζική Ροή [kg/hr]	3160	3154

Η καθαρότητα του νερού της ανακυκλοφορίας είναι σε συμφωνία με την τιμή του διυλιστηρίου, ενώ μαζική του ροή είναι ελαφρώς μεγαλύτερη. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η ποσότητα της αιθανόλης που εισέρχεται στην διεργασία είναι μεγαλύτερη, άρα κατά συνέπεια απαιτεί και μεγαλύτερη ποσότητα νερού για τον διαχωρισμό της, στο στάδιο της εκχύλισης.

Στο παράρτημα ΙΧ παρατίθενται το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού και τα προφίλ συγκεντρώσεων της αιθανόλης και του νερού.

5.4 Ενεργειακές απαιτήσεις

Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρουσιάζονται οι ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας οι οποίες ικανοποιούνται από βοηθητικές παροχές, δηλαδή από ατμό θέρμανσης, νερό ψύξης και ηλεκτρική ενέργεια. Θεωρείται πως οι μόνες διεργασίες που απαιτούν ατμό θέρμανσης είναι οι αναβραστήρες των αποστακτικών στηλών και οι διεργασίες που χρησιμοποιούν ηλεκτρική ενέργεια είναι οι αντλίες. Οι συμπυκνωτήρες των αποστακτικών στηλών χρησιμοποιούν τόσο αερόψυκτα συστήματα όσο και υδρόψυκτα, όμως, γίνεται η παραδοχή πως και οι δύο συμπυκνωτήρες της διεργασίας χρησιμοποιούν νερό ψύξης.

Όσον αφορά στους εναλλάκτες θερμότητας, στους περισσότερους τα ρεύματα που διέρχονται από αυτούς ανταλλάσσουν θερμότητα μεταξύ τους, ενώ υπάρχουν και ορισμένοι που χρησιμοποιούν εξωτερικές πηγές θέρμανσης ή ψύξης. Ακόμη, ο αντιδραστήρας R-2601 αποτελεί, επίσης, έναν εναλλάκτη θερμότητας που καταναλώνει νερό ψύξης για την απομάκρυνση της παραγόμενης θερμότητας από την αντίδραση.

Στην ενεργειακή ανάλυση που ακολουθεί δεν εξετάζονται οι εναλλάκτες θερμότητας και ο αντιδραστήρας R-2601, αλλά μόνο οι συμπυκνωτήρες, οι αναβραστήρες των αποστακτικών στηλών και οι αντλίες. Οι ενεργειακές καταναλώσεις των παραπάνω φαίνονται στον πίνακα 5.11.

Πίνακας 5.11 Θερμικά φορτία αναβραστήρων και συμπυκνωτήρων αποστακτικών στηλών και ηλεκτρική ενέργεια αντλιών.

	Φορτίο αναβραστήρα (Gcal/hr)	Φορτίο συμπυκνωτήρα (Gcal/hr)		Ενέργεια αντλιών (kW)
C-2601	1,694	3,477	P-2603	27,49
C-2604	1,159	0,840	P-2607	2,63
			P-2609	2,85
Σύνολο	2,854	4,318		32,22

Με βάση τα ενεργειακά φορτία που δίνονται στον πίνακα 5.11, που αφορούν στις απαιτήσεις σε βοηθητικές παροχές, μπορεί να προσδιοριστεί το συνολικό κόστος λειτουργίας της μονάδας. Στο αμέσως επόμενο υποκεφάλαιο υπολογίζεται το κόστος του ατμού θέρμανσης και της ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και το συνολικό κόστος λειτουργίας της διεργασίας.

5.5 Κόστος λειτουργίας

5.5.1 Υπολογισμός κόστους ατμού θέρμανσης

Αρχικά, γίνεται η παραδοχή πως ο ατμός θέρμανσης που χρησιμοποιείται για την θέρμανση του αναβραστήρα είναι ατμός χαμηλής πίεσης ($P = 10 \text{ bar}$, $T = 180^\circ\text{C}$). Η απαιτούμενη ποσότητα του ατμού υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση 5.1.

$$Q_{Reboiler} = m_w * \Delta H_s \quad (5.1)$$

Όπου ΔH_s είναι η λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης του ατμού

$Q_{Reboiler}$: η ενέργεια που καταναλώνει ο αναβραστήρας

m_w : η μάζα του ατμού χαμηλής πίεσης

Ο ατμός θέρμανσης παράγεται σε έναν ατμολέβητα για τον οποίο γίνονται οι εξής παραδοχές:

- Απόδοση του ατμολέβητα ίση με $\eta_b = 80\%$.
- Καύσιμο ατμολέβητα *fuel Oil*.
- Το νερό στην είσοδο του ατμολέβητα βρίσκεται σε θερμοκρασία $T_{περ} = 20^\circ\text{C}$.

Η απαιτούμενη ενέργεια του καυσίμου υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση 5.2.

$$Q_{fuel} * \eta_b = m_w * (h_V - h_L) \quad (5.2)$$

Όπου Q_{fuel} : η απαιτούμενη ενέργεια του καυσίμου

h_V : η ενθαλπία του ατμού χαμηλής πίεσης

h_L : η ενθαλπία του νερού στην είσοδο του λέβητα

Το κόστος του ατμού θέρμανσης προσδιορίζεται με βάση το κόστος του καυσίμου που χρησιμοποιείται στον λέβητα για την θέρμανσή του. Το κόστος μπορεί να εκφραστεί είτε σε τόνους ισοδύναμου πετρελαίου, είτε σε ετήσιο χρηματικό ποσό^[1]. Η ενέργεια του καυσίμου μετατρέπεται σε τόνους ισοδύναμου πετρελαίου σύμφωνα με την σχέση^[2]
 $1 \text{ TTP} = 41.868 \text{ GJ}$.

5.5.2 Υπολογισμός κόστους ηλεκτρικής ενέργειας

Για τον υπολογισμό του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας θεωρείται πως η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται μέσω ενός κύκλου Rankine, όπου επιτυγχάνεται απόδοση $\eta = 35\%$ και όπου χρησιμοποιείται ατμός θέρμανσης, τα χαρακτηριστικά του οποίου παρατέθηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Η απαιτούμενη ενέργεια του καυσίμου υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση 5.3.

$$Q_{fuel} * \eta_b * \eta = E \quad (5.3)$$

Όπου E : η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνουν οι αντλίες

Το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας προσδιορίζεται με βάση το κόστος του καυσίμου που απαιτείται για την παραγωγή της^[1]. Αντίστοιχα, με βάση την ποσότητα του απαιτούμενου καυσίμου γίνεται και η μετατροπή σε τόνους ισοδύναμου πετρελαίου, σύμφωνα με την σχέση^[2] $1 \text{ TIP} = 41.868 \text{ GJ}$.

5.5.3 Λειτουργικό κόστος διεργασίας

Το συνολικό κόστος λειτουργίας της μονάδας αποτελεί το κόστος του ατμού θέρμανσης συν το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το κόστος λειτουργίας της μονάδας σε ωριαία και σε ετήσια βάση θεωρώντας πως η μονάδα βρίσκεται σε λειτουργία 300 ημέρες τον χρόνο.

Στον πίνακα 5.12 καταγράφεται το κόστος του ατμού θέρμανσης, το οποίο προσδιορίζεται με βάση το κόστος απαιτούμενου του καυσίμου, για την λειτουργία των αναβραστήρων των δυο αποστακτικών στηλών C-2601 και C-2604.

Πίνακας 5.12 Κόστος ατμού θέρμανσης.

	Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου (TIP/hr)	Κόστος ατμού θέρμανσης (€/hr)
C-2601	0,282	230,3
C-2604	0,193	157,6
Σύνολο	0,476	387,9
Ετησίως	3425 tn	2792,3 χιλ€

Στον πίνακα 5.13 καταγράφεται το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας, που προσδιορίζεται με βάση το κόστος απαιτούμενου του καυσίμου, για την λειτουργία των αντλιών P-2603, P-2609 και P-2607.

Πίνακας 5.13 Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας.

	Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου (TIP/hr) *10 ⁻³	Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (€/hr)
P-2603	8,44	4,78
P-2609	0,81	0,46
P-2607	0,65	0,37
Σύνολο	9,90	5,60
Ετησίως	71,24 tn	40,3 χιλ€

Το ετήσιο συνολικό κόστος του ατμού θέρμανσης και της ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίζεται ίσο με **2833,1 χιλ€**.

5.6 Βιβλιογραφία

[1] Διεθνής Υπηρεσία Ενέργειας (IEA)

[2] Agricultural and Biological Engineering, College of Agricultural Sciences, PennState,
<http://www.amsenergy.com/fuel-cost-calculator/>

6 Αποτελέσματα προσομοίωσης με λειτουργικά δεδομένα

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης που προέκυψαν με τις πραγματικές λειτουργικές συνθήκες (Field data) του διυλιστηρίου, για τα τρία σετ μετρήσεων, που αφορούν τις ημερομηνίες 6/4/20, 14/5/20 και 15/5/20, και συγκρίνονται με τις αναλύσεις για τα ρεύματα εξόδου.

6.1 Αποτελέσματα τμήματος αντίδρασης

Για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων χρησιμοποιούνται οι σταθερές των κινητικών των αντιδράσεων, όπως προσαρμοστήκαν στα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας της μονάδας (υποκεφάλαιο 5.1). Επίσης, για την προσομοίωση θεωρείται 50% βαθμός απόδοσης στις στήλες και η σύσταση της αιθανόλης που αναφέρεται στο ισοζύγιο μάζας. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων στο τμήμα της αντίδρασης παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1, όπου η μετατροπή της αντίδρασης σύνθεσης του ETBE σε κάθε έναν αντιδραστήρα, υπολογίζεται από την σχέση 6.1, η οποία ορίζεται από το χημείο του διυλιστηρίου.

$$\text{Μετατροπή} = \frac{\left(\frac{I}{n\text{-But} + \text{Isobut}}\right)_{\text{Είσοδος}} - \left(\frac{I}{n\text{-But} + \text{Isobut}}\right)_{\text{Έξοδος}}}{\left(\frac{I}{n\text{-But} + \text{Isobut}}\right)_{\text{Είσοδος}}} \quad (6.1)$$

Όπου, I το ισοβουτένιο, n-But το n-Βουτένιο και Isobut το ισοβουτάνιο.

Πίνακας 6.1 Πίνακας μετατροπών σε κάθε αντιδραστήρα, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.

	Μετατροπή %				
	R -2601	R -2601 K	R-2601 Tot	R -2602	Συνολική
Aspen	88,2	1,4	89,5	2,6	92,1
Field Data 1			86,9		89,6
Aspen	91,9	1,1	93,0	1,5	94,6
Field Data 2			92,4		93,1
Aspen	94,2	2,0	94,9	1,3	96,2
Field Data 3			93,2		94,1

Παρατηρείται πως η μετατροπή που υπολογίζεται από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, και για τα τρία σετ δεδομένων, είναι λίγο μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα των πραγματικών δεδομένων της μονάδας. Πιο αναλυτικά, στην προσομοίωση του 1^{ου} σετ δεδομένων επιτυγχάνεται 2,6% μεγαλύτερη μετατροπή στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα και 2,5% μεγαλύτερη συνολική μετατροπή. Στην προσομοίωση του 2^{ου} σετ δεδομένων επιτυγχάνεται 0,6% μεγαλύτερη μετατροπή στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα και 1,5% μεγαλύτερη συνολική, ενώ στην περίπτωση του 3^{ου} σετ δεδομένων επιτυγχάνεται 1,7% μεγαλύτερη στον πρώτο αντιδραστήρα και 2,1% συνολική. Από τα παραπάνω φαίνεται πως η προσομοίωση ανταποκρίνεται ικανοποιητικά στα πραγματικά δεδομένα, παρουσιάζοντας ένα μέσο

σφάλμα για την συνολική μετατροπή 2,4%. Επίσης, η ποσότητα του παραγόμενου ETBE είναι πολύ κοντινή με αυτή των λειτουργικών δεδομένων.

Στο διυλιστήριο της Motor Oil πραγματοποιούνται μετρήσεις των ρών και των συστάσεων στις εξόδους του ισοθερμοκρασιακού και του αδιαβατικού αντιδραστήρα. Από τις αναλύσεις του χημείου του διυλιστηρίου διαθέσιμη είναι μόνο η σύσταση των υδρογονανθράκων, σε αυτά τα δύο ρεύματα. Στους πίνακες 6.2 και 6.2 φαίνονται οι συστάσεις των υδρογονανθράκων στα ρεύματα (Stream-4) και (Stream-5) που εξέρχονται από τους αντιδραστήρες R-2601 και R-2602, αντίστοιχα, και συγκρίνονται με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης που διεξήχθη στο Aspen Plus.

Πίνακας 6.2 Σύσταση υδρογονανθράκων στην έξοδο του R-2601, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.

Stream-4						
	Ποσοστό w/w %		Ποσοστό w/w %		Ποσοστό w/w %	
	Field data 1	Aspen	Field data 2	Aspen	Field data 3	Aspen
Ισοβουτένιο	2,9	1,9	2,0	1,5	1,8	1,3
1-Βουτένιο	14,7	14,1	14,5	13,3	15,5	14,7
n-Βουτάνιο	10,6	12,1	14,7	17,1	11,9	13,4
trans-Βουτένιο	14,6	16,9	15,3	19,5	16,4	18,8
cis-Βουτένιο	10,2	12,5	11,4	16,1	12,3	14,1
Ισοβουτάνιο	46,0	40,3	40,8	29,1	40,8	35,8
Βουταδιένιο	0,1	0,1	0,4	0,4	0,3	0,4
Ισοπεντάνιο	1,0	2,1	0,7	3,0	1,0	1,6

Πίνακας 6.3 Σύσταση υδρογονανθράκων στην έξοδο του R-2602, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.

Stream-4						
	Ποσοστό w/w %		Ποσοστό w/w %		Ποσοστό w/w %	
	Field data 1	Aspen	Field data 2	Aspen	Field data 3	Aspen
Ισοβουτένιο	2,1	1,4	1,8	1,2	1,6	1,0
1-Βουτένιο	14,7	14,1	15,2	13,3	15,6	14,7
n-Βουτάνιο	11,2	12,1	13,2	17,2	12,1	13,4
trans-Βουτένιο	16,2	17,0	15,6	19,6	16,0	18,8
cis-Βουτένιο	11,9	12,6	11,4	16,1	11,8	14,2
Ισοβουτάνιο	42,3	40,5	41,5	29,2	41,8	35,9
Βουταδιένιο	0,1	0,1	0,4	0,4	0,3	0,4
Ισοπεντάνιο	1,5	2,1	0,7	3,0	0,7	1,6

Η περιγραφή του συστήματος των αντιδραστήρων είναι ιδιαίτερα καλή, αλλά επειδή οι συστάσεις των υδρογονανθράκων αφορούν μικρά νούμερα, αριθμητικά φαίνεται ένα σφάλμα της τάξης του 25%.

6.2 Αποτελέσματα τμήματος διαχωρισμού

6.2.1 Στήλη διαχωρισμού C-2601

Τα δεδομένα που έχουν συλλεχθεί από το διωλιστήριο της Motor Oil αφορούν σε ημερομηνίες πολύ κοντινές στην ημερομηνία έναρξης της λειτουργίας της μονάδας παραγωγής ETBE, ενώ την προηγούμενη χρονική περίοδο η μονάδα λειτουργούσε για παραγωγή MTBE από μεθανόλη, αντίστοιχα. Για τον παραπάνω λόγο, μέσα στους αντιδραστήρες και στις στήλες διαχωρισμού της μονάδας έχουν απομείνει μικρές ποσότητες MTBE και μεθανόλης, οι οποίες εμφανίζονται και στις αναλύσεις του ρεύματος που εξέρχεται το προϊόν ETBE. Οι συστάσεις του προϊόντος ETBE έτσι όπως δίνονται από τις αναλύσεις του διωλιστηρίου, παρατίθενται στον πίνακα Χ.1 του παραρτήματος Χ. Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με την πραγματική μονάδα γίνεται η παραδοχή πως η ποσότητα του MTBE και της μεθανόλης αντιστοιχούν στο ETBE και την αιθανόλη και προστίθενται σε αυτές. Η παραδοχή αυτή δεν αναμένεται να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης καθώς οι περιεκτικότητες του MTBE και της μεθανόλης είναι μικρότερες από 2%.

Τα αποτελέσματα για το ρεύμα του πυθμένα παρουσιάζονται στον πίνακα 6.4, όπου στον υπολογισμό της σύστασης δεν έχουν ληφθεί υπόψη οι υδρογονάνθρακες με περισσότερα από 5 άτομα άνθρακα.

Πίνακας 6.4 Σύσταση και παραγωγικότητα προϊόντος ETBE (χωρίς C₅), στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.

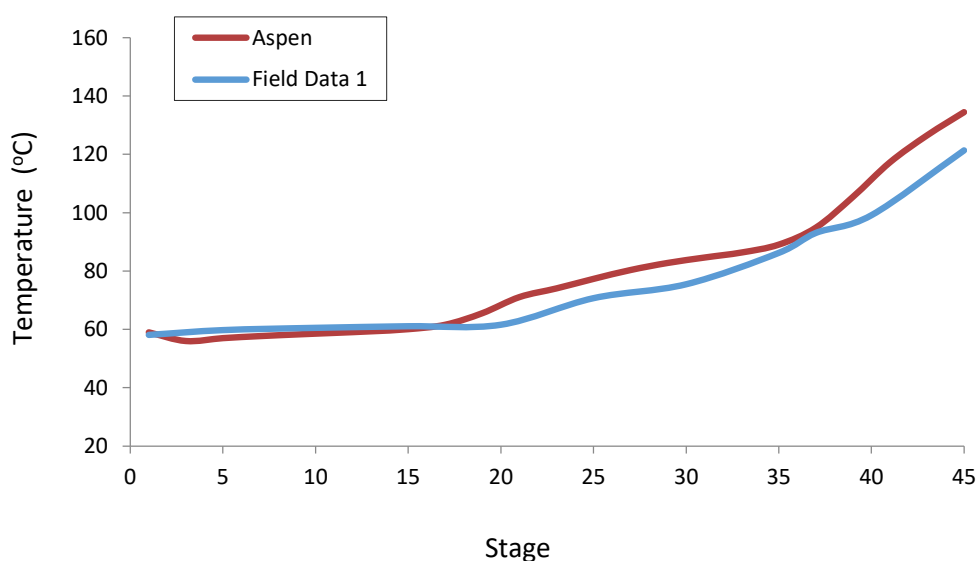
Stream-6						
	Ποσοστό w/w %		Ποσοστό w/w %		Ποσοστό w/w %	
	Field data 1	Aspen	Field data 2	Aspen	Field data 3	Aspen
ETBE	90,9	89,8	93,0	89,1	89,6	87,9
Αιθανόλη	7,6	7,0	5,7	9,2	8,5	10,9
TBA	1,30	2,57	1,09	0,87	1,58	1,12
DIB	-	0,16	-	0,05	-	0,02
DEE	0,21	0,04	0,02	0,06	0,30	0,01
Μαζική Ροή [kg/hr]						
	7136		6968		7911	

Από τον πίνακα 6.4 είναι εμφανές πως η καθαρότητα του ETBE εμφανίζεται μικρότερη στα αποτελέσματα της προσομοίωσης, και για τα τρία σετ μετρήσεων, σε σχέση με τα πραγματικά δεδομένα. Πιο αναλυτικά, στην προσομοίωση του 1^{ου} σετ δεδομένων επιτυγχάνεται 1,1% μικρότερη καθαρότητα ETBE, στην προσομοίωση του 2^{ου} σετ δεδομένων επιτυγχάνεται 3,9% μικρότερη καθαρότητα ETBE και 3,5% μεγαλύτερη περιεκτικότητα αιθανόλης, ενώ στην περίπτωση του 3^{ου} σετ δεδομένων επιτυγχάνεται 1,7% μικρότερη καθαρότητα ETBE και 2,4% μεγαλύτερη περιεκτικότητα αιθανόλης. Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 4.1, στην προσομοίωση με τα λειτουργικά δεδομένα χρησιμοποιούνται οι ίδιοι λόγοι αναρροής στην στήλη C-2601, με αυτούς που είχαν προκύψει από την προσομοίωση με τα δεδομένα του

ισοζυγίου μάζας. Επομένως, η απόκλιση που παρατηρείται στην περιεκτικότητα του ETBE και της αιθανόλης, πιθανώς οφείλεται στην συγκεκριμένη παραδοχή.

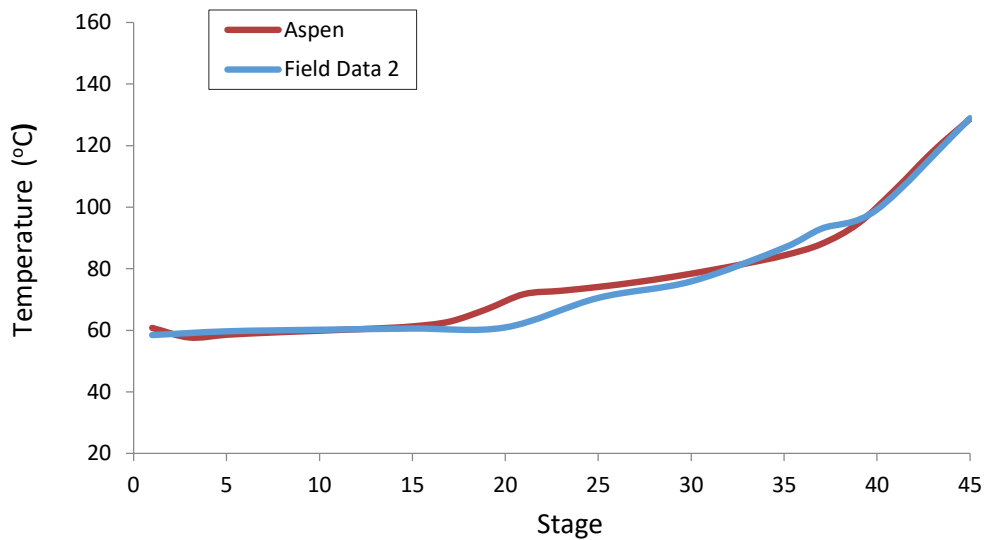
Στο διωλιστήριο της Motor Oil δεν πραγματοποιούνται αναλύσεις για τις συστάσεις του ρεύματος που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης κλασμάτωσης ETBE. Οι μαζικές ροές των συστατικών του ρεύματος της κορυφής, που προκύπτουν από την προσομοίωση, δίνονται στο παράρτημα XI.

Στη συνέχεια, στα διαγράμματα 6.1, 6.2 και 6.3 παρατίθενται τα θερμοκρασιακά προφίλ της στήλης κλασμάτωσης ETBE που προκύπτουν από την προσομοίωση, σε σχέση με τις πραγματικές μετρούμενες θερμοκρασίες σε ορισμένους δίσκους της στήλης, για κάθε ένα σετ μετρήσεων.



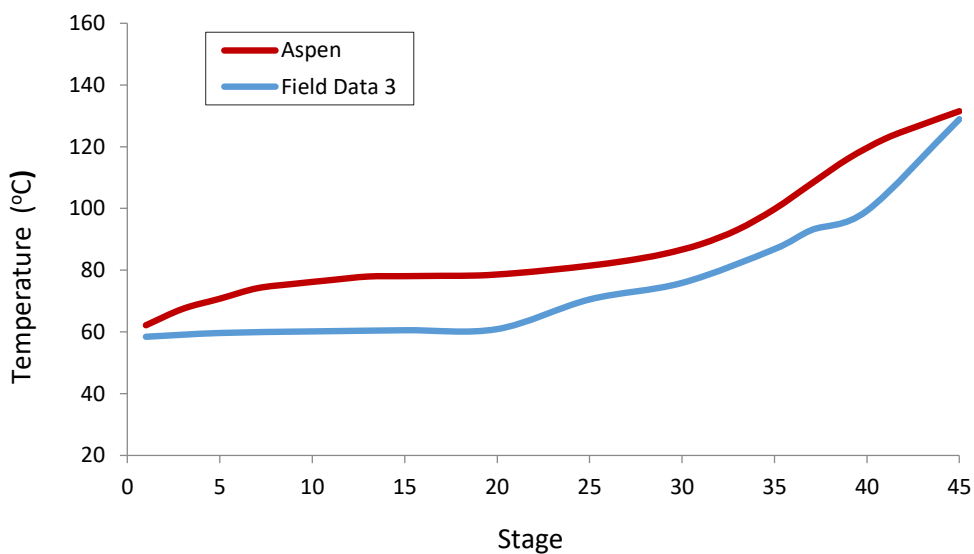
Διάγραμμα 6.1 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2601, στην προσομοίωση με Field data 1.

Στο διάγραμμα 6.1 φαίνεται πως η θερμοκρασία στους περισσότερους δίσκους της στήλης είναι πολύ κοντινή στις μετρούμενες του διωλιστηρίου, με εξαίρεση τους τελευταίους δίσκους της στήλης που βρίσκονται κοντά στον πυθμένα. Η διαφορά της θερμοκρασίας στον πυθμένα της στήλης πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη μικρής ποσότητας MTBE και μεθανόλης.



Διάγραμμα 6.2 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2601, στην προσομοίωση με Field data 2.

Στο διάγραμμα 6.2 φαίνεται πως η θερμοκρασία στους περισσότερους δίσκους της στήλης είναι πολύ κοντινή με τις μετρούμενες που συλλέχθηκαν από το διυλιστήριο.



Διάγραμμα 6.3 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2601, στην προσομοίωση με Field data 3.

Από το διάγραμμα 6.3 είναι εμφανές πως η θερμοκρασία στους περισσότερους δίσκους της στήλης είναι μεγαλύτερη από τις μετρούμενες που συλλέχθηκαν από το διυλιστήριο. Η απόκλιση που παρατηρείται, είναι της τάξης των 10-15°C.

6.2.2 Στήλη εκχύλισης C-2603

Στο διωλιστήριο της Motor Oil δεν πραγματοποιούνται αναλύσεις για τις συστάσεις των ρευμάτων που εξέρχονται από την στήλη της εκχύλισης και το δοχείο εκτόνωσης. Στον πίνακα 6.5 καταγράφονται οι συστάσεις του μίγματος νερού/αιθανόλης στην έξοδο της στήλης εκχύλισης και του δοχείου εκτόνωσης, που προκύπτουν από την προσομοίωση, ενώ στο παράρτημα XI δίνονται οι συστάσεις των υδρογονανθράκων στην έξοδο.

Πίνακας 6.5 Σύσταση μίγματος Αιθανόλης/Νερού στον πυθμένα στήλης C-2603 και του δοχείου εκτόνωσης V-2606A, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.

	Στήλη εκχύλισης C-2603			Δοχείο εκτόνωσης V-2606A		
	Ποσοστό w/w %			Ποσοστό w/w %		
Συστατικά	Aspen F.1	Aspen F.2	Aspen F.3	Aspen F.1	Aspen F.2	Aspen F.3
Αιθανόλη	5,7	6,8	25,7	5,8	6,8	25,8
Νερό	93,9	92,8	73,0	94,0	93,0	73,3
Υδρογονάνθρακες	0,4	0,4	1,3	0,2	0,3	0,8

6.2.3 Στήλη διαχωρισμού C-2604

Στο διωλιστήριο της Motor Oil πραγματοποιούνται μετρήσεις μόνο των θερμοκρασιών στα ρεύματα εξόδου της αποστακτικής στήλης C-2604, ενώ για τις συστάσεις των ρευμάτων δεν γίνονται αναλύσεις. Στους πίνακες 6.6 και 6.7 καταγράφονται οι συστάσεις, οι ποσότητες και οι θερμοκρασίες της αιθανόλης και του νερού στην έξοδο της στήλης, όπως προκύπτουν από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης και συγκρίνονται με τις μετρούμενες θερμοκρασίες του διωλιστηρίου.

Πίνακας 6.6 Ρεύμα αιθανόλης ανακύκλωσης, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.

Stream-23			
Ποσοστό w/w %			
Συστατικά	Aspen F.1	Aspen F.2	Aspen F.3
Αιθανόλη	88,1	86,7	90,0
Νερό	7,0	6,9	6,9
C ₄	4,9	6,4	3,1
Μαζική Ροή [kg/hr]	160	140	1150
Θερμοκρασία [°C]	103,6	106,6	115,6
	Field data 1	Field data 2	Field data 1
Θερμοκρασία [°C]	126,1	125,9	125,9

Από τον πίνακα 6.6 είναι εμφανές πως οι θερμοκρασίες του ρεύματος της αιθανόλης στην έξοδο της στήλης διαφέρουν από τις μετρούμενες του διωλιστηρίου, κατά περίπου 20°C. Η διαφορά, αυτή, πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη μεγαλύτερης ποσότητας υδρογονανθράκων

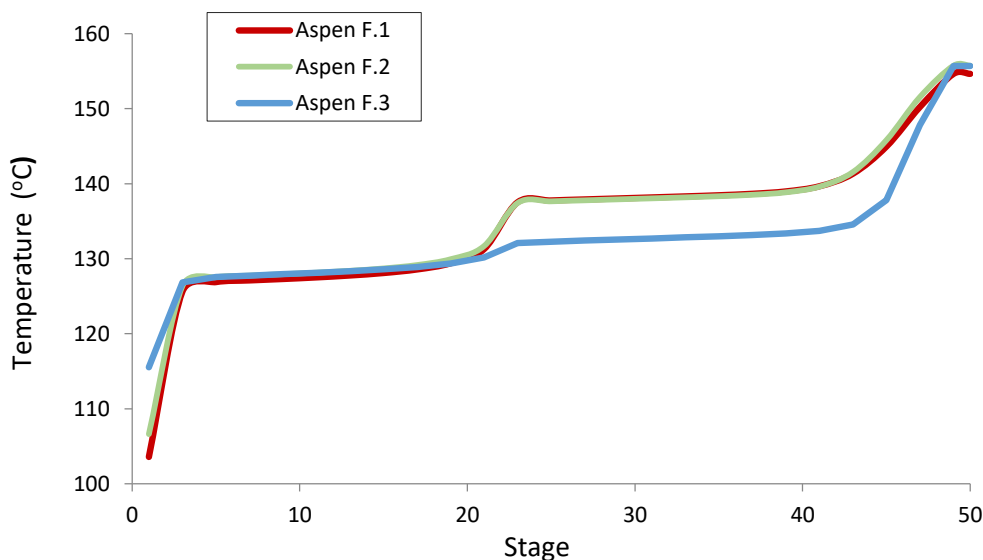
στο ρεύμα της αιθανόλης που προκύπτει από την προσομοίωση, σε σχέση με το πραγματικό ρεύμα.

Πίνακας 6.7 Ρεύμα νερού ανακύκλωσης, στην προσομοίωση με λειτουργικά δεδομένα.

Stream-19			
Ποσοστό w/w %			
Συστατικά	Aspen F.1	Aspen F.2	Aspen F.3
Νερό	98,2	96,6	98,5
Αιθανόλη	1,8	3,4	6,9
Μαζική Ροή [kg/hr]	3311	3275	3032,2
Θερμοκρασία [°C]	154,6	155,7	155,7
	Field data 1	Field data 2	Field data 3
Θερμοκρασία [°C]	154,6	154,7	154,8

Από τον πίνακα 6.7 παρατηρείται πως οι θερμοκρασίες του νερού στην έξοδο της στήλης, οι οποίες προκύπτουν από την προσομοίωση των λειτουργικών δεδομένων είναι σε συμφωνία με τις μετρούμενες του διυλιστηρίου.

Στη συνέχεια, στο διάγραμμα 6.4 παρατίθενται τα θερμοκρασιακά προφίλ της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού που προκύπτουν από την προσομοίωση, για τα τρία σετ των δεδομένων.



Διάγραμμα 6.4 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2604.

Από το διάγραμμα 6.4 φαίνεται πως τα θερμοκρασιακά προφίλ της προσομοίωσης με τα Field data 1 και Field data 2 ταυτίζονται σχεδόν μεταξύ τους, ενώ στην προσομοίωση με τα Field data 3 η θερμοκρασία του τμήματος του εμπλουτισμού εμφανίζεται μικρότερη.

7 Παραμετρική ανάλυση

Σε αυτό το κεφάλαιο πραγματοποιείται ανάλυση διαφόρων παραμέτρων της προσομοίωσης, για την μελέτη της επίδρασής τους, ως προς το σύνολο της διεργασίας. Στόχος της ανάλυσης αυτής, είναι η διερεύνηση των παραγόντων που επιδρούν στην μετατροπή της αντίδρασης, στην καθαρότητα του παραγόμενου προϊόντος ETBE, στην σύσταση των ρευμάτων που ανακυκλώνονται καθώς και στα ενεργειακά φορτία που καταναλώνονται σε συγκεκριμένα στάδια της διεργασίας.

Οι παράγοντες που μελετώνται είναι οι εξής:

- Λόγος αιθανόλης/ισοβουτένιου της τροφοδοσίας της διεργασίας
- Λόγος αναρροής και δίσκος τροφοδοσίας της αποστακτικής στήλης C-2601
- Λόγος αναρροής και δίσκος τροφοδοσίας της αποστακτικής στήλης C-2604
- Πίεση λειτουργίας της στήλης εκχύλισης C-2603
- Πίεση λειτουργίας της αποστακτικής στήλης C-2604

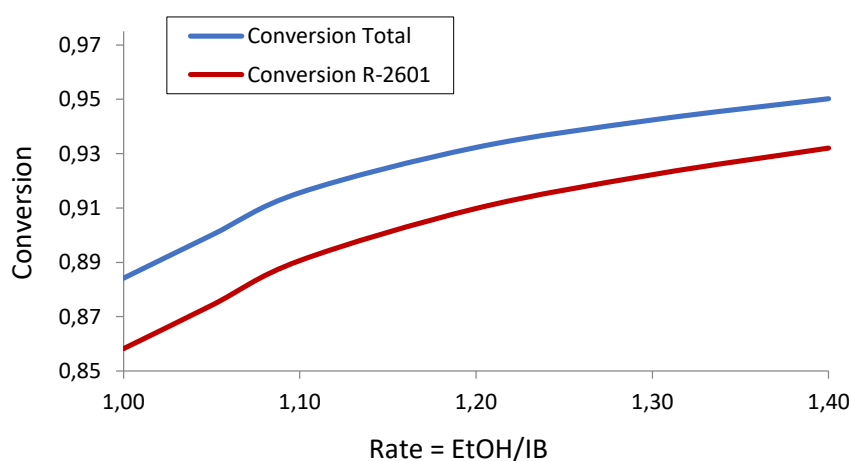
Η παραμετρική ανάλυση που ακολουθεί πραγματοποιείται στην προσομοίωση που βασίζεται στα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας της μονάδας (Process Flowsheet and Mass Balance).

7.1 Λόγος αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας

Για τη μελέτη του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου ($r_{Et/I}$) αυξάνεται η ποσότητα της καθαρής αιθανόλης στην τροφοδοσία (Stream-25). Η αρχική τιμή του λόγου τροφοδοσίας είναι $r_{Et/I} = 1,05$, ενώ οι τιμές που εξετάζονται είναι μεταξύ των $r_{Et/I} = 1,0 - 1,4$. Παρακάτω παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου τροφοδοσίας σε διάφορα στάδια της διεργασίας.

7.1.1 Μετατροπή αντίδρασης

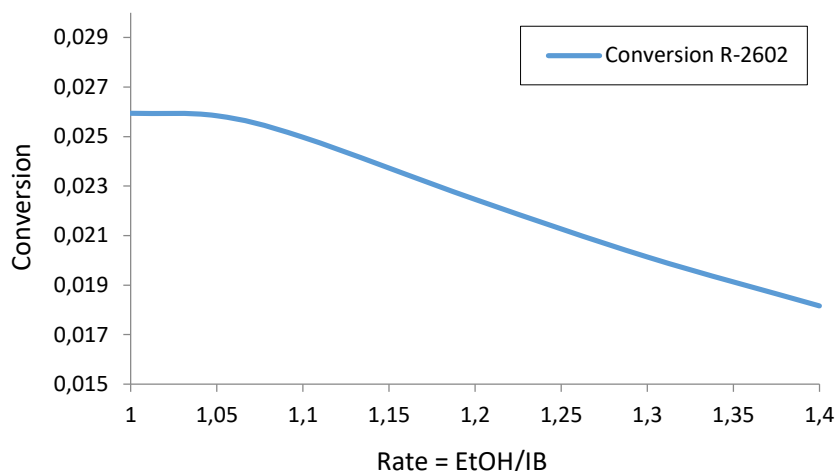
Ακολούθως, στο διάγραμμα 7.1, φαίνεται η επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου ($r_{Et/I}$) στην μετατροπή της αντίδρασης στην έξοδο του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα και στην έξοδο του αδιαβατικού αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 7.1 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου στη συνολική μετατροπή αντίδρασης και στη μετατροπή ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7.1, με την αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου $r_{Et/I}$, η μετατροπή της αντίδρασης αυξάνεται. Όπως είναι γνωστό από την ανάλυση της κινητικής των αντιδράσεων, στο κεφάλαιο 3, η περίσσεια αιθανόλης αυξάνει την μετατροπή της. Η μετατροπή της αντίδρασης παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά στον πρώτο αντιδραστήρα και στην συστοιχία των αντιδραστήρων.

Ακολούθως, στο διάγραμμα 7.2, φαίνεται η επίδραση του λόγου $r_{Et/I}$ στην μετατροπή της αντίδρασης, μεμονωμένα στον αδιαβατικό αντιδραστήρα.

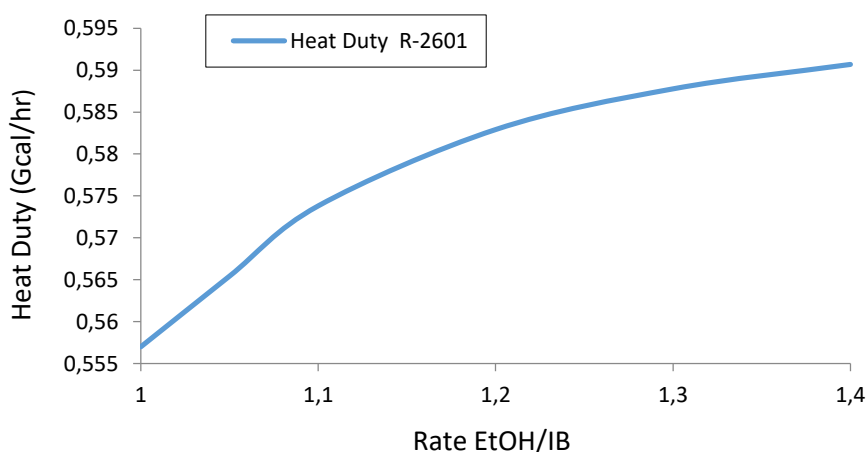


Διάγραμμα 7.2 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στη μετατροπή της αντίδρασης του αδιαβατικού αντιδραστήρα.

Από το διάγραμμα 7.2 παρατηρείται πως με την αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου $r_{Et/I}$, η μετατροπή στον αδιαβατικό αντιδραστήρα μειώνεται. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η μετατροπή στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα αυξάνεται με αποτέλεσμα να υπάρχει μικρότερη ποσότητα ισοβουτυλενίων στην είσοδο του δεύτερου αντιδραστήρα άρα και να μειώνεται η μετατροπή του δεύτερου.

7.1.2 Αντιδραστήρας R-2601

Ο αντιδραστήρας R-2601, όπως έχει αναφερθεί, διαθέτει έναν μανδύα νερού ψύξης, για την διατήρηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης σταθερής. Η θερμότητα που παράγεται από την αντίδραση και διοχετεύεται στο νερό ψύξης, μεταβάλλεται με τον λόγο αιθανόλης/ισοβουτενίου σύμφωνα με το διάγραμμα 7.3.



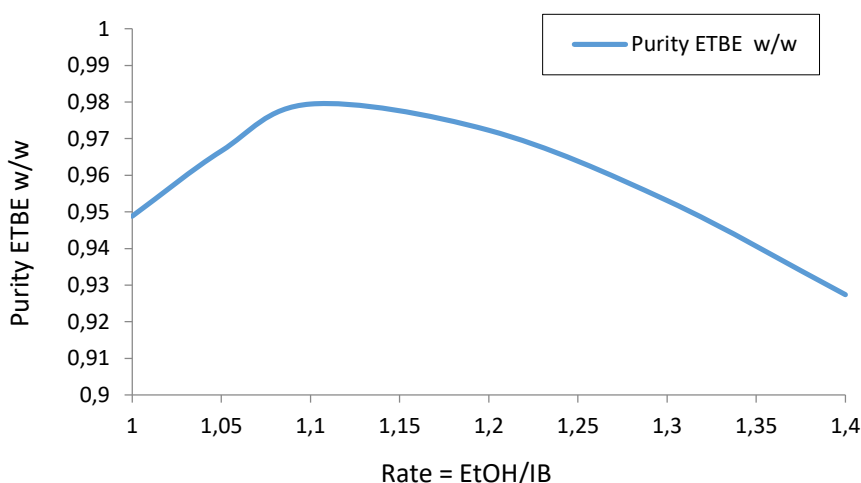
Διάγραμμα 7.3 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην εκλυόμενη θερμότητα από την αντίδραση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7.3, με την αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου $r_{Et/I}$, η εκλυόμενη θερμότητα από την αντίδραση αυξάνεται. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς, όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 1, η αντίδραση σύνθεσης του ETBE είναι εξώθερμη. Συνεπώς, με την αύξηση της ποσότητας της αιθανόλης στην τροφοδοσία, αυξάνεται η μετατροπή της αντίδρασης, άρα και η θερμότητα που εκλύεται.

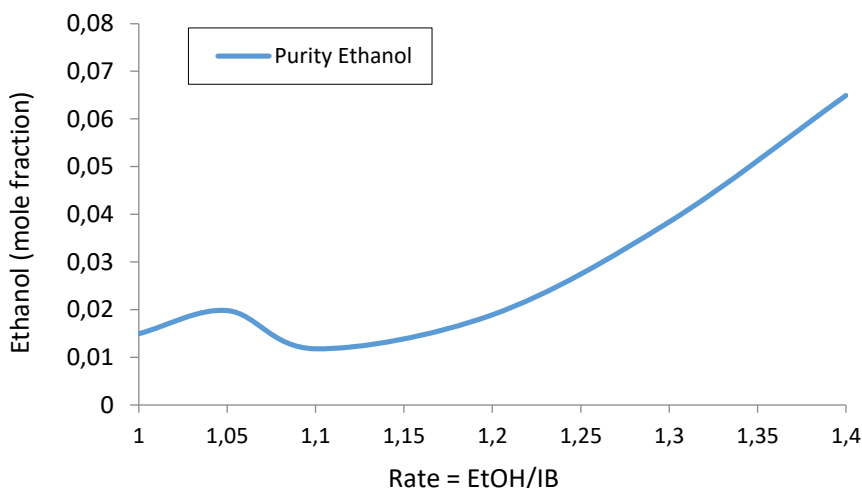
Από τα παραπάνω φαίνεται πως οι υψηλοί λόγοι αιθανόλης/ισοβουτενίου οδηγούν σε μεγαλύτερη παραγωγή του προϊόντος ETBE, καθότι αυξάνεται η μετατροπή της αντίδρασης.

7.1.3 Αποστακτική στήλη C-2601

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου r στην σύσταση του προϊόντος ETBE. Στο διάγραμμα 7.4 παρίσταται το ποσοστό του ETBE, ενώ στο διάγραμμα 7.5 το ποσοστό (κατά mole) της αιθανόλης στο προϊόν.



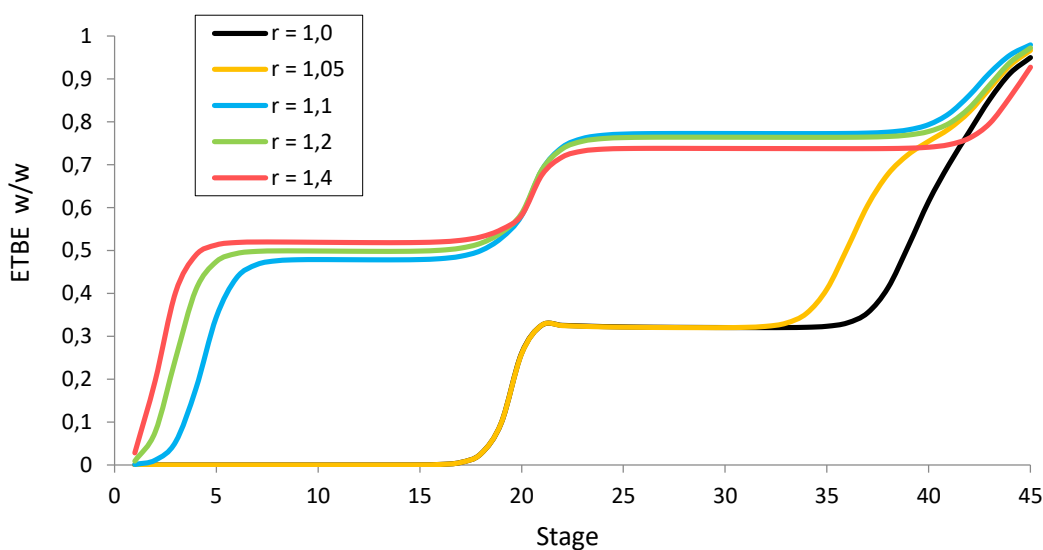
Διάγραμμα 7.4 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην καθαρότητα του προϊόντος ETBE.



Διάγραμμα 7.5 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στο ποσοστό αιθανόλης στο προϊόν ETBE.

Από το διάγραμμα 7.4 φαίνεται πως για χαμηλές τιμές του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου η καθαρότητα του ETBE αυξάνεται, για την τιμή $r_{Et/I} = 1,1$ παρουσιάζει μέγιστο, ενώ για μεγαλύτερες τιμές μειώνεται. Επίσης, από το διάγραμμα 7.5 παρατηρείται πως η περιεκτικότητα της αιθανόλης στον προϊόν ETBE, για το διάστημα $r_{Et/I} = 1,00 - 1,05$ αυξάνεται ελαφρώς, έπειτα στο διάστημα $r_{Et/I} = 1,0 - 1,1$ μειώνεται εμφανίζοντας ελάχιστο, ενώ στην συνέχεια αυξάνεται σημαντικά. Με βάση τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως για την τιμή $r_{Et/I} = 1,1$, η αιθανόλη σχηματίζει αζεότροπο μίγμα με τα συστατικά της κορυφής (με τα βουτένια) και μετά από αυτό το σημείο δεν διαχωρίζεται άλλο, επομένως η αιθανόλη οδηγείται στον πυθμένα.

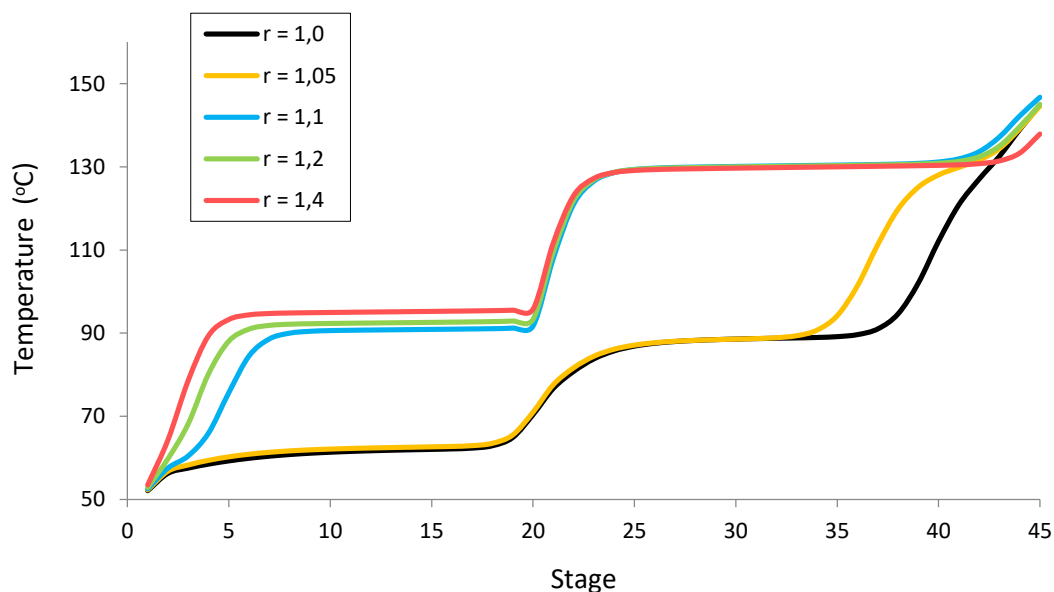
Στην συνέχεια, στο διάγραμμα 7.6 παρουσιάζεται το προφίλ συγκέντρωσης του ETBE στην στήλη, για τις διαφορετικές τιμές του λόγου $r_{Et/I}$.



Διάγραμμα 7.6 Προφίλ συγκέντρωσης ETBE στην στήλη κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας.

Το ποσοστό του ΕΤΒΕ μέσα στη στήλη εμφανίζεται σημαντικά μεγαλύτερο, για λόγους τροφοδοσίας που ξεπερνούν την τιμή $r_{Et/I} = 1,1$, ιδιαίτερα στο τμήμα της απογύμνωσης. Συμπεραίνεται, λοιπόν, πως η αύξηση της ποσότητας της αιθανόλης στον πυθμένα της στήλης έχει ως αποτέλεσμα την κατανομή μεγαλύτερης ποσότητας ΕΤΒΕ στην κορυφή της στήλης.

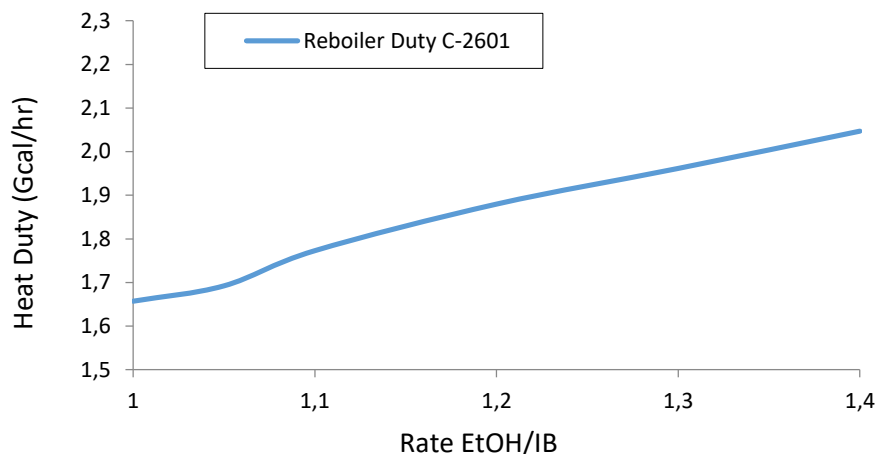
Παρακάτω, στο διάγραμμα 7.7 απεικονίζεται το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης κλασμάτωσης ΕΤΒΕ για τους διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου $r_{Et/I}$.



Διάγραμμα 7.7 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης κλασμάτωσης ΕΤΒΕ για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας.

Στο διάγραμμα 7.7 φαίνεται πως η θερμοκρασία μέσα στην στήλη, είναι αισθητά μεγαλύτερη για λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας μεγαλύτερους από $r_{Et/I} = 1,1$. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς το ποσοστό του συστατικού ΕΤΒΕ μέσα στην στήλη, που αποτελεί το συστατικό με το υψηλότερο σημείο ζέσεως, είναι μεγαλύτερο.

Με την αλλαγή του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας μεταβάλλεται και το ενεργειακό φορτίο που αποδίδεται στον αναβραστήρα της αποστακτικής στήλης C-2601. Στο διάγραμμα 7.8 παρίσταται η μεταβολή αυτή.



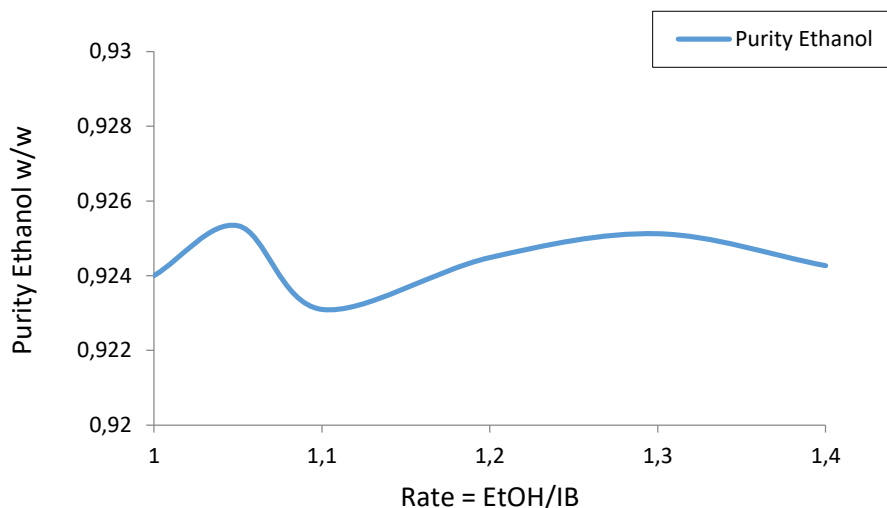
Διάγραμμα 7.8 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στο ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα της αποστακτικής στήλης C-2601.

Καθώς η ποσότητα της τροφοδοσίας αυξάνεται, είναι αναμενόμενη και η αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα στη στήλη. Κατά τη μεταβολή του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου από την τιμή $r_{Et/I} = 1,05$, που αποτελεί την τρέχουσα τιμή λειτουργίας της μονάδας, στην τιμή $r_{Et/I} = 1,1$ η ενεργειακή απαίτηση του αναβραστήρα αυξάνεται περίπου 5%.

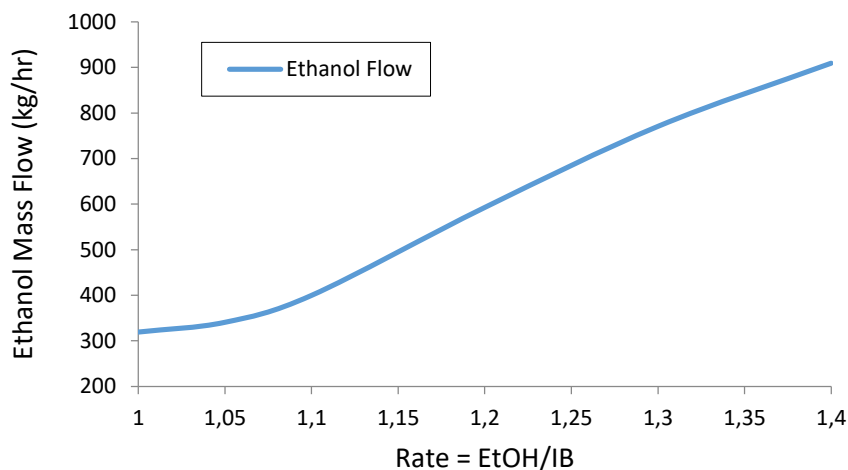
Με βάση την παραπάνω ανάλυση, η βέλτιστη τιμή για τον λόγο αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας είναι η $r_{Et/I} = 1,1$. Σε αυτήν την τιμή του λόγου επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη καθαρότητα του προϊόντος ETBE, χωρίς ταυτόχρονα να αυξάνονται σημαντικά οι ενεργειακές καταναλώσεις της στήλης κλασμάτωσης του ETBE.

7.1.4 Αποστακτική στήλη C-2604

Στην συνέχεια, μελετάται η επίδραση του λόγου r στο τελευταίο στάδιο του διαχωρισμού, που αποτελεί την στήλη διαχωρισμού αιθανόλης/νερού. Στο διάγραμμα 7.9 παρουσιάζεται η καθαρότητα της αιθανόλης ανακύκλωσης, ενώ στο διάγραμμα 7.10 φαίνεται η ποσότητα της αιθανόλης που ανακυκλώνεται.



Διάγραμμα 7.9 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην καθαρότητα της αιθανόλης ανακύκλωσης.

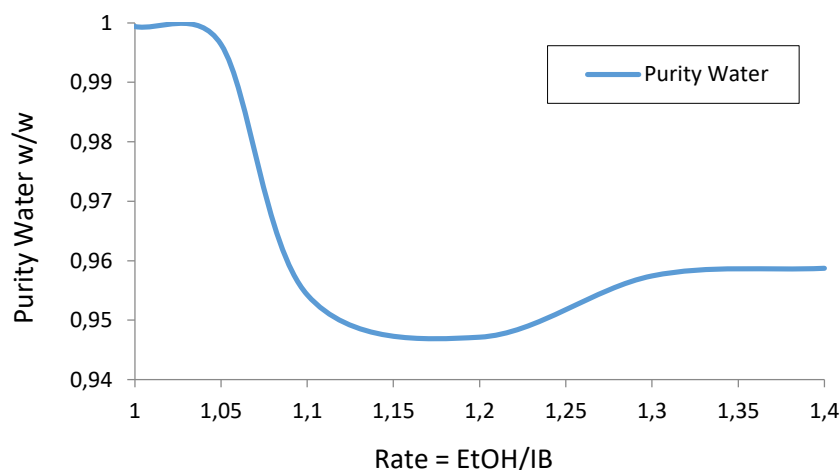


Διάγραμμα 7.10 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην ποσότητα της αιθανόλης ανακύκλωσης.

Στο διάγραμμα 7.9 παρατηρείται πως η καθαρότητα της αιθανόλης, για το διάστημα $r_{Et/I} = 1,0 - 1,05$ αυξάνεται ελαφρώς, έπειτα στο διάστημα $r_{Et/I} = 1,0 - 1,1$ μειώνεται παρουσιάζοντας ελάχιστο, ενώ στην συνέχεια αυξάνεται με πολύ μικρό ρυθμό. Στο διάγραμμα 7.10 φαίνεται πως η ποσότητα της αιθανόλης που ανακυκλοφορεί αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με τον λόγο αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας. Η συμπεριφορά

του διαγράμματος 7.10 είναι λογική, αφού με την αύξηση της αιθανόλης της τροφοδοσίας αυξάνεται και η αιθανόλη στην έξοδο της διεργασίας.

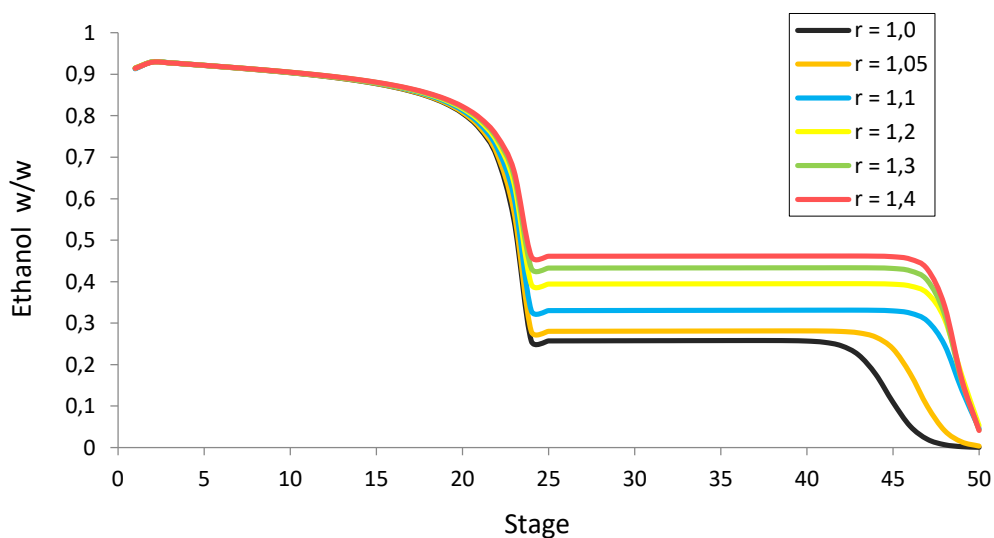
Παρακάτω στο διάγραμμα 7.11 παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου r στην καθαρότητα του νερού που ανακυκλώνεται.



Διάγραμμα 7.11 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην καθαρότητα του νερού ανακύκλωσης.

Στο διάγραμμα 7.11 φαίνεται πως η καθαρότητα του νερού της ανακύκλωσης, για το διάστημα $r_{Et/I} = 1,0 - 1,2$ μειώνεται σημαντικά, ενώ για το διάστημα $r_{Et/I} = 1,2 - 1,4$ αυξάνεται με μικρό ρυθμό.

Στη συνέχεια, στο διαγράμματα 7.12 απεικονίζεται το προφίλ συγκέντρωσης της αιθανόλης, στη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού, για τις διαφορετικές τιμές του λόγου $r_{Et/I}$.

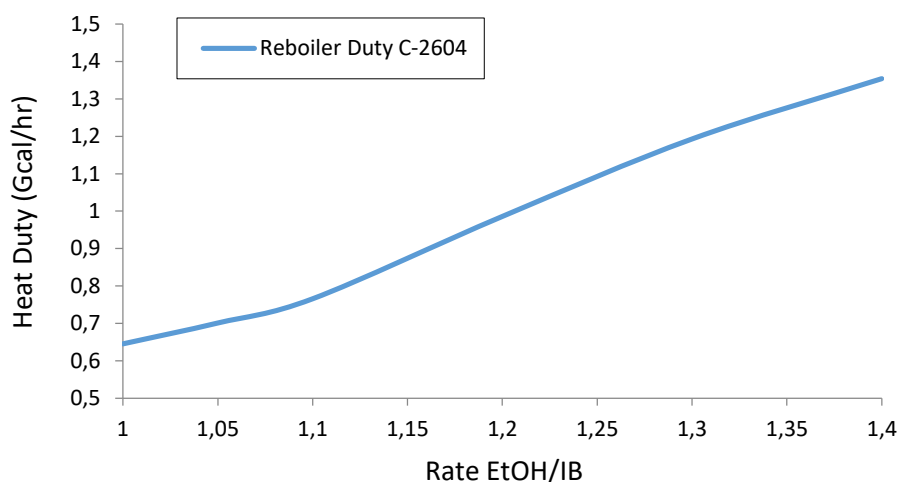


Διάγραμμα 7.12 Προφίλ συγκέντρωσης αιθανόλης στην στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας.

Στο διάγραμμα 7.12 είναι εμφανές πως με τη μεταβολή της αιθανόλης στην τροφοδοσία επηρεάζεται η κατανομή της αιθανόλης στη στήλη διαχωρισμού αιθανόλης/νερού, στο τμήμα της απογύμνωσης. Με την αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου η ποσότητα της αιθανόλης που εισέρχεται στην στήλη C-2604 είναι μεγαλύτερη, και δεδομένου ότι η σύσταση στο ρεύμα της κορυφής παραμένει σχεδόν σταθερή, η επιπλέον ποσότητα της αιθανόλης οδηγείται στον πυθμένα της στήλης.

Αντίθετη συμπεριφορά με την αιθανόλη παρουσιάζει το νερό, στη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού. Η κατανομή του νερού μέσα στη στήλη παρατίθεται στο διάγραμμα XII.1 του παραρτήματος XII. Επίσης, στο διάγραμμα XII.2 δίνεται και το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης.

Με την αλλαγή του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας μεταβάλλεται και το ενεργειακό φορτίο που αποδίδεται στον αναβραστήρα της αποστακτικής στήλης C-2604. Στο διάγραμμα 6.16 παρίσταται η μεταβολή αυτή.

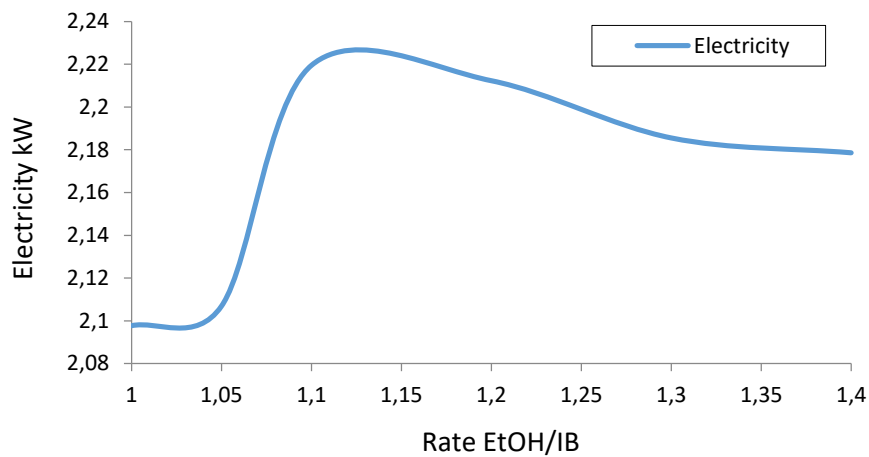


Διάγραμμα 7.13 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου στο ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα της αποστακτικής στήλης C-2604.

Καθώς αυξάνεται η ποσότητα της τροφοδοσίας της διεργασίας, αυξάνεται και η ποσότητα του ρεύματος που εισέρχεται στην στήλη C-2604, επομένως είναι αναμενόμενη και αύξηση του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα της στήλης.

7.1.5 Αντλία P-2604

Η μεταβολή του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου $r_{Et/I}$ της τροφοδοσίας επηρεάζει όχι μόνο την σύσταση του νερού της ανακυκλοφορίας, αλλά και την ποσότητά του. Η ποσότητα του νερού που εξέρχεται από την αποστακτική στήλη C-2604, έχει άμεση επίδραση στην αντλία P-2606A, μέσω της οποίας επιστρέφει στην στήλη της εκχύλισης. Η μεταβολή της ηλεκτρικής ισχύος της αντλίας συναρτήσει του λόγου r φαίνεται στο διάγραμμα 7.14.



Διάγραμμα 7.14 Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτυλενίου στην ηλεκτρική ισχύς της αντλίας P-2606A.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 7.14 η ηλεκτρική ισχύς της αντλίας αυξάνεται απότομα μέχρι την τιμή του λόγου $r_{Et/I} = 1,1$, ενώ στην συνέχεια μειώνεται με μικρότερο ρυθμό. Αυτό οφείλεται στην απαιτούμενη ποσότητα του νερού της ανακυκλοφορίας που αυξάνεται απότομα για την τιμή του λόγου $r_{Et/I} = 1,1$, ενώ στη συνέχεια μειώνεται με μικρότερο ρυθμό.

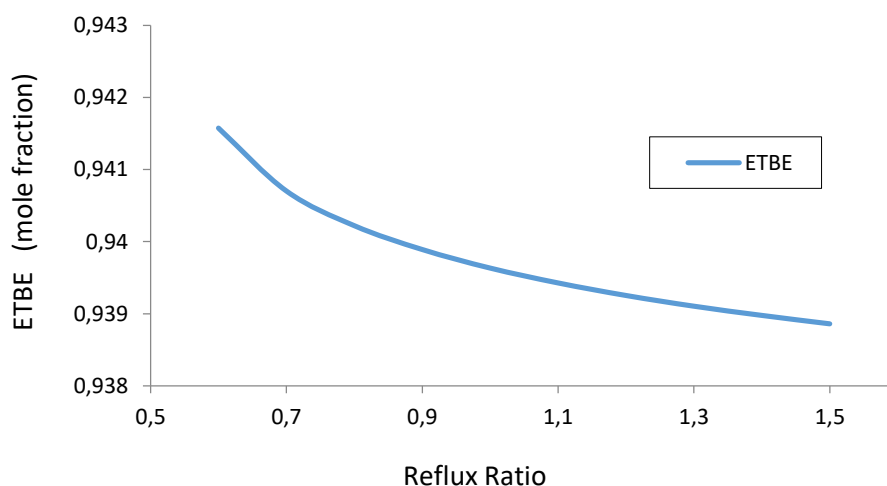
7.2 Λόγος αναρροής και δίσκος τροφοδοσίας στήλης C-2601

Σε αυτό το υποκεφάλαιο διεξάγεται ανάλυση των παραμέτρων της στήλης κλασμάτωσης ETBE C-2601. Μελετάται η επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης και του δίσκου της τροφοδοσίας, στις καθαρότητες των ρευμάτων εξόδου.

7.2.1 Λόγος αναρροής

Ο λόγος αναρροής της στήλης C-2601 υπολογίστηκε κατά την διεξαγωγή της προσομοίωσης ίσος με 1. Οι τιμές που εξετάζονται για τον λόγο αναρροής είναι μεταξύ των 0,6 – 1,5. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ρευμάτων εξόδου.

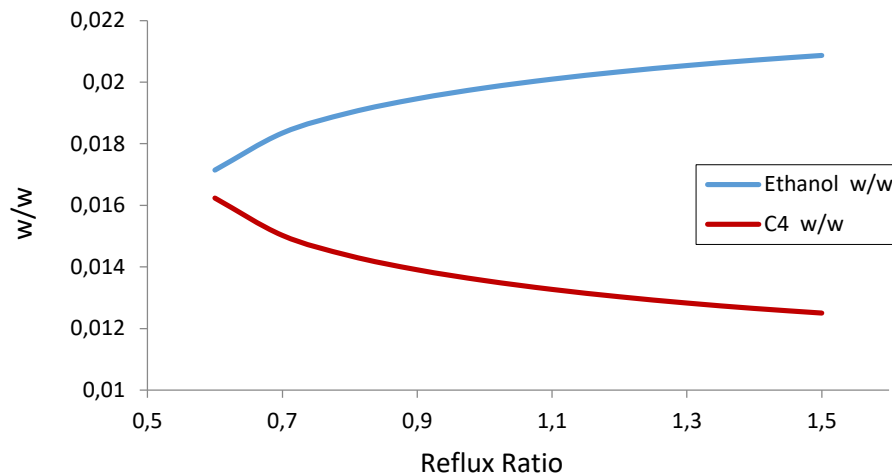
Η καθαρότητα (κατά μάζα) του προϊόντος ETBE δεν μεταβάλλεται με την αλλαγή του λόγου αναρροής της στήλης. Αυτό συμβαίνει λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους του ETBE σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά. Το ποσοστό (κατά mole), όμως, του ETBE μεταβάλλεται σύμφωνα με το διάγραμμα 7.15.



Διάγραμμα 7.15 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2601 στην καθαρότητα του ETBE.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα η αύξηση του λόγου αναρροής οδηγεί στην μείωση του ποσοστού του ETBE στο ρεύμα του πυθμένα της στήλης.

Για την καλύτερη κατανόηση της λειτουργίας της στήλης είναι αναγκαίο να διερευνηθεί η συμπεριφορά και των υπόλοιπων συστατικών, σε σχέση με τον λόγο αναρροής. Στο διάγραμμα 7.16 φαίνεται η περιεκτικότητά του προϊόντος σε αιθανόλη και υδρογονάνθρακες.

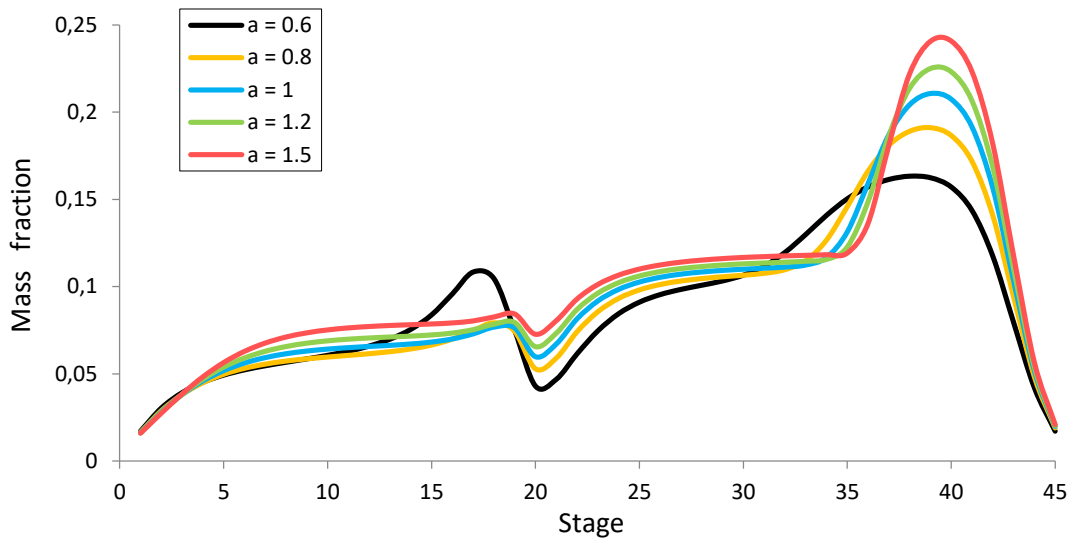


Διάγραμμα 7.16 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2601 στην σύσταση της αιθανόλης και των υδρογονανθράκων C₄ στο προϊόν ETBE.

Από το διάγραμμα 7.16 παρατηρείται πως η αύξηση του λόγου αναρροής της στήλης έχει ως αποτέλεσμα την κατανομή μεγαλύτερου ποσοστού αιθανόλης στον πυθμένα της στήλης, όπου λαμβάνεται το προϊόν ETBE, και την κατανομή των υδρογονανθράκων στην κορυφή. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης/βουτενίων στην κορυφή της στήλης, που έχει ως συνέπεια την κατανομή ορισμένης ποσότητας αιθανόλης στον πυθμένα. Η αύξηση της ποσότητας της αιθανόλης στον πυθμένα οδηγεί και στην μείωση του ποσοστού, κατά mole, του ETBE.

Το τελικό προϊόν ETBE, έτσι όπως προβλέπεται από τις προδιαγραφές του διωλιστηρίου, έχει περιεκτικότητα σε αιθανόλη 2,0 % και σε βουτένια C₄ μηδενική. Ο λόγος αναρροής της στήλης, για τον οποίο επιτυγχάνεται η πλησιέστερη σύσταση στις προδιαγραφές του διωλιστηρίου, είναι μεταξύ των τιμών 1,0 και 1,3. Για μικρότερες τιμές του λόγου αναρροής παρουσιάζεται σημαντική ποσότητα βουτενίων στο προϊόν, ενώ για μεγαλύτερες τιμές του λόγου αναρροής μειώνεται η καθαρότητα του προϊόντος.

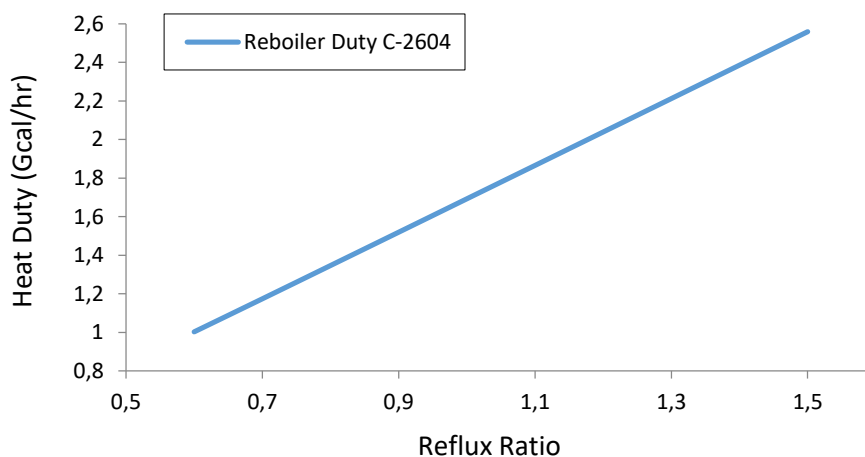
Στην συνέχεια, παρουσιάζεται το προφίλ συγκέντρωσης της αιθανόλης στην στήλη C-2601 για τους εξεταζόμενους λόγους αναρροής, ενώ στο παράρτημα XIII δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για το ETBE, το ισοβουτυλένιο και το ισοβουτάνιο.



Διάγραμμα 7.17 Προφίλ συγκέντρωσης αιθανόλης στην στήλη κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικούς λόγους αναρροής.

Από το διάγραμμα 7.17 φαίνεται πως για υψηλούς λόγους αναρροής η αιθανόλη κατανέμεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στο τμήμα του εμπλουτισμού της στήλης. Επιπλέον, για τον λόγο αναρροής 0,6 παρατηρείται μια απότομη αύξηση του ποσοστού της αιθανόλης, στους δίσκους 15 έως 20. Συμπεραίνεται, λοιπόν, πως η δημιουργία του αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης/βουτενίων πραγματοποιείται μεταξύ των λόγων αναρροής 0,6 και 0,8.

Με την αλλαγή του λόγου αναρροής μεταβάλλεται και το ενεργειακό φορτίο που αποδίδεται στον αναβραστήρα της αποστακτικής στήλης C-2601. Στο διάγραμμα 7.18 παρίσταται η μεταβολή αυτή.

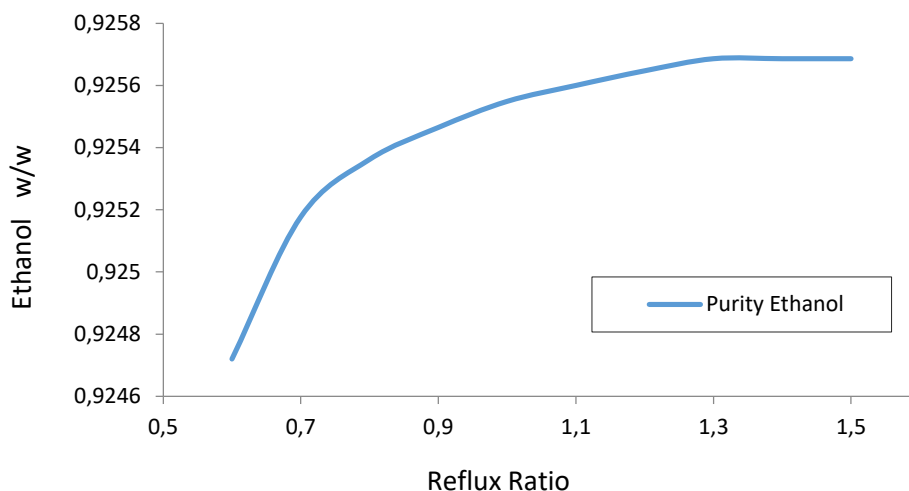


Διάγραμμα 7.18 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2601 στο ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα.

Από το διάγραμμα 7.18 φαίνεται πως η ενεργειακή κατανάλωση του αναβραστήρα μεταβάλλεται σημαντικά με την αλλαγή του λόγου αναρροής της στήλης. Εξετάζοντας τις τιμές του λόγου αναρροής 1,1 και 1,3 προκύπτει πως το ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα αυξάνεται κατά περίπου 20%.

Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως η βέλτιστη τιμή του λόγου αναρροής, στην οποία ικανοποιούνται οι προδιαγραφές του διυλιστηρίου αλλά ταυτόχρονα επιτυγχάνεται η ελάχιστη ενεργειακή κατανάλωση, είναι η τιμή 1,1.

Ακολουθως, στο διάγραμμα 7.19 φαίνεται η επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2601, στην καθαρότητα της αιθανόλης στο ρεύμα ανακύκλωσης.



Διάγραμμα 7.19 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2601 στην καθαρότητα της αιθανόλης της ανακυκλοφορίας.

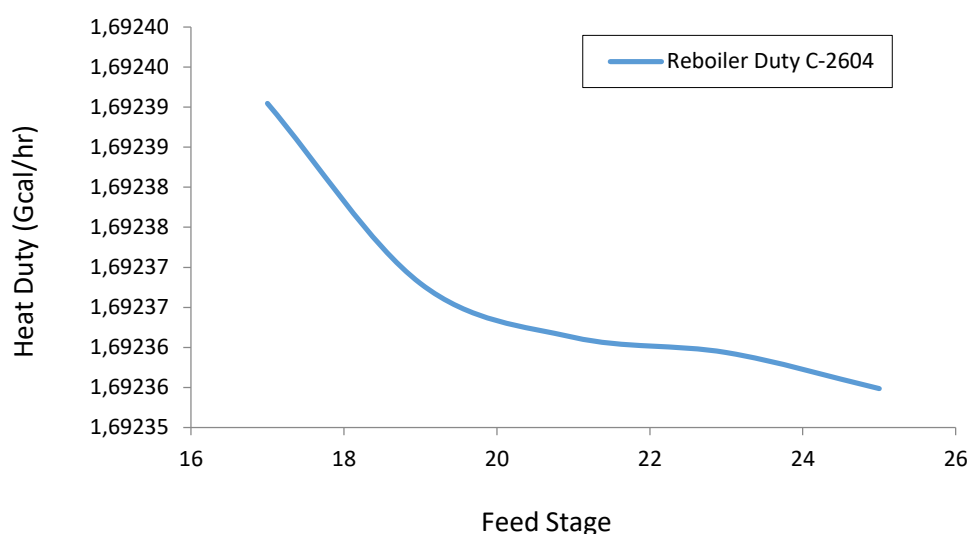
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, με την αύξηση του λόγου αναρροής της στήλης C-2601 εξέρχεται μικρότερη ποσότητα αιθανόλης στο ρεύμα κορυφής της στήλης. Αυτό έχει ως συνέπεια την ύπαρξη μικρότερης ποσότητας αιθανόλης στην τροφοδοσία της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού, που ακολουθεί σε επόμενο στάδιο, άρα και τον καλύτερο διαχωρισμό τους. Από το διάγραμμα 7.19 φαίνεται πως η καθαρότητα της αιθανόλης που ανακυκλώνεται αυξάνεται με τον λόγο αναρροής.

7.2.2 Δίσκος τροφοδοσίας C-2601

Η θέση της τροφοδοσίας της στήλης C-2601 βρίσκεται στον 21^ο δίσκο. Οι τιμές του δίσκου τροφοδοσίας που εξετάζονται είναι οι 17, 19, 21, 23 και 25.

Από τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης, διαπιστώθηκε πως με την αλλαγή του δίσκου της τροφοδοσίας δεν επηρεάζεται η σύσταση κανενός από τα δύο ρεύματα που εξέρχονται από την στήλη. Τα προφίλ συγκεντρώσεων των κύριων συστατικών της στήλης, για τους διαφορετικούς δίσκους εισόδου της τροφοδοσίας, δίνονται στο παράρτημα XIII.

Ακολουθως, στο διάγραμμα 7.20, φαίνεται η επίδραση του λόγου αναρροής το ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα της στήλης C-2601.



Διάγραμμα 7.20 Επίδραση του δίσκου τροφοδοσίας της στήλης C-2601 στο ενεργειακό φορτίο αναβραστήρα.

Καθώς η τροφοδοσία τοποθετείται σε δίσκους πλησιέστερους στον αναβραστήρα, είναι αναμενόμενη και η μείωση της ενεργειακής απαίτησης του. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 7.20, το ενεργειακό φορτίο του αναβραστήρα μειώνεται με την θέση της τροφοδοσίας, σε πολύ μικρό βαθμό.

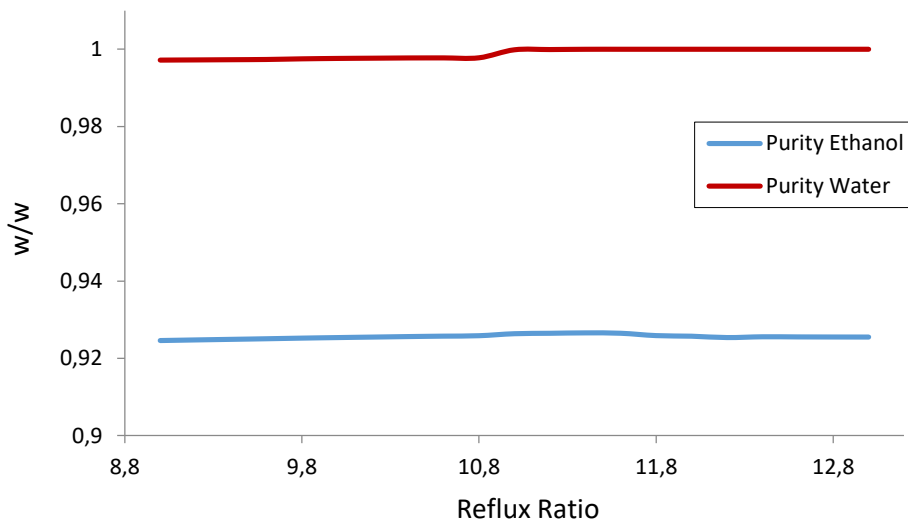
7.3 Λόγος αναρροής και δίσκος τροφοδοσίας στήλης C-2604

Στην συνέχεια, διεξάγεται ανάλυση των παραμέτρων της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού C-2604. Μελετάται η επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης και του δίσκου της τροφοδοσίας, στις καθαρότητες των ρευμάτων εξόδου.

7.3.1 Λόγος αναρροής

Ο λόγος αναρροής της στήλης C-2601 υπολογίστηκε κατά τη διεξαγωγή της προσομοίωσης ίσος με 10. Οι τιμές που εξετάζονται για τον λόγο αναρροής είναι μεταξύ των 9,0 – 13,0.

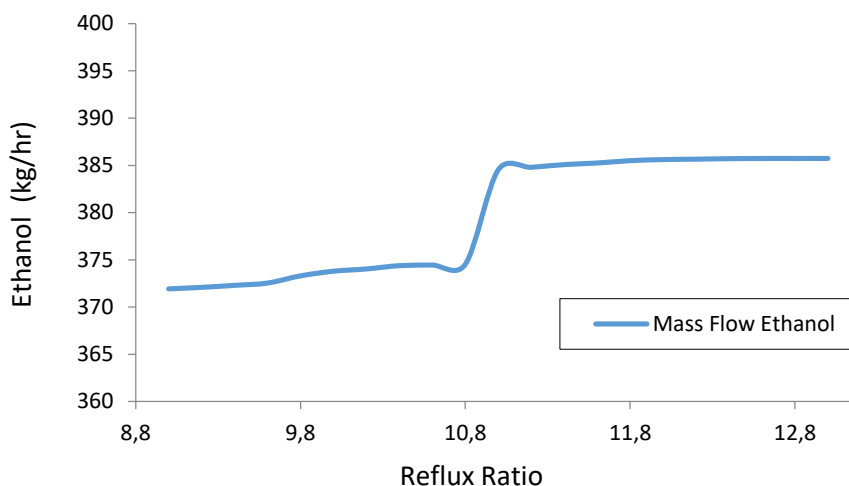
Στο διάγραμμα 7.21 παρίστανται η επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης, στις καθαρότητες των δύο ρευμάτων, νερού και αιθανόλης, που εξέρχονται.



Διάγραμμα 7.21 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2604 στην καθαρότητα της αιθανόλης και νερού των ρευμάτων ανακύκλωσης.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7.21 οι συστάσεις των ρευμάτων εξόδου της στήλης επηρεάζονται σε μικρό βαθμό από την αλλαγή του λόγου αναρροής. Πιο συγκεκριμένα, η καθαρότητα της αιθανόλης διαφέρει μέχρι μόλις 0,2%, για τις τιμές του λόγου αναρροής που εξετάστηκαν, με την μέγιστη καθαρότητα να εμφανίζεται για την τιμή 11,3. Για το νερό η καθαρότητα του αυξάνεται κατά 0,2% για λόγο αναρροής ίσο με 11,0, ενώ για μεγαλύτερους ή μικρότερους λόγους παραμένει σταθερή. Για την καλύτερη κατανόηση της λειτουργίας της στήλης είναι αναγκαίο να εξεταστεί και η ποσότητα της αιθανόλης που εξέρχεται στο ρεύμα της κορυφής.

Ακολούθως, στο διάγραμμα 7.22, φαίνεται η μαζική ροή του ρεύματος της αιθανόλης που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης.

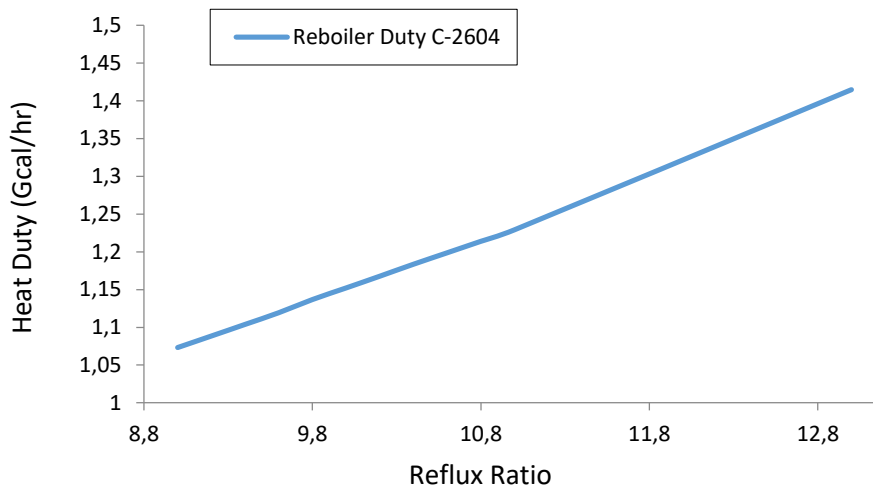


Διάγραμμα 7.22 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2604 στη μαζική ροή της αιθανόλης ανακύκλωσης.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7.22 με την αύξηση του λόγου αναρροής της στήλης, αυξάνεται η ποσότητα του ρεύματος της αιθανόλης που ανακυκλώνεται. Πιο αναλυτικά, για τους λόγους αναρροής 9,0 έως 11,0 η μαζική ροή της αιθανόλης αυξάνεται με χαμηλό ρυθμό, για το λόγο 11,0 αυξάνεται απότομα κατά 3%, ενώ για υψηλότερους λόγους παραμένει σχεδόν σταθερή.

Με βάση τα παραπάνω, αν και με μια πρώτη ματιά φαίνεται πως δεν μεταβάλλεται η καθαρότητα των συστατικών εξόδου, τελικά προκύπτει πως για τον λόγο αναρροής 11,0 ο διαχωρισμός είναι καλύτερος. Μια ποσότητα της αιθανόλης που κατανεμόταν στον πυθμένα της στήλης εξέρχεται στην κορυφή βελτιώνοντας την καθαρότητα του νερού στον πυθμένα και αυξάνοντας παράλληλα την ποσότητα της αιθανόλης στην κορυφή. Η ποσότητα της αιθανόλης που ανακυκλώνεται είναι πολύ μικρή σε σχέση με αυτήν που εισέρχεται στην τροφοδοσία της διεργασίας και κατά συνέπεια η μεταβολή, αυτή, δεν επηρεάζει τα υπόλοιπα στάδια. Επίσης, για λόγους αναρροής μεγαλύτερους του 11,0 ο διαχωρισμός δεν φαίνεται να βελτιώνεται. Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως για λόγους αναρροής μεγαλύτερους από το 11,0 έχει επιτευχθεί ο μέγιστος διαχωρισμός των συστατικών και περαιτέρω διαχωρισμός δεν είναι εφικτός, λόγω του σχηματισμού αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης/νερού.

Στην συνέχεια, στο διάγραμμα 7.23, παρουσιάζεται η μεταβολή του ενεργειακού φορτίου του αναβραστήρα της αποστακτικής στήλης C-2601, σε συνάρτηση με τον λόγο αναρροής της στήλης.



Διάγραμμα 7.23 Επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης C-2604 στο ενεργειακό φορτίο αναβραστήρα συναρτήσει του λόγου αναρροής της στήλης C-2604.

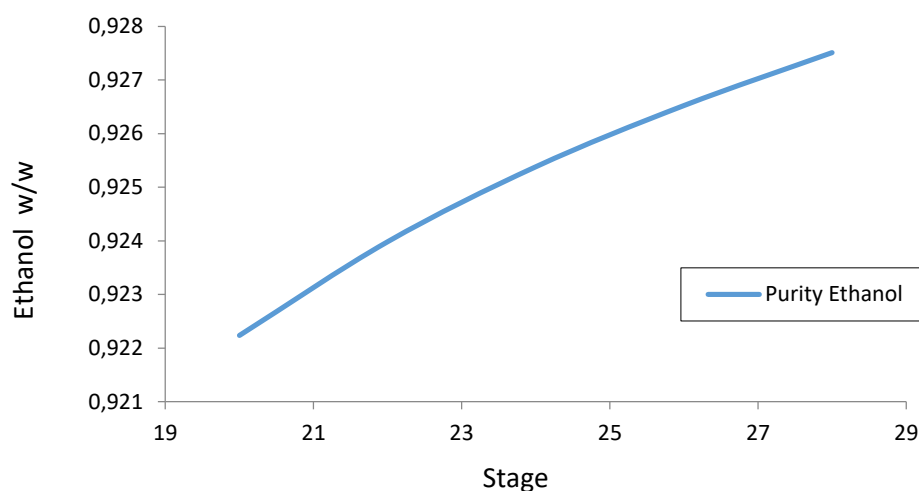
Καθώς η ποσότητα της ανακυκλοφορίας μέσα στην στήλη αυξάνεται, είναι αναμενόμενη και η αύξηση της ενεργειακής απαίτησης του αναβραστήρα. Κατά την μεταβολή του λόγου αναρροής από την τιμή 10,0, που αποτελεί την τρέχουσα τιμή λειτουργίας, στην τιμή 11,0, που βελτιώνεται ο διαχωρισμός, η ενεργειακή απαίτηση του αναβραστήρα αυξάνεται περίπου 7%.

Η μεταβολή της ποσότητας της αιθανόλης που ανακυκλώνεται είναι αρκετά μικρή σε σχέση με την αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης της στήλης και κατά συνέπεια η επιλογή του λόγου αναρροής ίσου με 11,0 δεν κρίνεται συμφέρουσα. Συνεπώς, η βέλτιστη τιμή του λόγου αναρροής κρίνεται η τιμή 10,0.

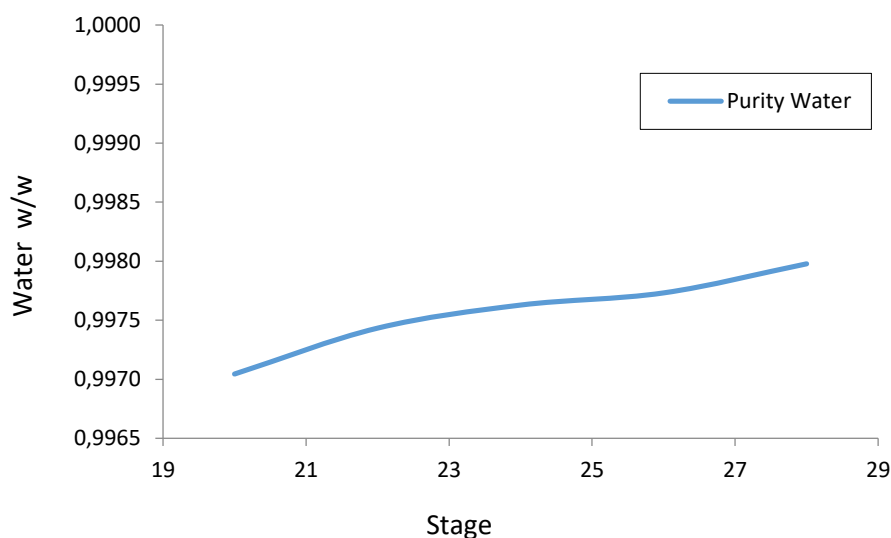
7.3.2 Δίσκος τροφοδοσίας

Η θέση της τροφοδοσίας της στήλης C-2604 βρίσκεται στον 24^ο δίσκο. Οι τιμές του δίσκου τροφοδοσίας που εξετάζονται είναι οι 20, 22, 24, 26 και 28. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα ρεύματα αιθανόλης και νερού που εξέρχονται από την αποστακτική στήλη και ανακυκλώνονται.

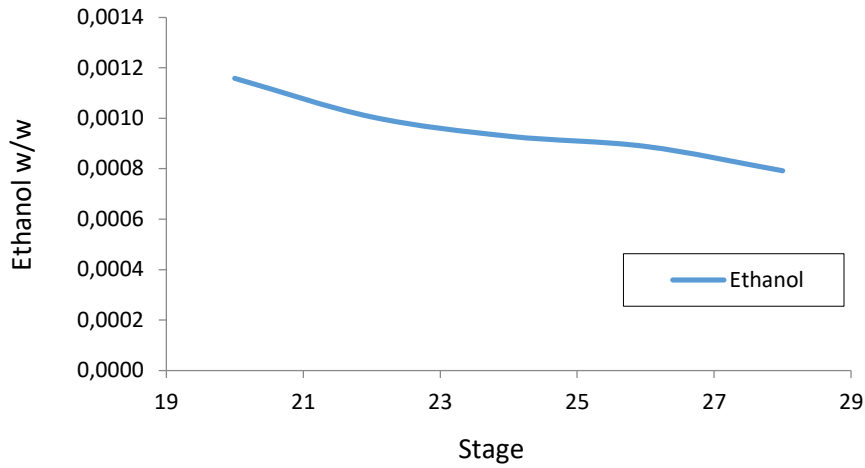
Στο διάγραμμα 7.24, φαίνεται η επίδραση του λόγου αναρροής στην καθαρότητα της αιθανόλης, ενώ στο διάγραμμα 7.25 φαίνεται η επίδραση στην καθαρότητα του νερού. Επίσης, στο διάγραμμα 7.26 παρίσταται το ποσοστό της αιθανόλης στο ρεύμα του νερού.



Διάγραμμα 7.24 Επίδραση του δίσκου της τροφοδοσίας της στήλης C-2604 στην καθαρότητα της αιθανόλης ανακύκλωσης.



Διάγραμμα 7.25 Επίδραση του δίσκου της τροφοδοσίας της στήλης C-2604 στην καθαρότητα του νερού ανακύκλωσης.



Διάγραμμα 7.26 Επίδραση του δίσκου της τροφοδοσίας της στήλης C-2604 στην περιεκτικότητα της αιθανόλης στο ρεύμα του νερού ανακύκλωσης.

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται πως με την αύξηση του δίσκου της τροφοδοσίας της στήλης αυξάνονται τόσο η καθαρότητα της αιθανόλης, όσο και η καθαρότητα του νερού. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού υπάρχουν περισσότεροι δίσκοι στο τμήμα της απογύμνωσης της στήλης, για τον διαχωρισμό της αιθανόλης. Καθώς η αιθανόλη κατανέμεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην κορυφή της στήλης, παράλληλα βελτιώνεται και η καθαρότητα του πυθμένα.

7.4 Πίεση λειτουργίας στήλης C-2603

Σε αυτό το υποκεφάλαιο μελετάται η πίεση λειτουργίας της στήλης εκχύλισης C-2603. Όπως είναι γνωστό από τη θερμοδυναμική ο παράγοντας που καθορίζει τον διαχωρισμό των συστατικών στην διεργασία της εκχύλισης είναι η θερμοκρασία. Όμως, ο παράγοντας που καθορίζει τη μεγαλύτερη απαίτηση σε ενέργεια, και κατά συνέπεια σε κόστος λειτουργίας, είναι η πίεση. Η πίεση λειτουργίας της στήλης εκχύλισης είναι απαραίτητο να έχει τέτοια τιμή ώστε να εξασφαλίζεται η ύπαρξη όλων των συστατικών στην υγρή φάση, ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί υγρή εκχύλιση. Στα πλαίσια της μελέτης της μείωσης των ενεργειακών αναγκών της διεργασίας προσδιορίστηκε η οριακή πίεση στην οποία θα μπορεί η στήλη εκχύλισης να λειτουργεί με ασφάλεια. Για τον λόγο αυτό, υπολογίστηκε η πίεση σημείου φυσαλίδας (bubble point) για το ρεύμα των ραφιναρισμένων υδρογονανθράκων, που εξέρχονται από την κορυφή της στήλης C-2603. Ο υπολογισμός έγινε με χρήση δοχείου εκτόνωσης, ελέγχοντας την πίεση στην οποία εμφανίζεται η πρώτη φυσαλίδα στο ρεύμα. Σύμφωνα με το συγκεκριμένο θερμοδυναμικό μοντέλο η συμπίεση του ρεύματος στην στήλη εκχύλισης εξασφαλίζεται σε πίεση ίση με 4,5 bar. Καθώς το σύστημα αποτελείται από ιδιαίτερα πτητικά συστατικά, και για να διασφαλιστεί το όποιο πιθανό σφάλμα στους υπολογισμούς, χρησιμοποιείται ένα περιθώριο σφάλματος του μοντέλου της τάξης των 3,5 bar, οπότε προτείνεται πίεση λειτουργίας ίση με 8 bar. Αντίθετα, η πίεση που λειτουργεί η στήλη της εκχύλισης C-2603, στην μονάδα M-2600 του διυλιστηρίου της Motor Oil, είναι ίση με 18,6 bar.

Κατά τη διεργασία της εκχύλισης, η συνολική ενεργειακή κατανάλωση περιλαμβάνει την ενέργεια που απαιτείται για την διατήρηση της πίεσης της σταθερής και την απαιτούμενη ενέργεια για την λειτουργία των αντλιών, που φέρουν τα ρεύματα τροφοδοσίας στη στήλη. Η πίεση διατηρείται σταθερή με την βοήθεια ροής αζώτου, το οποίο δεν αναπαρίσταται στην προσομοίωση και επομένως δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενεργειακής του κατανάλωσής. Για τις αντλίες εξετάζεται η ενεργειακή τους απαίτηση για την πίεση λειτουργίας της μονάδας (18,6 bar) και την προτεινόμενη πίεση των 8 bar. Στον πίνακα 7.1 φαίνεται η επίδραση της πίεσης στην ηλεκτρική ισχύ της αντλίας P-2607, που οδηγεί το νερό στην είσοδο της στήλης, ενώ στον πίνακα 7.2 φαίνεται η επίδραση της πίεσης στην ισχύ της αντλίας P-2609, που φέρει το ρεύμα τροφοδοσίας στην στήλη.

Πίνακας 7.1 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2603 στην ηλεκτρική ισχύ της αντλίας P-2607.

P – 2607	
Pressure [bar]	Energy [kW]
18,6	1,79
8,0	0,81

Πίνακας 7.2 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2603 στην ηλεκτρική ισχύ αντλίας P-2603.

P – 2603	
Pressure [bar]	Energy [kW]
18,6	26,4
8,0	8,0

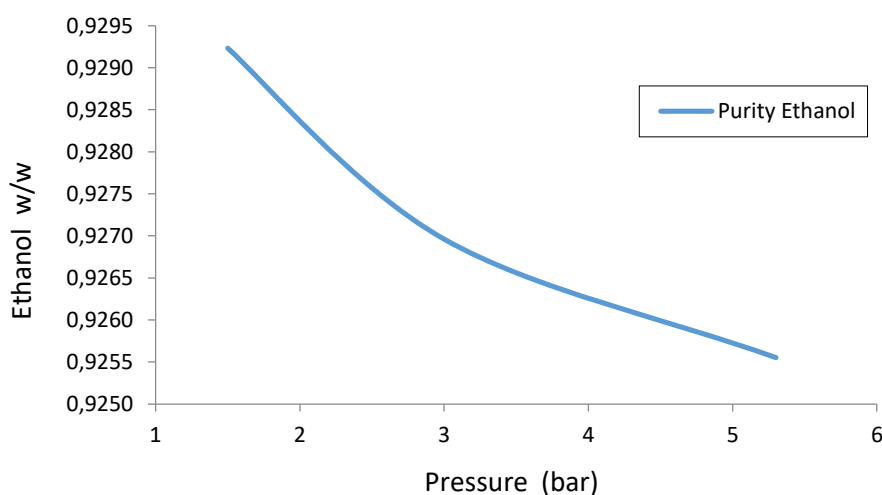
Όπως φαίνεται στον πίνακα 7.1 η ηλεκτρική ισχύς της αντλίας P-2607 είναι σχεδόν η μισή για την πίεση 8,0 bar, έναντι της υφιστάμενης πίεσης, 18,6 bar. Αντίστοιχα, για την αντλία P-2603 είναι σχεδόν 3 φορές μικρότερη για την προτεινόμενη πίεση 8,0 bar, έναντι της πίεσης 18,6 bar. Είναι εμφανές πως η μείωση της πίεσης οδηγεί σε μείωση των ενεργειακών καταναλώσεων των αντλιών.

7.5 Πίεση λειτουργίας στήλης C-2604

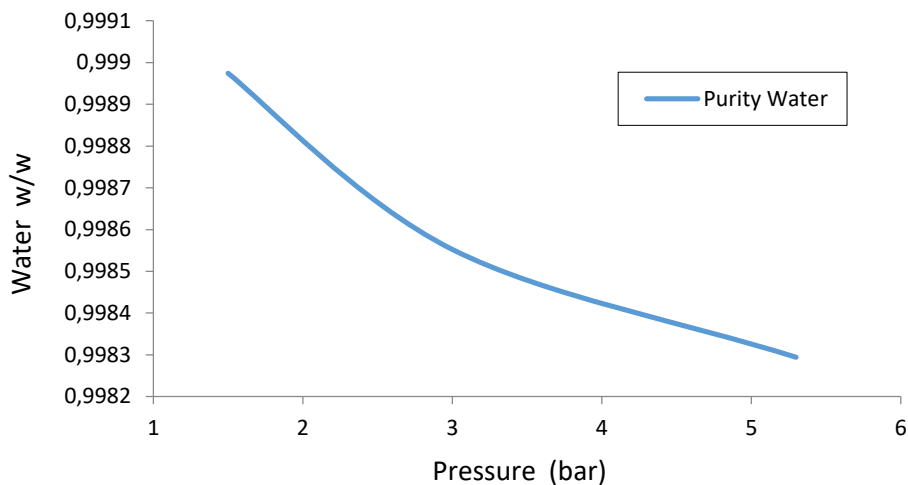
Όπως είναι γνωστό η πίεση αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα στην λειτουργία των αποστακτικών στηλών. Οι χαμηλές πιέσεις ευνοούν τους διαχωρισμούς όπως, επίσης, και το κόστος λειτουργίας. Η πίεση λειτουργίας της αποστακτικής στήλης C-2604 του διυλιστηρίου της Motor Oil, είναι ίση με 5,3 bar. Η τιμή αυτή είναι ιδιαίτερα υψηλή για τον διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης/νερού ο οποίος μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματικά σε πιέσεις λίγο μεγαλύτερες από την ατμοσφαιρική.

Παρακάτω εξετάζονται οι καθαρότητες της αιθανόλης και του νερού στην έξοδο της στήλης και οι ενεργειακές καταναλώσεις της στήλης, για τις τιμές της πίεσης 1,5 , 3,0 και 5,3 bar.

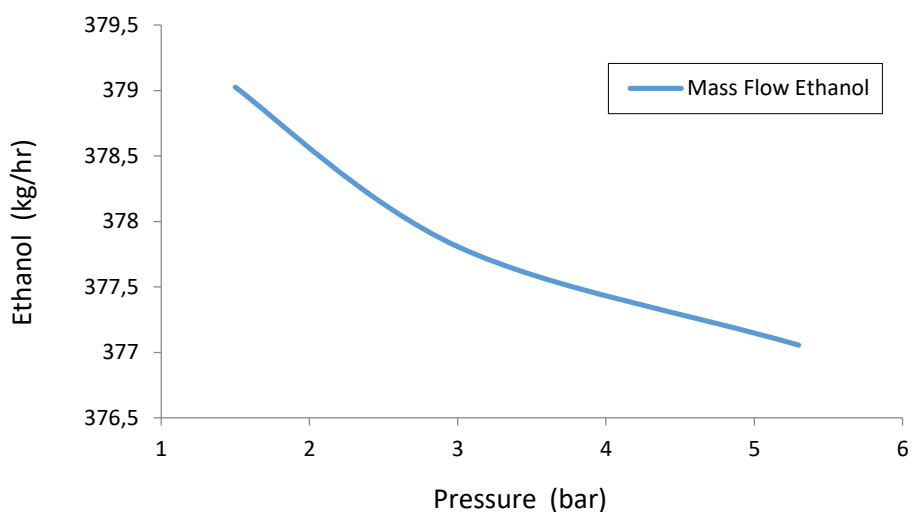
Στα διαγράμματα 7.27 και 7.28 φαίνονται οι καθαρότητες των ρευμάτων, στην έξοδο της αποστακτικής στήλης, σε συνάρτηση με την πίεση. Στο διάγραμμα 7.29 φαίνεται η μεταβολή της ποσότητας της αιθανόλης που ανακυκλοφορεί, ενώ στο διάγραμμα 7.30 το ποσοστό της αιθανόλης στο ρεύμα του νερού.



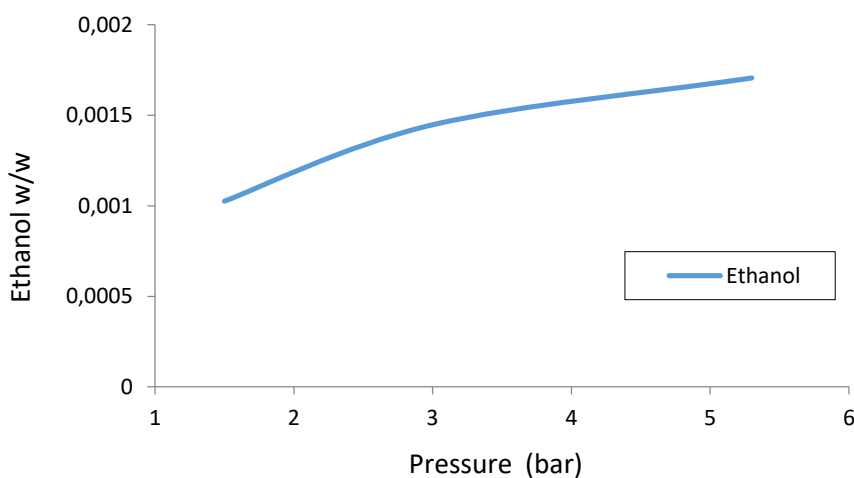
Διάγραμμα 7.27 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στην καθαρότητα της αιθανόλης ανακύκλωσης.



Διάγραμμα 7.28 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στην καθαρότητα του νερού ανακύκλωσης.



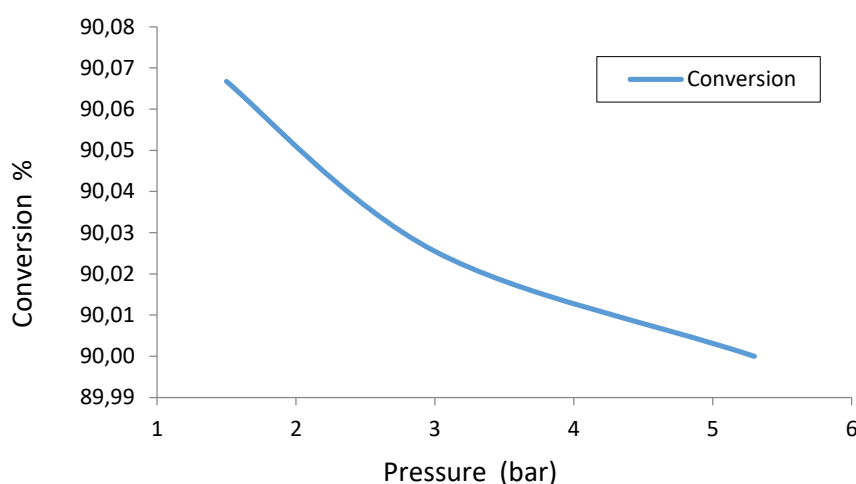
Διάγραμμα 7.29 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στην ποσότητα της αιθανόλης ανακύκλωσης.



Διάγραμμα 7.30 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στη ποσότητα της αιθανόλης στο νερό ανακύκλωσης.

Είναι εμφανές από τα παραπάνω διαγράμματα, πως στις χαμηλότερες πιέσεις επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός καθώς αυξάνονται οι καθαρότητες και στα δύο ρεύματα αλλά και η ποσότητα της αιθανόλης που ανακυκλοφορεί.

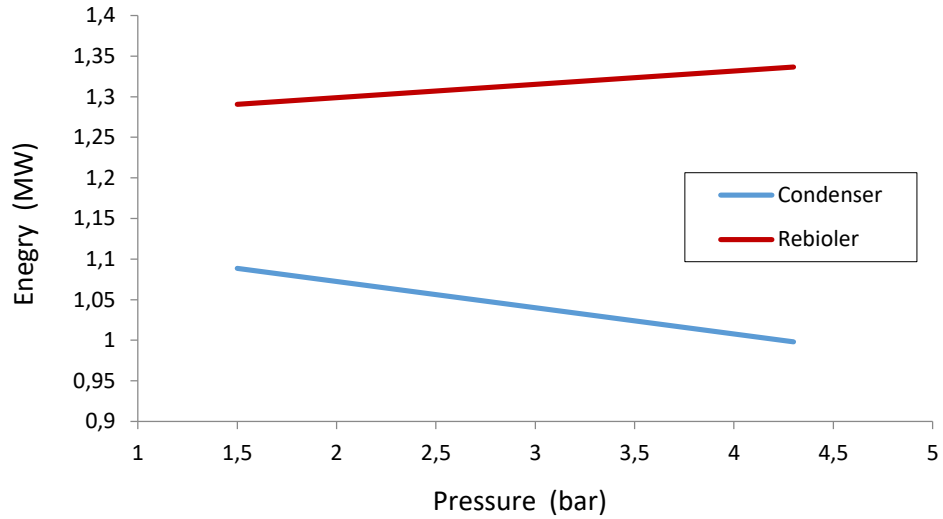
Η αιθανόλη που εξέρχεται από τη στήλη C-2604 επιστρέφει ξανά στην τροφοδοσία της διεργασίας. Καθώς σε χαμηλές πιέσεις η ποσότητα της αιθανόλης που ανακυκλοφορεί είναι μεγαλύτερη, είναι αναμενόμενη και η επίτευξη μεγαλύτερης μετατροπής της αντίδρασης. Στο διάγραμμα 7.31 παρουσιάζεται η μεταβολή της μετατροπής της αντίδρασης συναρτήσει της πίεσης της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού.



Διάγραμμα 7.31 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στην μετατροπή της αντίδρασης.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 7.31 η μετατροπή της αντίδρασης αυξάνεται με τη μείωση της πίεσης της στήλης C-2604.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα ενεργειακά οφέλη από την μείωση της πίεσης της στήλης C-2604. Στο διάγραμμα 6.35 παρίστανται οι ενεργειακές καταναλώσεις του αναβραστήρα και του συμπυκνωτήρα της στήλης C-2604 συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της.



Διάγραμμα 7.32 Επίδραση της πίεσης της στήλης C-2604 στις ενεργειακές απαιτήσεις του αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα της στήλης.

Με τη μείωση της πίεσης της στήλης, παρότι η ενεργειακή απαίτηση του αναβραστήρα μειώνεται, φαίνεται πως η ενεργειακή απαίτηση του συμπυκνωτήρα αυξάνεται κατά το διπλάσιο ποσό.

8 Οικονομική αριστοποίηση

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των παραγόντων που επιδρούν στην καθαρότητα του προϊόντος ΕΤΒΕ και στις ενεργειακές καταναλώσεις που αφορούν σε συγκεκριμένα στάδια της διεργασίας. Από την ανάλυση αυτή προέκυψε ο βέλτιστος λόγος αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας ($r_{ET/I}$), που οδηγεί στην μέγιστη παραγωγή του ΕΤΒΕ, ίσος με 1,1, η ελάχιστη πίεση στην οποία η στήλη της εκχύλισης λειτουργεί με ασφάλεια ίση με 8 bar και η βέλτιστη πίεση λειτουργίας της στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού, κατά την οποία μειώνονται οι θερμικές απαιτήσεις του αναβραστήρα και επιτυγχάνονται, παράλληλα, αποδοτικότεροι διαχωρισμοί των συστατικών, ίση με 1,5 bar.

Στο παρόν κεφάλαιο, με βάση τις βέλτιστες αυτές συνθήκες, μελετώνται οι εξής περιπτώσεις:

- Μείωση της πίεσης της στήλης εκχύλισης C-2603.
- Μείωση της πίεσης της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού C-2604.
- Μείωση της πίεσης της στήλης C-2603 και της στήλης C-2604 ταυτόχρονα.
- Αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας.
- Αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας με ταυτόχρονη μείωση της πίεσης των στηλών C-2603 και C-2604.

Για κάθε εξεταζόμενη περίπτωση υπολογίζονται οι συνολικές απαιτήσεις της διεργασίας σε ατμό θέρμανσης, νερό ψύξης και ηλεκτρισμό και στην συνέχεια, το συνολικό λειτουργικό κόστος, σύμφωνα με τις εξισώσεις που παρουσιάστηκαν στα υποκεφάλαια 5.51 και 5.52. Τέλος, ακολουθεί αξιολόγηση ως προς την εξοικονόμηση της ενέργειας και του συνολικού κόστους, σε σύγκριση με την υφιστάμενη διεργασία, όπως παρουσιάστηκε στο υποκεφάλαιο 5.5.3.

8.1 Μείωση πίεσης της στήλης εκχύλισης C-2603

Η βασική λειτουργική παράμετρος που εξετάζεται είναι η πίεση της στήλης εκχύλισης, η οποία μειώνεται στα 8 bar. Με τη μείωση της πίεσης της στήλης εκχύλισης μεταβάλλονται οι καταναλώσεις και των τριών ηλεκτρικών αντλιών που υπάρχουν στην διεργασία και επομένως η συνολική απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια. Αντίθετα, οι απαιτήσεις σε ατμό θέρμανσης και νερό ψύξης δεν επηρεάζονται καθόλου. Τα αποτελέσματα για την συνολική ηλεκτρική ενέργεια και κατά συνέπεια για το συνολικό κόστος λειτουργίας, παρατίθενται στον πίνακα 8.1 και συγκρίνονται με τα αποτελέσματα της υφιστάμενης διεργασίας.

Πίνακας 8.1 Απαιτήσεις και κόστος ηλεκτρικής ενέργειας με μείωση της πίεσης της στήλης εκχύλισης C-2603.

	Ισχύς αντλιών (kW)	Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου (ΤΙΠ/hr) *10 ⁻³	Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (€/hr)
P-2603	8,04	2,47	1,40
P-2609	2,63	0,81	0,46
P-2607	0,81	0,25	0,14
Σύνολο	11,49	3,53	2,00
Ετησίως	82,7 MW	25,39 tn	14,4 χιλ€
Υφιστάμενη διεργασία	232,0 MW	71,29 tn	40,4 χιλ€
Όφελος	149,3 MW	45,90 tn	26,0 χιλ€

Από τον πίνακα 8.1 φαίνεται πως το ετήσιο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας μειώνεται κατά 26,0 χιλ€, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 64,4%, δηλαδή μειώνεται κάτω από μισό του αρχικού κόστους.

Το ετήσιο συνολικό κόστος του ατμού θέρμανσης και της ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίζεται ίσο με 2807,1 χιλ€, μειώνεται δηλαδή κατά 0,9% σε σχέση με την υφιστάμενη διεργασία. Αν και οι ενεργειακές καταναλώσεις μειώνονται σε μεγάλο ποσοστό, λόγω της μικρής συνεισφοράς τους στο συνολικό κόστος, τελικά το συνολικό κόστος λειτουργίας δεν επηρεάζεται σημαντικά. Υπενθυμίζεται πως στη συγκεκριμένη ανάλυση δεν έχει ληφθεί υπόψη η ενέργεια που απαιτείται για να διατηρηθεί σταθερή η πίεση της στήλης, επομένως στην πραγματική διεργασία αναμένεται να εμφανιστεί ακόμη μεγαλύτερη μεταβολή.

8.2 Μείωση πίεσης της στήλης απόσταξης C-2604

Στη συνέχεια, εξετάζεται η μείωση της πίεσης της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού στην τιμή 1,5 bar. Μειώνοντας την πίεση στην στήλης C-2604 μεταβάλλονται τόσο η κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας, όσο και οι απαιτήσεις σε ατμό θέρμανσης και νερό ψύξης της προσομοίωσης. Οι συνολικές ενεργειακές καταναλώσεις της προσομοίωσης και το αντίστοιχο κόστος λειτουργίας παρατίθενται στους πίνακες 8.2, 8.3 και 8.4.

Πίνακας 8.2 Ενεργειακές απαιτήσεις και κόστος ατμού θέρμανσης με μείωση της πίεσης της στήλης C-2604.

	Φορτίο αναβραστήρα (Gcal/hr)	Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου (ΤΙΠ/hr)	Κόστος ατμού θέρμανσης (€/hr)
C-2601	1,694	0,282	230,3
C-2604	1,111	0,185	151,0
Σύνολο	2,805	0,468	381,3
Ετησίως	20197 Gcal	3366 tn	2745,1 χιλ€
Υφιστάμενη διεργασία	20548 Gcal	3424 tn	2792,8 χιλ€
Όφελος	351 Gcal	58 tn	47,7 χιλ€

Το ετήσιο κόστος ατμού θέρμανσης μειώνεται κατά 47,7 χιλ€ το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 1,7%.

Πίνακας 8.3 Ενεργειακές απαιτήσεις νερού ψύξης με μείωση της πίεσης της στήλης C-2604.

	Φορτίο συμπυκνωτήρα (Gcal/hr)
C-2601	3,477
C-2604	0,936
Σύνολο	4,413
Ετησίως	31777 Gcal
Υφιστάμενη διεργασία	31090 Gcal
Όφελος	- 687 Gcal

Η ετήσια ενεργειακή απαίτηση σε ψύξη αυξάνεται κατά 687 Gcal, δηλαδή κατά 2,2%.

Πίνακας 8.4 Απαιτήσεις και κόστος ηλεκτρικής ενέργειας με μείωση της πίεσης της στήλης C-2604.

	Ισχύς αντλιών (kW)	Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου (ΤΙΠ/hr) *10⁻³	Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (€/hr)
P-2603	27,49	8,442	4,78
P-2609	0,21	0,064	0,04
P-2607	2,10	0,645	0,37
Σύνολο	29,80	9,152	5,18
Ετησίως	214,6 MW	65,89 tn	37,3 χιλ€
Υφιστάμενη διεργασία	232,0 MW	71,29 tn	40,4 χιλ€
Όφελος	17,4 MW	5,35 tn	3,0 χιλ€

Το ετήσιο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας μειώνεται κατά 3,0 χιλ€, δηλαδή κατά 7,5% της ηλεκτρικής ενέργειας.

Το ετήσιο συνολικό κόστος του ατμού θέρμανσης και της ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίζεται ίσο με 2782,4 χιλ€, μειώνεται δηλαδή κατά 1,8% σε σχέση με την υφιστάμενη διεργασία. Παρότι η εξοικονόμηση του κόστους θέρμανσης, που επιτυγχάνεται από την μείωση της πίεσης της στήλης C-2604 σε 1,5 bar, είναι σημαντική, λόγω του υψηλού κόστους λειτουργίας της μονάδας, το συνολικό κόστος μεταβάλλεται σε μικρό ποσοστό. Στην συγκεκριμένη ανάλυση επίσης δεν λαμβάνεται υπόψη η ενέργεια που απαιτείται για την διατήρηση της πίεσης της στήλης οπότε στην πραγματική διεργασία αναμένεται μεγαλύτερη μεταβολή.

8.3 Μείωση πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.

Σε αυτό το υποκεφάλαιο εξετάζονται η μείωση της πίεσης της στήλης εκχύλισης στα 8 bar και η μείωση της πίεσης της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού στα 1,5 bar, ταυτόχρονα. Τα αποτελέσματα για τις συνολικές ενεργειακές καταναλώσεις της προσομοίωσης και το συνολικό κόστος λειτουργίας, συγκριτικά με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της υφιστάμενης διεργασίας, παρατίθενται στους πίνακες 8.5, 8.6 και 8.7.

Πίνακας 8.5 Ενεργειακές απαιτήσεις και κόστος ατμού θέρμανσης με μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.

	Φορτίο αναβραστήρα (Gcal/hr)	Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου (ΤΙΠ/hr)	Κόστος ατμού θέρμανσης (€/hr)
C-2601	1,694	0,282	230,3
C-2604	1,110	0,185	150,9
Σύνολο	2,805	0,467	381,2
Ετησίως	20195 Gcal	3366 tn	2744,8 χιλ€
Υφιστάμενη διεργασία	20548 Gcal	3424 tn	2792,8 χιλ€
Όφελος	353 Gcal	59 tn	48,0 χιλ€

Το ετήσιο κόστος ατμού θέρμανσης μειώνεται κατά 1,7%.

Πίνακας 8.6 Ενεργειακές απαιτήσεις νερού ψύξης με μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.

	Φορτίο συμπυκνωτήρα (Gcal/hr)
C-2601	3,477
C-2604	0,936
Σύνολο	4,413
Ετησίως	31777 Gcal
Υφιστάμενη διεργασία	31090 Gcal
Όφελος	- 687 Gcal

Η ετήσια ενεργειακή απαίτηση σε ψύξη αυξάνεται κατά 2,2%.

Πίνακας 8.7 Απαιτήσεις και κόστος ηλεκτρικής ενέργειας με μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.

	Ισχύς αντλιών (kW)	Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου (ΤΙΠ/hr) *10 ⁻³	Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (€/hr)
P-2603	8,04	2,470	1,40
P-2609	0,21	0,064	0,04
P-2607	0,81	0,250	0,14
Σύνολο	9,07	2,784	1,58
Ετησίως	65,3 MW	20,04 tn	11,3 χιλ€
Υφιστάμενη διεργασία	232,0 MW	71,29 tn	40,4 χιλ€
Όφελος	166,7 MW	51,20 tn	29,0 χιλ€

Το ετήσιο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας μειώνεται κατά 71,9%. Η εξοικονόμηση της ηλεκτρικής ενέργειας, σε αυτήν την περίπτωση, παρουσιάζεται ιδιαίτερα υψηλή.

Το ετήσιο συνολικό κόστος του ατμού θέρμανσης και της ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίζεται ίσο με 2756,1 χιλ€, μειώνεται δηλαδή, κατά 77,0 χιλ€ ή κατά 2,7%. Φαίνεται, λοιπόν, να υπάρχει σημαντική βελτίωση των ενεργειακών απαιτήσεων της διεργασίας και επομένως και του λειτουργικού κόστους, με την ταυτόχρονη μείωση των πιέσεων των στηλών C-2603 και C-2604.

8.4 Αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας

Σε αυτό το υποκεφάλαιο εξετάζονται η αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου ($r_{Et/I}$) της τροφοδοσίας στην τιμή 1,1. Για την αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου αυξάνεται η ποσότητα της καθαρής αιθανόλης που τροφοδοτείται στην διεργασία κατά 2,2%.

Στους πίνακες 8.8, 8.9 και 8.10 παρατίθενται οι συνολικές ενεργειακές καταναλώσεις της προσομοίωσης και το συνολικό κόστος λειτουργίας συγκριτικά με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της υφιστάμενης διεργασίας.

Πίνακας 8.8 Ενεργειακές απαιτήσεις και κόστος ατμού θέρμανσης με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας.

	Φορτίο αναβραστήρα (Gcal/hr)	Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου (ΤΙΠ/hr)	Κόστος ατμού θέρμανσης (€/hr)
C-2601	1,765	0,294	239,936
C-2604	1,631	0,272	221,665
Σύνολο	3,396	0,566	461,601
Ετησίως	24453 Gcal	4075 tn	3323,5 χιλ€
Υφιστάμενη διεργασία	20548 Gcal	3424 tn	2792,8 χιλ€
Όφελος	- 3905 Gcal	- 651 tn	- 530,8 χιλ€

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 8.8 το ετήσιο κόστος ατμού θέρμανσης αυξάνεται κατά ένα σημαντικά μεγάλο ποσοστό, περίπου 19,0%.

Πίνακας 8.9 Ενεργειακές απαιτήσεις νερού ψύξης με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας.

	Φορτίο συμπυκνωτήρα (Gcal/hr)
C-2601	3,553
C-2604	1,313
Σύνολο	4,866
Ετησίως	35037 Gcal
Υφιστάμενη διεργασία	31090 Gcal
Όφελος	- 3947 Gcal

Η ετήσια ενεργειακή απαίτηση σε ψύξη αυξάνεται, επίσης, σημαντικά κατά περίπου 12,7%.

Πίνακας 8.10 Απαιτήσεις και κόστος ηλεκτρικής ενέργειας με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας.

	Ισχύς αντλιών (kW)	Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου (ΤΙΠ/hr) *10 ⁻³	Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (€/hr)
P-2603	27,62	8,481	4,80
P-2609	2,81	0,863	0,49
P-2607	2,18	0,668	0,38
Σύνολο	32,61	10,013	5,67
Ετησίως	234,8 MW	71,2 tn	40,8 χιλ€
Υφιστάμενη διεργασία	232,0 MW	71,29 tn	40,4 χιλ€
Όφελος	- 2,8 MW	- 0,8 tn	- 0,5 χιλ€

Το ετήσιο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας αυξάνεται κατά 1,2% της ηλεκτρικής ενέργειας.

Συνολικά, το ετήσιο κόστος του ατμού θέρμανσης και της ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίζεται ίσο με 3364 χιλ€, αυξάνεται, δηλαδή, κατά 531 χιλ€ ή σε ποσοστό 18,8%. Λόγω της αύξησης της τροφοδοσίας της διεργασίας, που συνεπάγεται μεγαλύτερες ροές στις στήλες του διαχωρισμού, και λόγω, επίσης, της μεγάλης απαίτησης των αναβραστήρων σε θερμική ενέργεια, τελικά οι συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις παρουσιάζονται σημαντικά μεγαλύτερες. Βέβαια, στη συγκεκριμένη οικονομική αξιολόγηση δεν έχει αποτιμηθεί το όφελος που προκύπτει από την αύξηση της παραγωγής του ΕΤΒΕ.

8.5 Αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας με ταυτόχρονη μείωση της πίεσης των στηλών C-2603 και C-2604.

Σε αυτό το υποκεφάλαιο εξετάζονται η αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου ($r_{Et/I}$) της τροφοδοσίας στην τιμή 1,1, η μείωση της πίεσης της στήλης εκχύλισης στα 8 bar και η μείωση της πίεσης της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού στα 1,5 bar, ταυτόχρονα. Για την αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου αυξάνεται η ποσότητα της καθαρής αιθανόλης που τροφοδοτείται στην διεργασία κατά 1,4%.

Στους πίνακες 8.11, 8.12 και 8.13 παρατίθενται οι συνολικές ενεργειακές καταναλώσεις της προσομοίωσης και το συνολικό κόστος λειτουργίας συγκριτικά με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της υφιστάμενης διεργασίας.

Πίνακας 8.11 Ενεργειακές απαιτήσεις και κόστος ατμού θέρμανσης με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας και μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.

	Φορτίο αναβραστήρα (Gcal/hr)	Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου (ΤΙΠ/hr)	Κόστος ατμού θέρμανσης (€/hr)
C-2601	1,765	0,294	239,9
C-2604	1,582	0,264	215,0
Σύνολο	3,347	0,558	454,9
Ετησίως	24100 Gcal	4017 tn	3275,6 χιλ€
Υφιστάμενη διεργασία	20548 Gcal	3424 tn	2792,8 χιλ€
Όφελος	- 3552 Gcal	- 592 tn	- 482,8 χιλ€

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 8.11 το ετήσιο κόστος ατμού θέρμανσης αυξάνεται κατά ένα σημαντικό μεγάλο ποσοστό, περίπου 17,3%.

Πίνακας 8.12 Ενεργειακές απαιτήσεις νερού ψύξης με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας και μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.

	Φορτίο συμπυκνωτήρα (Gcal/hr)
C-2601	3,553
C-2604	1,409
Σύνολο	4,962
Ετησίως	35723 Gcal
Υφιστάμενη διεργασία	31090 Gcal
Όφελος	- 4634 Gcal

Η ετήσια ενεργειακή απαίτηση σε ψύξη αυξάνεται, επίσης, σημαντικά κατά περίπου 14,9%.

Πίνακας 8.13 Απαιτήσεις και κόστος ηλεκτρικής ενέργειας με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας και μείωση της πίεσης στις στήλες C-2603 και C-2604, ταυτόχρονα.

	Ισχύς αντλιών (kW)	Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου (ΤΙΠ/hr) *10 ⁻³	Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (€/hr)
P-2603	8,07	2,479	1,40
P-2609	1,42	0,435	0,25
P-2607	0,79	0,243	0,14
Σύνολο	10,28	3,158	1,79
Ετησίως	74,0 MW	22,74 tn	12,9 χιλ€
Υφιστάμενη διεργασία	232,0 MW	71,29 tn	40,4 χιλ€
Όφελος	158,0 MW	48,51 tn	27,5 χιλ€

Το ετήσιο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας μειώνεται κατά 68,1% της ηλεκτρικής ενέργειας.

Συνολικά, το ετήσιο κόστος του ατμού θέρμανσης και της ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίζεται ίσο με 3288 χιλ€, αυξάνεται, δηλαδή, κατά 455,3 χιλ€ ή σε ποσοστό 16,1%. Παρότι η μείωση της πίεσης στις δύο στήλες οδηγεί σε χαμηλότερες απαιτήσεις σε ενέργεια, λόγω της αύξησης της τροφοδοσίας της διεργασίας τελικά οι συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις παρουσιάζονται σημαντικά μεγαλύτερες.

8.6 Σύνοψη αποτελεσμάτων

Παρακάτω, στον πίνακα 8.14 συνοψίζονται τα αποτελέσματα για τις ετήσιες συνολικές ενεργειακές καταναλώσεις και τα λειτουργικά κόστη που προκύπτουν για κάθε μια από τις εξεταζόμενες περιπτώσεις.

Πίνακας 8.14 Συνολικός πίνακας οικονομικής αξιολόγησης, σε ετήσια βάση.

	Αναβραστήρες		Αντλίες		Συμπυκνωτήρες	Σύνολο	
	Φορτίο (Gcal)	Κόστος (χιλ€)	Φορτίο (MW)	Κόστος (χιλ€)	Φορτίο (Gcal)	ΤΙΠ	Κόστος (χιλ€)
Υφιστάμενη διεργασία	20549	2792	231,9	40,3	31090	3496	2833
Μείωση πίεσης της C-2603	20549	2792	82,7	14,4	31090	3464	2807
Μείωση πίεσης της C-2604	20197	2745	65,89	37,3	31777	3432	2782
Μείωση πίεσης των C-2603 και C-2604	20195	2745	65,3	11,3	31777	3386	2756
Αύξηση του λόγου $r_{Et/IB}$ της τροφοδοσίας	24453	3324	234,8	40,8	35037	4133	3364
Αύξηση του λόγου $r_{Et/IB}$ και μείωση πίεσης των C-2603 και C-2604	24100	3276	74,0	12,9	35723	4039	3288

Με βάση τα αποτελέσματα για τις συνολικές απαιτήσεις της διεργασίας σε βοηθητικές παροχές και το κόστος λειτουργίας εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η μείωση της πίεσης της στήλης εκχύλισης C-2603 στα 8 bar οδηγεί στην μείωση κατά 65% του συνολικού κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας της διεργασίας. Στην τιμή των 8 bar έχει συμπεριληφθεί το όποιο πιθανό σφάλμα και η πίεση αυτή κρίνεται ασφαλής για τη λειτουργία της μονάδας.
- Η μείωση της πίεσης της στήλης διαχωρισμού C-2604 στα 1,5 bar οδηγεί στην μείωση κατά 1,8% (50,7 χιλ€) του ετήσιου συνολικού ενεργειακού κόστους της διεργασίας. Επίσης, ο διαχωρισμός των συστατικών που επιτυγχάνεται στην στήλη είναι πιο αποδοτικός. Συνεπώς, η μεταβολή της πίεσης της στήλης, ενδείκνυται στην προτεινόμενη τιμή των 1,5 bar.
- Η αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας στην τιμή 1,1 οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγικότητα προϊόντος κατά 1%, αλλά ταυτόχρονα αυξάνεται το ετήσιο συνολικό λειτουργικό κόστος κατά 18,8% (531 χιλ€). Σημειώνεται πως η παραπάνω οικονομική αξιολόγηση περιλαμβάνει αποκλειστικά τις απαιτήσεις της διεργασίας σε βοηθητικές παροχές και δεν έχει ληφθεί υπόψη το όφελος που προκύπτει από την αύξηση της παραγωγής του ETBE.

9 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η υφιστάμενη μονάδα παραγωγής ETBE της Motor Oil A.E Διυλιστηρίων Κορίνθου, στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen Plus V8.8, καθώς και η επίδραση διάφορων λειτουργικών παραμέτρων με σκοπό την αύξηση της παραγωγικότητας του προϊόντος και μείωση του συνολικού ενεργειακού κόστους της διεργασίας.

Για τις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο ισορροπίας φάσεων UNIQUAC-RK, για το οποίο αξιολογήθηκαν οι δυαδικές παράμετροι συσχέτισης των συστατικών, που διατίθενται στη βάση δεδομένων του προγράμματος Aspen Plus. Η ύπαρξη ενός κατάλληλου θερμοδυναμικού πλαισίου είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς επηρεάζει τόσο τις αντιδράσεις (μέσω της έκφρασης της ενεργότητας) όσο και τους διαχωρισμούς που λαμβάνουν χώρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η ισορροπία φάσεων αποτυπώνεται ικανοποιητικά με τις υπάρχουσες παραμέτρους, στο εύρος των πιέσεων και των θερμοκρασιών που ενδιαφέρουν την λειτουργία της μονάδας, για τα περισσότερα δυαδικά μίγματα (μέση τιμή αποκλίσεων $\Delta P = 1,5\%$ και $\Delta y = 1,3\%$) εκτός των μιγμάτων ETBE/νερού και αιθανόλης/ισοβουτανίου. Για τα δύο αυτά μίγματα έγινε προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων οπότε και μετά την οποία επιτεύχθηκαν ικανοποιητικά αποτελέσματα (μέση τιμή αποκλίσεων $\Delta P = 4,1\%$ και $\Delta y = 4,0\%$). Στη συνέχεια, εξετάστηκε η πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα ETBE/νερού/αιθανόλης όπου αποδείχθηκε πως το μοντέλο μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την συμπεριφορά του συστήματος χρησιμοποιώντας μόνο παραμέτρους αλληλεπίδρασης προσαρμοσμένες σε δυαδικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων. Συνεπώς, το θερμοδυναμικό αυτό μοντέλο, έτσι όπως προέκυψε με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης UNIQUAC, αποδεικνύεται ένα καλό εργαλείο για την περιγραφή του συστήματος της διεργασίας.

Για την περιγραφή της χημικής αντίδρασης παραγωγής του ETBE πραγματοποιήθηκε μελέτη του μηχανισμού που ακολουθεί η αντίδραση, της κινητικής της έκφρασης και της καταλληλότερης θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας. Από την μελέτη κρίθηκε πιο αξιόπιστη η σταθερά ισορροπίας, που υπολογίζεται από την θεωρητική εξίσωση Van't Hoff και επιλέχθηκε το κινητικό μοντέλο που προτείνεται από τους Zhang et al., το οποίο βασίζεται στον μηχανισμό LHHW. Με εφαρμογή αυτών στην προσομοίωση του τμήματος αντίδρασης, προέκυψαν αποτελέσματα που συμφωνούν με ικανοποιητική ακρίβεια με αυτά του ισοζυγίου μάζας της μονάδας. Μελετήθηκαν, επίσης, οι παράπλευρες αντιδράσεις παραγωγής TBA, DIB και DEE, οι οποίες περιγράφονται από τους μηχανισμούς LHHW και Powerlaw και τις κινητικές εκφράσεις των Sundmacher et al.. Για την αναπαράσταση όλων των αντιδράσεων ταυτόχρονα στους αντιδραστήρες, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των προεκθετικών παραγόντων των ρυθμών στα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας της μονάδας με στόχο την επίτευξη της ίδιας μετατροπής, έπειτα από την οποία προέκυψαν ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, επιτεύχθηκε συνολική μετατροπή ως προς ισοβουτυλένιο ίση με 90,0%, σε σύγκριση με το 90,2% που δίνεται από το ισοζύγιο μάζας. Στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα επιτεύχθηκε μετατροπή 86,7%, έναντι της τιμής 86,3% που αναφέρεται στο ισοζύγιο μάζας, ενώ στον αδιαβατικό αντιδραστήρα επιτεύχθηκε

μετατροπή 2,6% και στην κεφαλή του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα ίση με 0,7%. Όσον αφορά στα παραπροϊόντα στην έξοδο των αντιδραστήρων προέκυψε μικρότερη ποσότητα TBA, από αυτήν που αναφέρεται στο ισοζύγιο μάζας, κατά 25%, ενώ τα συστατικά DIB και DEE δεν παρουσίασαν απόκλιση μεγαλύτερη από 5,0%. Συνεπώς, το κινητικό μοντέλο, έτσι όπως προέκυψε με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους, αποτυπώνει πολύ καλά όλες τις πραγματοποιούμενες αντιδράσεις στους αντιδραστήρες. Ως προς το τμήμα του διαχωρισμού επιτεύχθηκε καθαρότητα προϊόντος 96,92%, σε σχέση με την καθαρότητα 96,87%, που δίνεται στο ισοζύγιο μάζας.

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν τρία σετ πραγματικών λειτουργικών δεδομένων (Field data), τα οποία λήφθηκαν από το διυλιστήριο. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η μετατροπή της αντίδρασης που προκύπτει από την προσομοίωση συμφωνεί αρκετά με την πραγματική, παρουσιάζοντας ένα μέγιστο σφάλμα της τάξης του 2,5%, ενώ για την καθαρότητα του προϊόντος ETBE προέκυψε ένα μέγιστο σφάλμα ίσο με 4,0%. Επομένως, η προσομοίωση περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια τόσο το τμήμα της αντίδρασης όσο και το τμήμα διαχωρισμού της μονάδας παραγωγής ETBE.

Αφού αναπτύχθηκε ένα καλό θερμοδυναμικό και κινητικό μοντέλο για την περιγραφή της διεργασίας, πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση ως προς ορισμένες λειτουργικές παραμέτρους που επιδρούν στην καθαρότητα του προϊόντος ETBE και στις ενεργειακές καταναλώσεις συγκεκριμένων σταδίων της διεργασίας. Η αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής ενώ διαπιστώθηκε ότι υπάρχει ένα βέλτιστο στο 1,1, καθώς μεγαλύτεροι λόγοι από αυτό δυσχεραίνουν το διαχωρισμό του τελικού προϊόντος. Επίσης, ο βέλτιστος λόγος αναρροής για τη στήλη κλασμάτωσης του ETBE, όπου ικανοποιούνται οι προδιαγραφές του προϊόντος, είναι μεταξύ των τιμών 1,0 και 1,3, ενώ η θέση της τροφοδοσίας στη στήλη κλασμάτωσης ETBE δεν επηρεάζει την σύσταση του προϊόντος. Αντίστοιχα, για τη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού ο βέλτιστος λόγος αναρροής είναι μεταξύ των τιμών 10,0 και 11,0, και η καταλληλότερη θέση της τροφοδοσίας σε αυτήν, είναι σε χαμηλότερους δίσκους καθώς οδηγεί σε αποτελεσματικότερο διαχωρισμό των συστατικών.

Τέλος, πραγματοποιείται οικονομική αξιολόγηση ορισμένων από τις βέλτιστες παραμέτρους που προαναφέρθηκαν, όπου αποδεικνύεται ότι η μείωση της πίεσης της στήλης εκχύλισης από 18,6 bar σε 8 bar και η μείωση της στήλης απόσταξης από 5,3 bar σε 1,5 bar, είναι οικονομικά συμφέρουσες. Συγκεκριμένα, η μείωση της πίεσης της στήλης εκχύλισης οδηγεί σε μείωση κατά 65% του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν οι αντλίες της διεργασίας, η μείωση της πίεσης της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού οδηγεί σε μείωση κατά 1,8% (50,7 χιλ€) του ετήσιου συνολικού κόστους των βοηθητικών παροχών (ατμού θέρμανσης και ηλεκτρικής ενέργειας), ενώ η αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγικότητα προϊόντος κατά 1%, αλλά ταυτόχρονη αύξηση του ετήσιου συνολικού κόστους των βοηθητικών παροχών κατά 18,8% (531 χιλ€).

Συμπερασματικά, η κατάλληλη μείωση της πίεσης της στήλης εκχύλισης και της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση του λειτουργικού κόστους της μονάδας. Επίσης, η κατάλληλη αύξηση της ποσότητας της

αιθανόλης στην τροφοδοσία μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη παραγωγικότητα προϊόντος, με ταυτόχρονη αύξηση, όμως, του λειτουργικού κόστους.

10 Μελλοντική εργασία

Στην ενεργειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, δεν λήφθηκαν υπόψη οι καταναλώσεις των εναλλακτών θερμότητας της διεργασίας. Επίσης, στην προσομοίωση οι εναλλάκτες θερμότητας αναπαραστάθηκαν από θερμαντήρες και ψυκτήρες. Όσον αφορά, λοιπόν, στις προτάσεις για μελλοντική εργασία, στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μπορούσε να γίνει αναλυτική αναπαράσταση των εναλλακτών θερμότητας ώστε να υπολογιστεί με ακρίβεια η μεταφορά θερμότητας που επιτυγχάνεται σε αυτούς. Έτσι, η διεργασία θα μπορεί να μελετηθεί συνολικά και να προκύψει μια πλήρης εικόνα των ενεργειακών καταναλώσεων και του συνολικού λειτουργικού κόστους της διεργασίας. Παράλληλα, θα μπορέσει να πραγματοποιηθεί ενεργειακή ολοκλήρωση της διεργασίας.

Επίσης, 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 των αποστακτικών στηλών C-2601 και C-2604 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, όπως προαναφέρθηκε, η διεργασία της απόσταξης με παράλληλη χημική αντίδραση (reactive distillation), παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη βιομηχανία τα τελευταία χρόνια. Κυρίως, συνιστάται να εφαρμόζεται στις περιπτώσεις εξώθερμων αντιδράσεων, ούτως ώστε να απαιτείται λιγότερο ενεργειακό φορτίο αναβραστήρα κατά το διαχωρισμό, αφού αξιοποιείται η ενέργεια από το εξώθερμο της αντίδρασης, καθώς και στις περιπτώσεις όπου υπάρχει περίσσεια του ενός αντιδρώντος ούτως ώστε να εξοικονομούνται κόστη ανακύκλωσης. Δεδομένου ότι η αντίδραση παραγωγής του ΕΤΒΕ πληροί αυτές τις προδιαγραφές θα μπορούσε να μελετηθεί αυτή η περίπτωση, καθώς, επίσης, και να γίνει και σύγκριση στο κατά πόσο υπερτερεί έναντι της δοθείσας διεργασίας.

Παραρτήματα

Παράρτημα Ι Συντελεστές ci της εξίσωσης Antoine

Στο πίνακα Ι.1 δίνονται οι συντελεστές της εκτεταμένης εξίσωσης Antoine που περιγράφεται από την σχέση 1.2 .

Πίνακας Ι.1 Συντελεστές εξίσωσης Antoine.

Συστατικά	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
Αιθανόλη	61,79107	-7122,3	0	0	-7,1424	2,89E-06	2	-114,1	240,85
Ισοβουτένιο	66,49707	-4634,1	0	0	-8,9575	1,34E-05	2	-140,34	144,75
ΕΤΒΕ	52,67507	-5820,2	0	0	-6,1343	2,14E-17	6	-93,95	236,25
1-Βουτένιο	40,32307	-4019,2	0	0	-4,5229	4,88E-17	6	-185,35	146,35
η-Βουτάνιο	54,83007	-4363,2	0	0	-7,046	9,45E-06	2	-138,29	151,97
trans-Βουτένιο	60,19107	-4563,1	0	0	-7,9053	1,13E-05	2	-105,53	155,45
cis-Βουτένιο	61,02807	-4691,2	0	0	-7,9776	1,04E-05	2	-138,89	162,35
Ισοβουτάνιο	96,91707	-5039,9	0	0	-15,012	0,022725	1	-159,61	134,65
Νερό	62,13607	-7258,2	0	0	-7,3037	4,17E-06	2	0,01	373,95
TBA	160,7571	-11589	0	0	-22,113	1,37E-05	2	25,82	233,05
DEE	55,17607	-6251	0	0	-6,5017	1,81E-17	6	-93,45	276,85
Προπάνιο	125,3871	-6954,3	0	0	-19,254	0,024508	1	-116,3	193,55
Βουταδιένιο	47,56507	-3492,6	0	0	-6,0669	1,09E-05	2	-187,68	96,68
Ισοπεντάνιο	64,05907	-4621,9	0	0	-8,5323	1,23E-05	2	-108,9	151,85

Στο πίνακα Ι.2 δίνονται οι συντελεστές της εξίσωσης Antoine με λιγότερους όρους, όπως περιγράφεται από την σχέση 3.19. Οι τιμές των σταθερών a_i , b_i , c_i και d_i προκύπτουν από γραμμική προσαρμογή, όπου ο συντελεστής R^2 παρατίθενται, επίσης, στον πίνακα.

Πίνακας Ι.2 Σταθερές ειδικής θερμότητας cp συστατικών.

Συστατικό	a	b	c	d	R^2
Αιθανόλη	9,64	0,187	0	0	1
Ισοβουτένιο	17,97	0,239	0	0	1
ΕΤΒΕ	-1,32	0,534	0	0	1

Παράρτημα II Παράμετροι q και r της εξίσωσης Uniquas

Πίνακας II.1 Παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους q και r.

Συστατικά	q	r
Αιθανόλη	1,972	2,10547
Ισοβουτένιο	2,684	2,91958
ΕΤΒΕ	4,172	4,74225
1-Βουτένιο	2,564	2,9209
n-Βουτάνιο	2,776	3,15096
trans-Βουτένιο	2,56	2,91892
cis-Βουτένιο	2,56	2,91892
Ισοβουτάνιο	2,772	3,1503
Νερό	1,4	0,92
TBA	3,048	3,45287
DEE	4,92	5,61569
Προπάνιο	3,016	3,39486
Βουταδιένιο	2,236	2,4766
Ισοπεντάνιο	2,352	2,69084

Παράρτημα III Συντελεστές k_{ij} της εξίσωσης SRK

Πίνακας III.1 Παράμετρος k_{ij} της εξίσωσης SRK.

Συστατικό i	Συστατικό j	k _{ij}
1-Βουτένιο	n-Βουτάνιο	0,002229
1-Βουτένιο	Βουταδιένιο	0,00078
n-Βουτάνιο	Ισοβουτάνιο	-0,00377
n-Βουτάνιο	Προπάνιο	-0,00208
n-Βουτάνιο	Βουταδιένιο	0,012864
n-Βουτάνιο	Ισοπεντάνιο	0,00783
Ισοβουτάνιο	Προπάνιο	-0,00291
Προπάνιο	Ισοπεντάνιο	0,003059

Παράρτημα IV Παράμετροι Uniquas και Unifac του Aspen Plus

Πίνακας IV.1 Ενσωματωμένες παράμετροι συσχέτισης εξίσωσης Uniquas στο Aspen Plus.

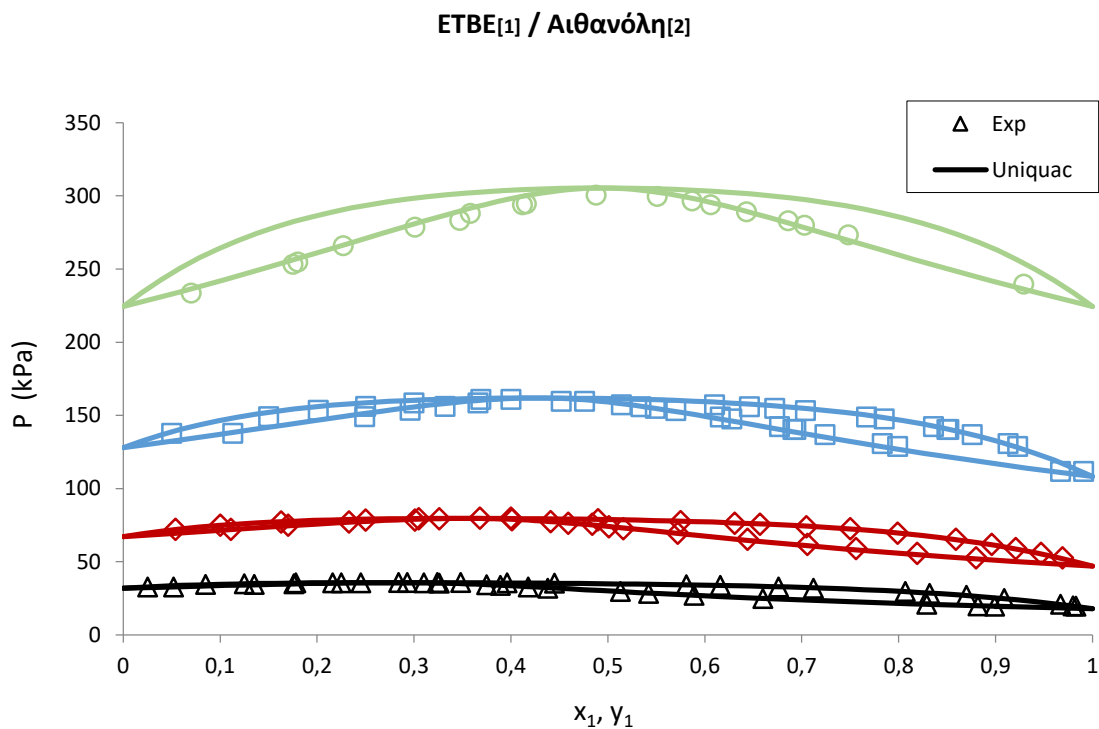
Συστατικό i	Συστατικό j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
Αιθανόλη	Ισοβουτένιο	0,414	-0,031	- 95,77	- 420,85
Αιθανόλη	ΕΤΒΕ	0,084	-0,155	66,90	- 318,08
Αιθανόλη	n-Βουτάνιο	-0,341	0,917	137,52	- 748,79
Αιθανόλη	trans-Βουτένιο	-0,186	0,976	83,288	- 733,72
Αιθανόλη	cis-Βουτένιο	-0,150	1,318	83,33	- 866,40
Αιθανόλη	Νερό	1,822	-2,371	- 664,54	712,64
1-Βουτένιο	n-Βουτάνιο	0,198	-0,109	- 57,86	23,06
Ισοβουτένιο	n-Βουτάνιο	0,255	-0,252	2,43	- 20,29
trans-Βουτένιο	cis-Βουτένιο	-0,145	0,131	- 0,14	0,57
Ισοβουτένιο	Ισοβουτάνιο	-0,013	0,052	1,41	- 18,26
Ισοβουτένιο	Νερό	-0,236	-5,468	- 3193,1	983,12
Ισοβουτάνιο	Νερό	4,228	-4,761	- 2191,5	1051,33
n-Βουτάνιο	trans-Βουτένιο	0,00	0,00	8,64	- 14,21
n-Βουτάνιο	cis-Βουτένιο	0,00	0,00	12,52	- 20,04
n-Βουτάνιο	Ισοβουτάνιο	0,00	0,00	93,89	- 108,92

Πίνακας IV.2 Ενσωματωμένες παράμετροι συσχέτισης εξίσωσης Unifac στο Aspen Plus.

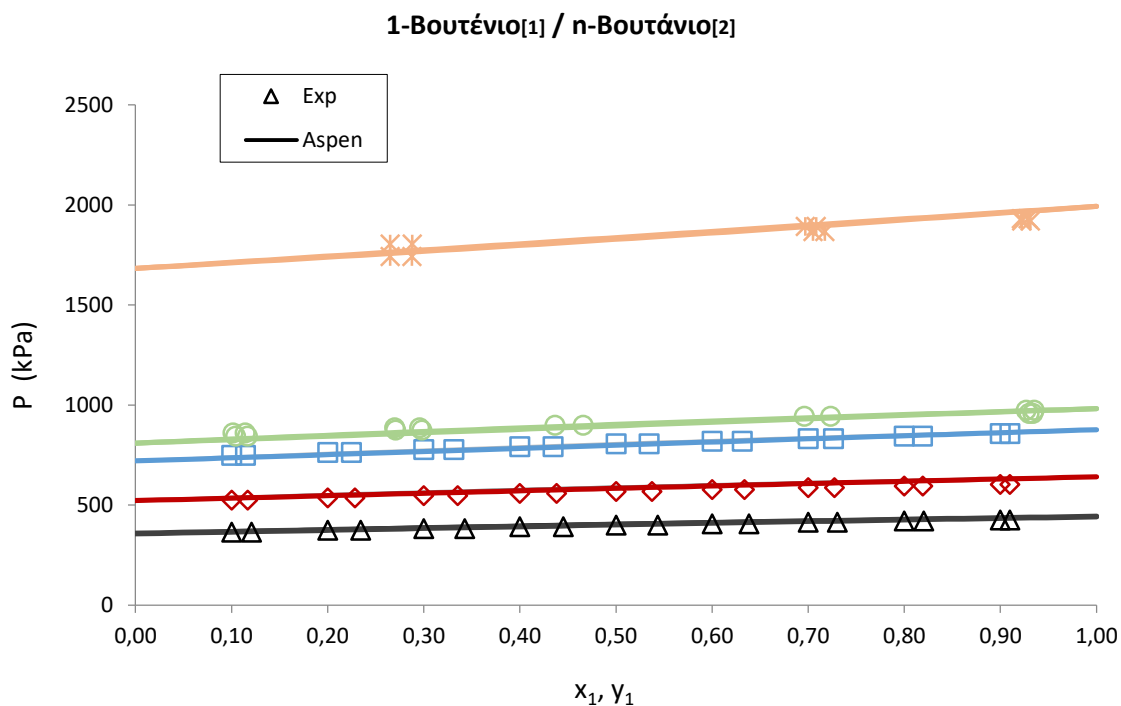
Συστατικό i	Συστατικό j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
Αιθανόλη	1-Βουτένιο	0,0	0,0	25,65	- 403,71
Αιθανόλη	Ισοβουτάνιο	0,0	0,0	90,03	-625,07
Ισοβουτένιο	ΕΤΒΕ	0,0	0,0	-18,21	6,20
Ισοβουτένιο	1-Βουτένιο	0,0	0,0	51,49	- 56,98
Ισοβουτένιο	trans-Βουτένιο	0,0	0,0	54,87	-60,59
Ισοβουτένιο	cis-Βουτένιο	0,0	0,0	54,87	-60,59
ΕΤΒΕ	1-Βουτένιο	0,0	0,0	8,58	- 22,06
ΕΤΒΕ	n-Βουτάνιο	0,0	0,0	19,73	-35,12
ΕΤΒΕ	trans-Βουτένιο	0,0	0,0	19,37	-31,86
ΕΤΒΕ	cis-Βουτένιο	0,0	0,0	19,37	-31,86
ΕΤΒΕ	Ισοβουτάνιο	0,0	0,0	19,74	-35,12
1-Βουτένιο	trans-Βουτένιο	0,0	0,0	50,04	-55,57
1-Βουτένιο	cis-Βουτένιο	0,0	0,0	50,04	- 55,57
1-Βουτένιο	Ισοβουτάνιο	0,0	0,0	26,50	- 39,23
trans-Βουτένιο	Ισοβουτάνιο	0,0	0,0	30,24	-38,49
cis-Βουτένιο	Ισοβουτάνιο	0,0	0,0	30,24	-38,49
Ισοβουτένιο	Νερό	0,0	0,0	-551,66	-362,10
n-Βουτάνιο	Νερό	0,0	0,0	-1318,0	-300,01
trans-Βουτένιο	Νερό	0,0	0,0	-574,26	-356,40
cis-Βουτένιο	Νερό	0,0	0,0	-574,26	-356,40
ΕΤΒΕ	Νερό	0,0	0,0	-179,34	-299,25
Αιθανόλη	Ισοβουτάνιο	0,00	0,00	90,03	-625,07

Παράρτημα V Συσχέτιση δυαδικών πειραματικών δεδομένων με Uniquac παραμέτρους του Aspen Plus

Στο παρόν παράρτημα παρουσιάζονται τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων υγρού – ατμού των εξεταζόμενων δυαδικών μιγμάτων.

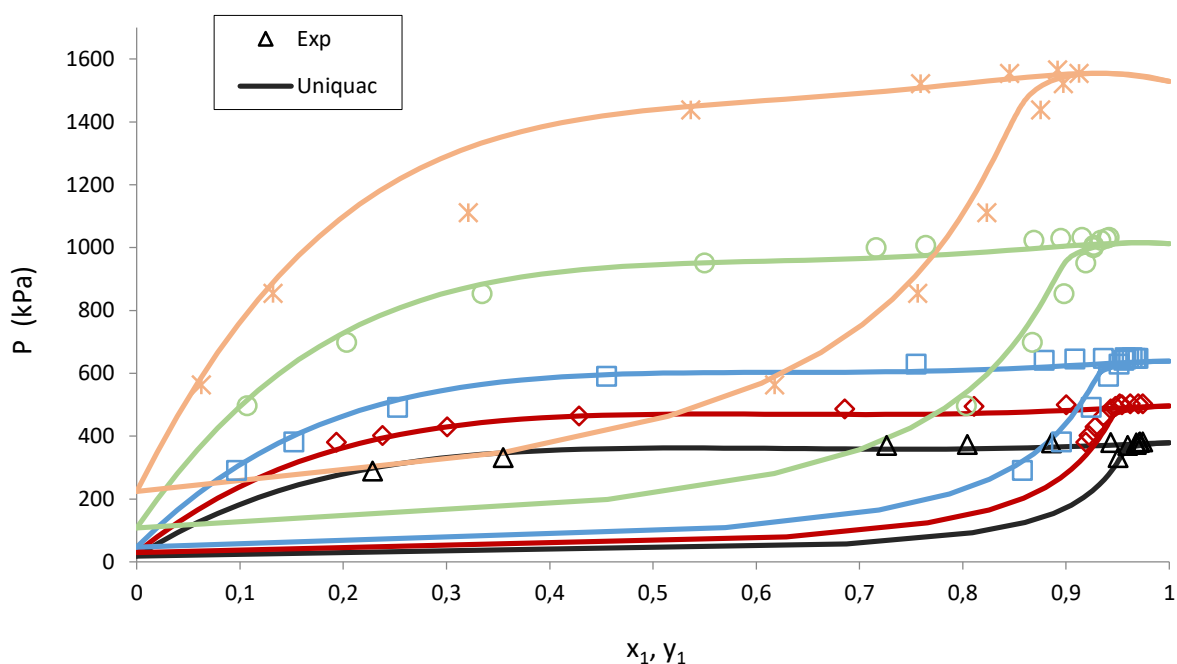


Διάγραμμα V.1 Ισορροπία φάσεων ΕΤΒΕ /Αιθανόλης στους 40°C, 60°C, 80°C και 100°C^[7].



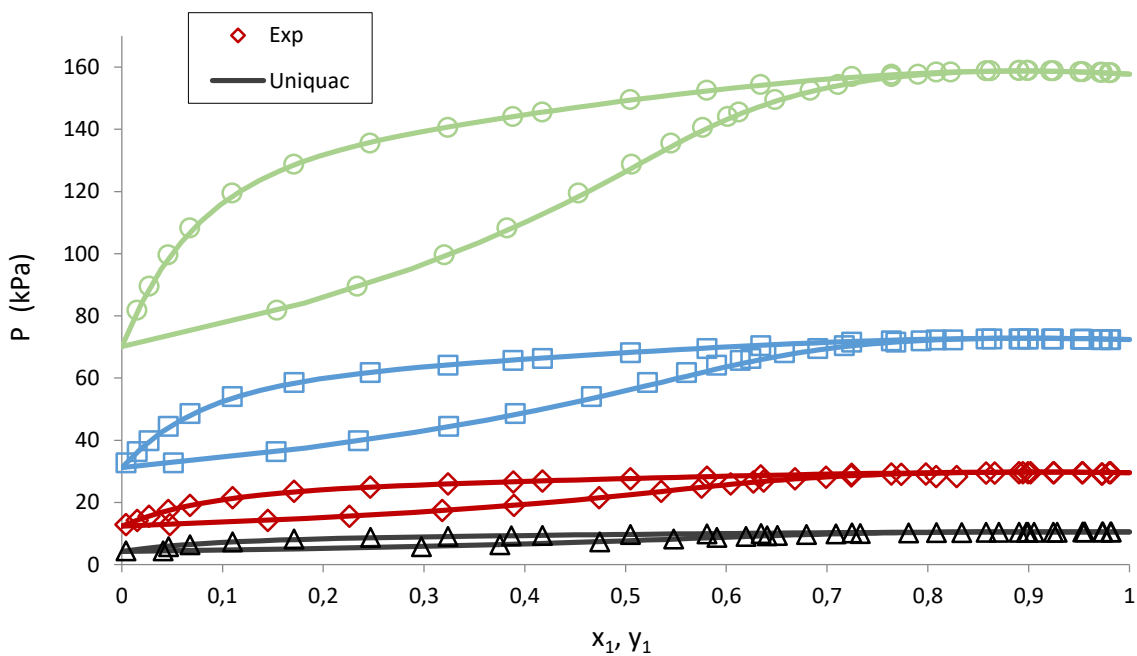
Διάγραμμα V.2 Ισορροπία φάσεων n-Βουτανίου/1-βουτενίου σε 38°C, 52°C, 65°C, 70°C^[8,9].

Αιθανόλη[1] / η-Βουτάνιο[2]



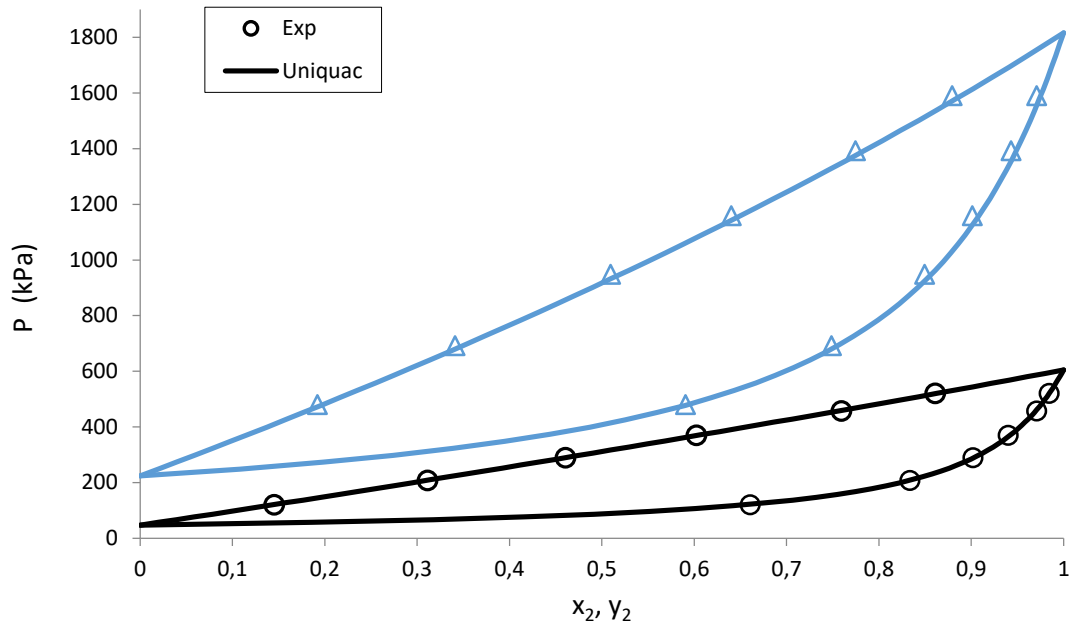
Διάγραμμα V.3 Ισορροπία φάσεων η-Βουτανίου/Αιθανόλης στους 50°C, 60°C, 80°C 80°C και 100°C [10,11].

Αιθανόλη[1] / Νερό [2]



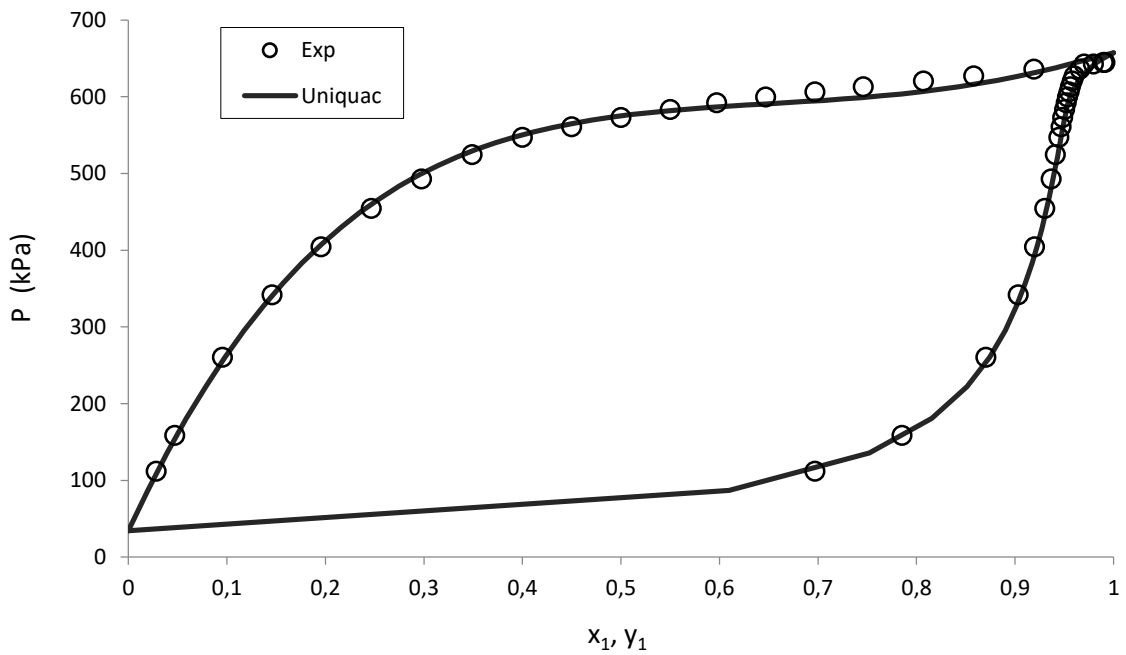
Διάγραμμα V.4 Ισορροπία φάσεων Αιθανόλης/Νερού στους 30°C, 50°C, 70°C και 90°C [12].

Ισοβουτυλένιο[1] / ΕΤΒΕ[2]



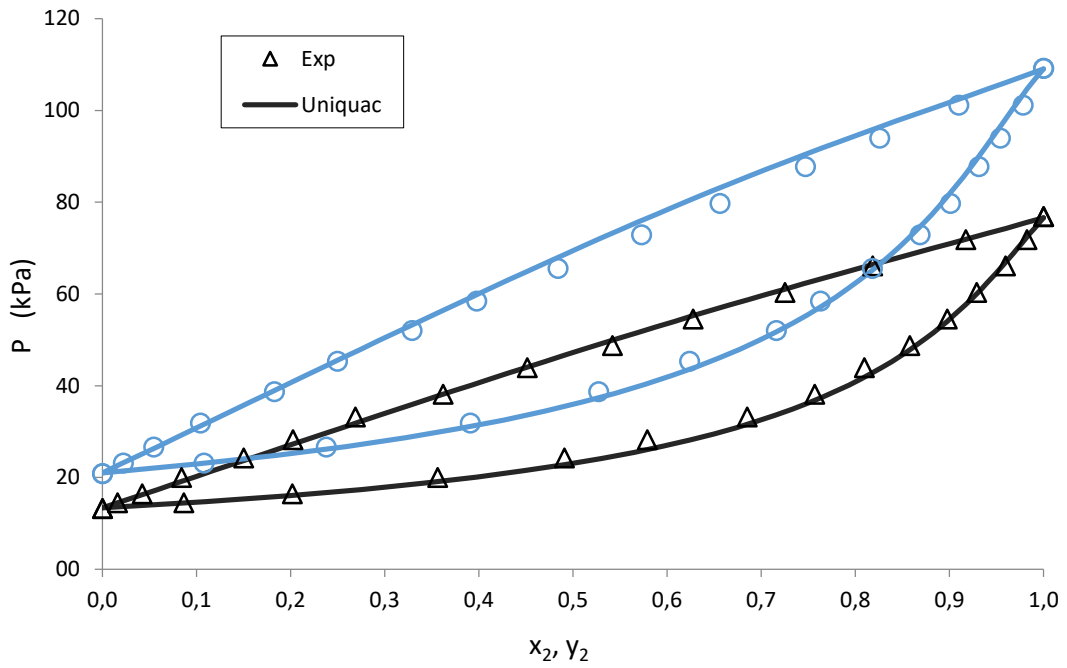
Διάγραμμα V.5 Ισορροπία φάσεων Ισοβουτενίου/ΕΤΒΕ στους 50°C και 100°C [13].

1-Βουτένιο[1]/ Αιθανόλη[2]



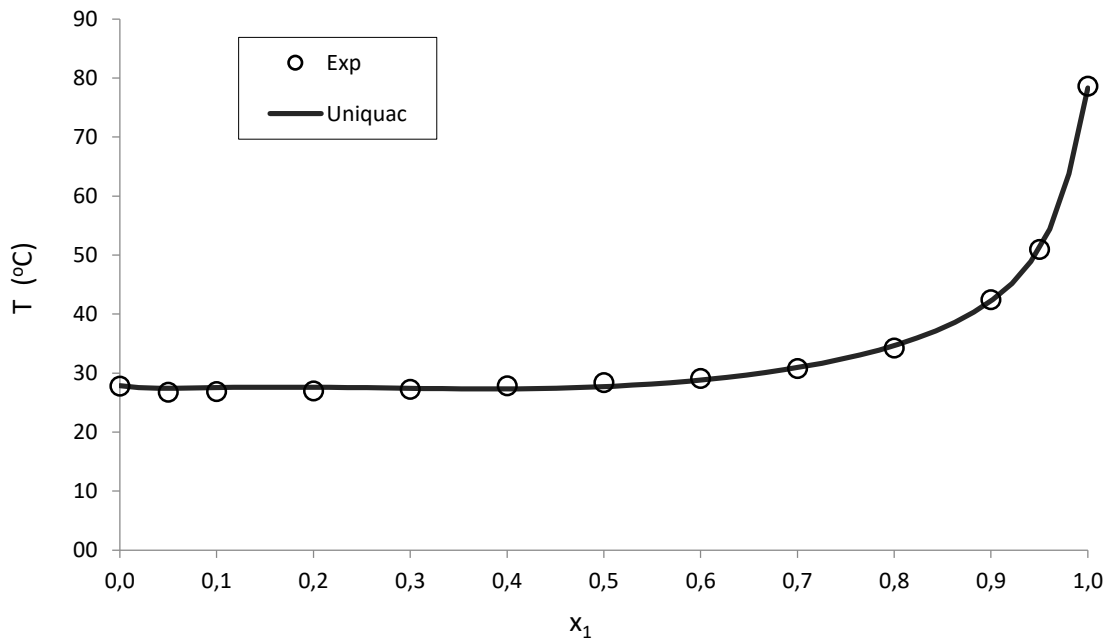
Διάγραμμα V.6 Ισορροπία φάσεων 1-Βουτενίου/Αιθανόλης στους 53°C [14].

ΕΤΒΕ [1] / Ισοπεντάνιο [2]



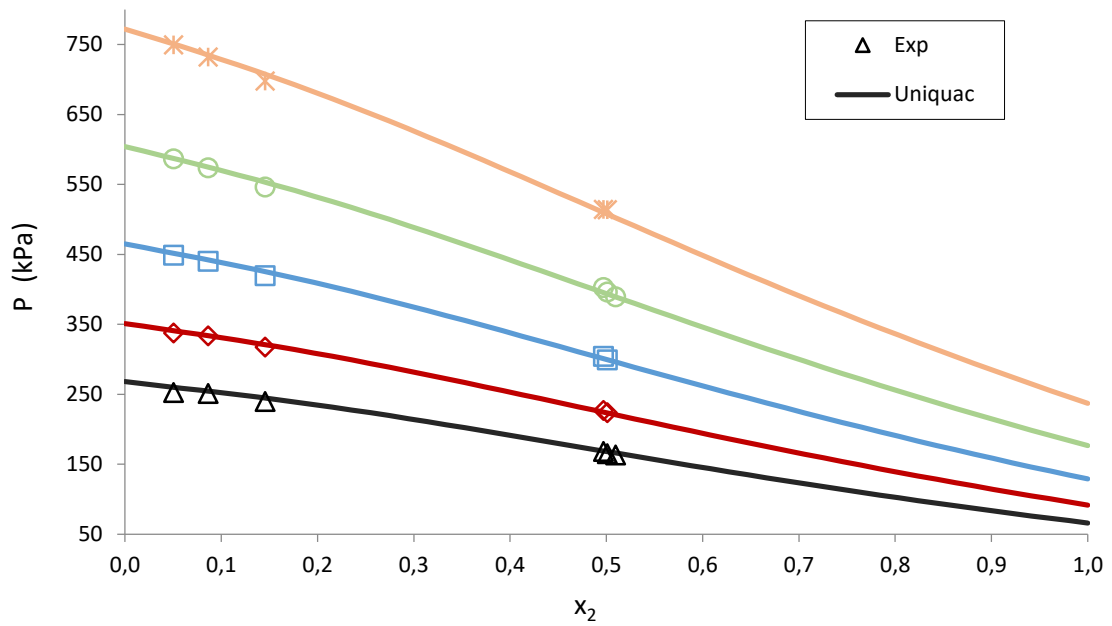
Διάγραμμα V.7 Ισορροπία φάσεων Ισοπεντανίου/ΕΤΒΕ στους 20°C και 30°C ^[15].

Αιθανόλη [1] / Ισοπεντάνιο [2]



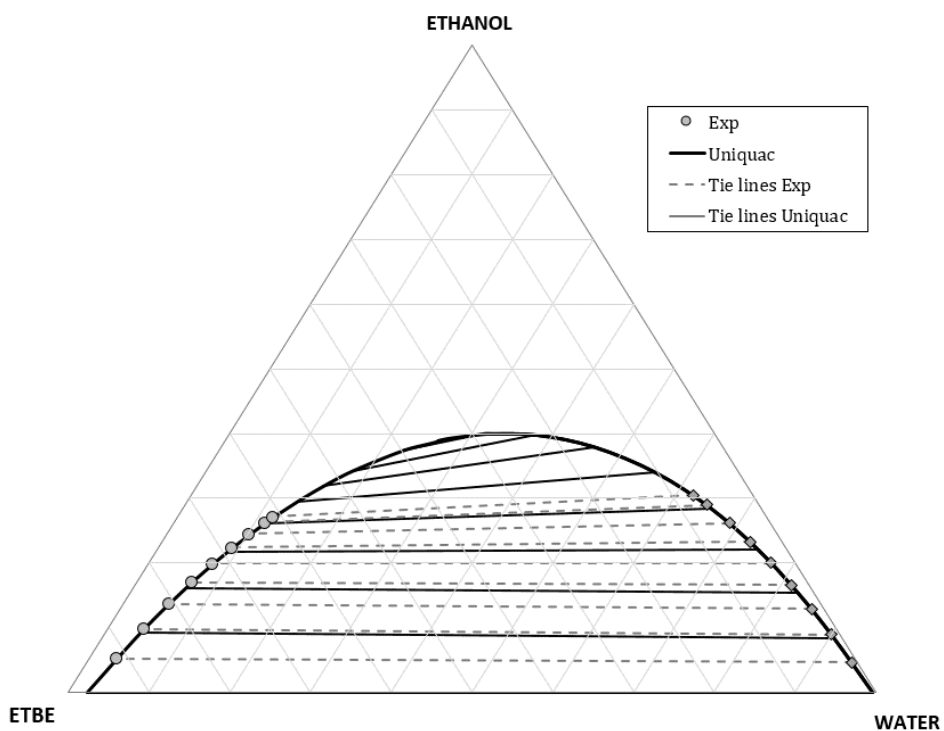
Διάγραμμα V.8 Ισορροπία φάσεων Ισοπεντανίου /Αιθανόλη σε 101,32 kPa ^[16].

Ισοβουτάνιο [1] / Ισοπεντάνιο [2]

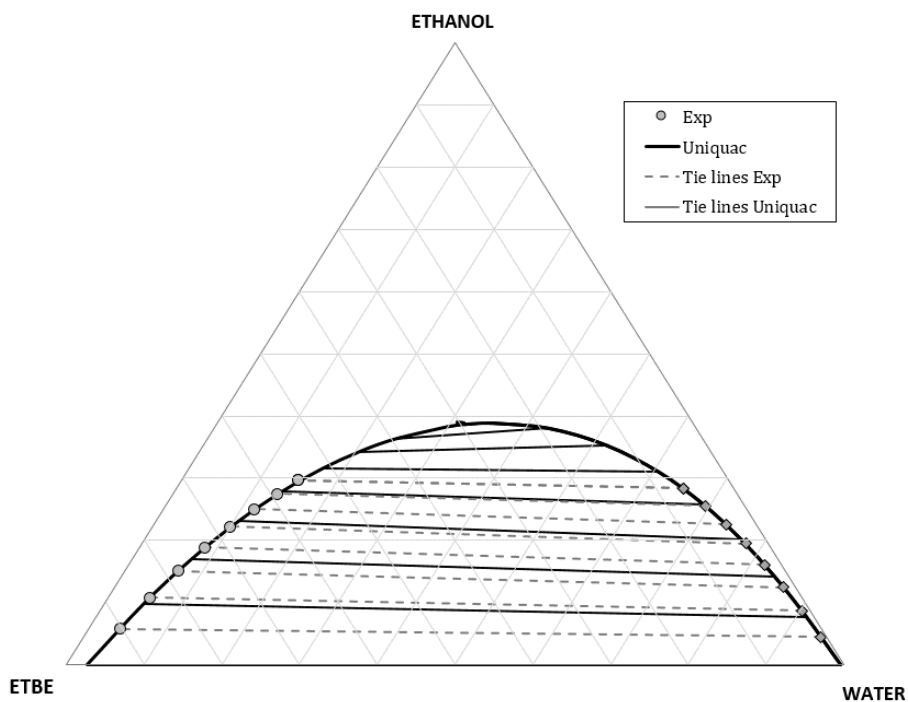


Διάγραμμα V.9 Ισορροπία φάσεων C_5/C_4 στους 15°C, 25°C, 35°C, 45°C και 55°C [17].

Παράρτημα VI Ισορροπία φάσεων τριαδικού μίγματος ΕΤΒΕ/Αιθανόλης/Νερού



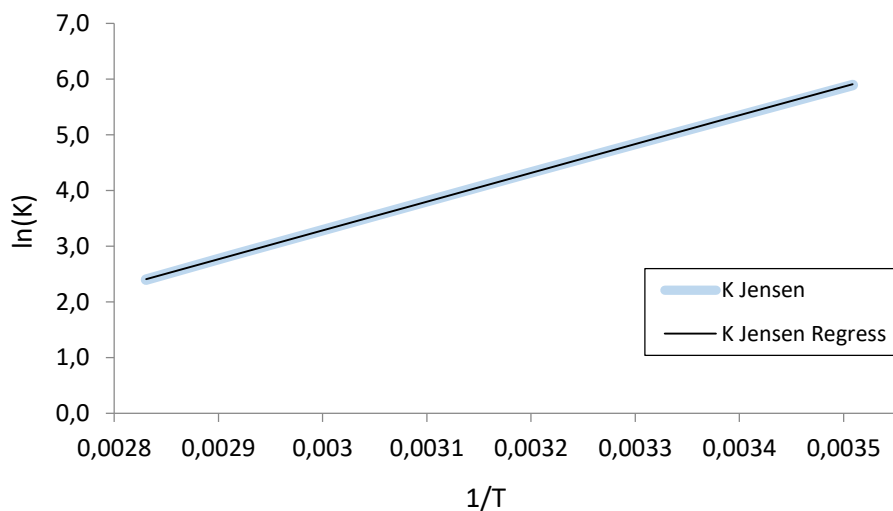
Διάγραμμα VI.1 Ισορροπία φάσεων ΕΤΒΕ/Αιθανόλης/Νερού στους 25°C.



Διάγραμμα VI.2 Ισορροπία φάσεων ΕΤΒΕ/Αιθανόλης/Νερού στους 35°C.

Παράρτημα VII Θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας K_{Jensen}

Στον πίνακα VII.1 αναπαρίσταται η θερμοδυναμική σταθερά K_{Jensen} σε σχέση με την θερμοκρασία, έτσι όπως δίνεται στην βιβλιογραφία (εξίσωση 3.22) και έτσι όπως προέκυψε στην παρούσα εργασία, έπειτα από γραμμική προσαρμογή, η οποία δίνεται από την σχέση 3.23.



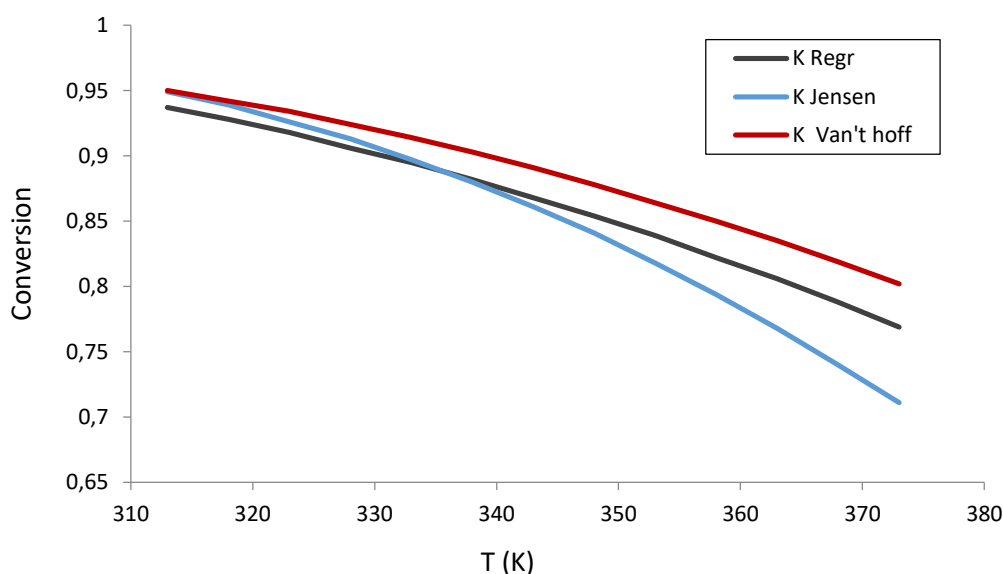
Διάγραμμα VII.1 Σταθερά ισορροπίας K_{Jensen} σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Παράρτημα VIII Παραμετρική ανάλυση στην προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα

Στο συγκεκριμένο παράρτημα παρουσιάζεται μια σύντομη παραμετρική ανάλυση της προσομοίωσης του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα της διεργασίας παραγωγής ΕΤΒΕ, με διεξαγόμενη την κύρια αντίδραση σύνθεσης του ΕΤΒΕ, αγνοώντας τις παράπλευρες αντιδράσεις. Μελετάται η επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας και της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα, στην μετατροπή της αντίδρασης, για τις τρεις διαφορετικές σταθερές ισορροπίας $K_{\text{Van't Hoff}}$, K_{Jensen} και K_{Regr} .

Επίδραση θερμοκρασίας

Η μελέτη πραγματοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος $T = 40 - 100^\circ\text{C}$. Στο διάγραμμα VIII.1 φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα στην μετατροπή της αντίδρασης που επιτυγχάνεται για κάθε μία από τις τρεις σταθερές ισορροπίας $K_{\text{Van't Hoff}}$, K_{Jensen} και K_{Regr} .



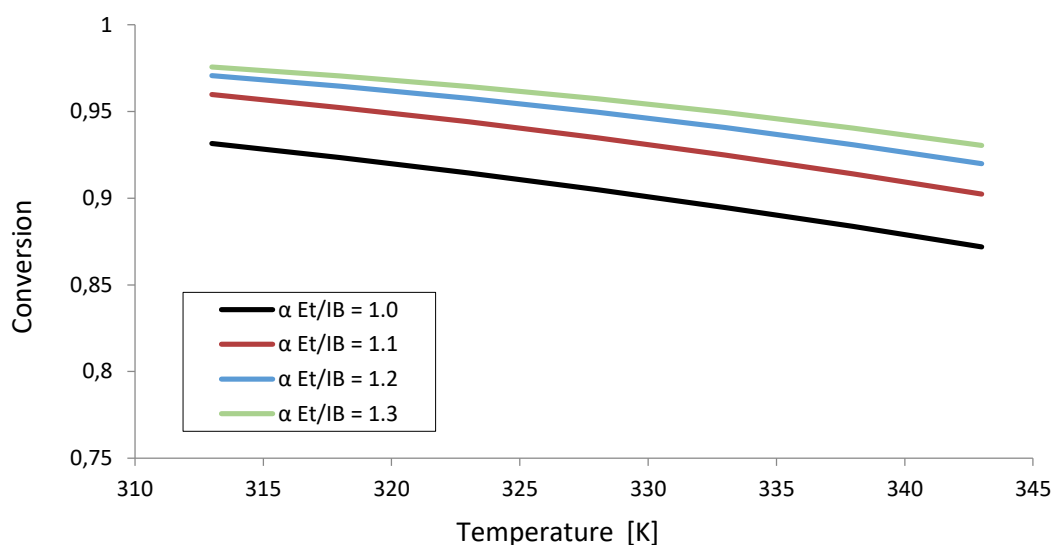
Διάγραμμα VIII.1 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές σταθερές ισορροπίας, στην προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα.

Από το διάγραμμα VIII.1 φαίνεται πως η μετατροπή της αντίδρασης μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι σταθερές $K_{\text{Van't Hoff}}$ και K_{Regr} παρουσιάζουν παρόμοιο ρυθμό μείωσης, ενώ η σταθερά K_{Jensen} παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό μείωσης. Οι τρεις θερμοδυναμικές σταθερές διαφέρουν ως προς την μέγιστη μετατροπή που υποθέτουν για την αντίδραση, ειδικά στις υψηλότερες θερμοκρασίες.

Επίδραση θερμοκρασίας και λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας

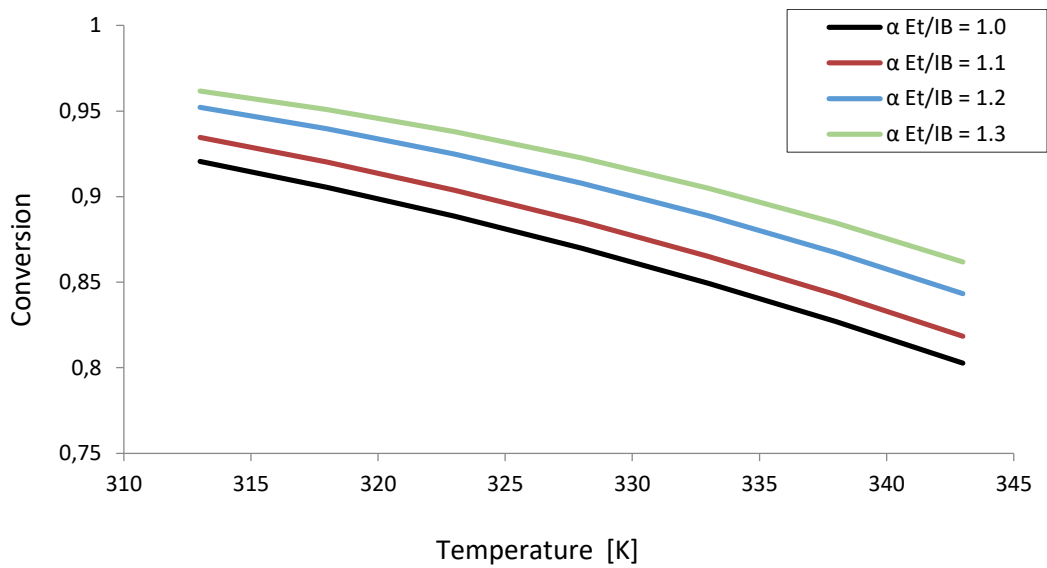
Στην συνέχεια, εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίων ($\alpha_{Et/IB}$) της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα, στην μετατροπή της αντίδρασης. Για τον λόγο αιθανόλης/ισοβουτενίων εξετάζονται οι τιμές $\alpha_{Et/IB} = 1.1 - 1.4$, ενώ για την θερμοκρασία το εύρος $T = 40 - 100^{\circ}\text{C}$.

Στο διάγραμμα VIII.2 παρίσταται τα αποτελέσματα για την μετατροπή της αντίδρασης, που προκύπτουν από την σταθερά $K_{Van't Hoff}$, ενώ στα διαγράμματα VIII.3 και VIII.4 παρίστανται αποτελέσματα που προκύπτουν από τις σταθερές K_{Jensen} και K_{Regr} , αντίστοιχα.

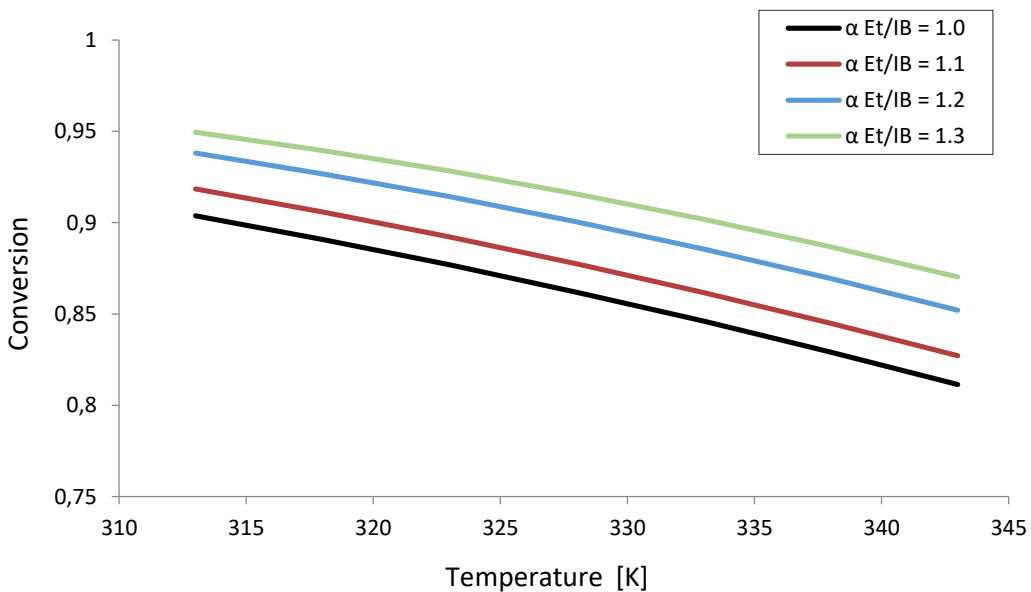


Διάγραμμα VIII.2 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας και διαφορετικές θερμοκρασίες, στην προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, με την σταθερά ισορροπίας $K_{Van't Hoff}$.

Από το διάγραμμα VIII.2 είναι εμφανές πως η μετατροπή της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων. Κατά την μεταβολή του λόγου από $\alpha_{Et/IB} = 1.0$ σε $\alpha_{Et/IB} = 1.1$ η μετατροπή αυξάνεται σημαντικά, ενώ για μεγαλύτερες τιμές του λόγου $\alpha_{Et/IB}$ η μετατροπή παρουσιάζει μικρότερη αύξηση. Επίσης, παρατηρείται πως η μετατροπή της αντίδρασης αυξάνεται κατά το ίδιο ποσοστό σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος.



Διάγραμμα VIII.3 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας και διαφορετικές θερμοκρασίες, στην προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, με την σταθερά ισορροπίας K_{Jensen} .



Διάγραμμα VIII.4 Μετατροπή της αντίδρασης για διαφορετικές λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας και διαφορετικές θερμοκρασίες, στην προσομοίωση του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, με την σταθερά ισορροπίας K_{Regr} .

Από τα διαγράμματα VIII.3 και VIII.4 παρατηρείται πως με την αύξηση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίων της τροφοδοσίας, αυξάνεται σταδιακά και η μετατροπή της αντίδρασης, κατά περίπου το ίδιο ποσοστό.

Με βάση τα παραπάνω, η μεταβολή του λόγου $\alpha_{Et/IB}$ της τροφοδοσίας από 1.0 σε 1.1 οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της μετατροπής της αντίδρασης για την σταθερά ισορροπίας $K_{Van't Hoff}$, σε αντίθεση με τις σταθερές K_{Jensen} και K_{Regr} όπου η αύξηση είναι μικρή. Επίσης, η μεταβολή

λόγου $\alpha_{Et/IB}$ της τροφοδοσίας από 1.1 σε 1.4 οδηγεί σε μικρή αύξηση της μετατροπή της αντίδρασης για την σταθερά ισορροπίας $K_{Van't Hoff}$, σε αντίθεση με τις σταθερές K_{Jensen} και K_{Regr} όπου η αύξηση είναι μεγαλύτερη.

Από την παραπάνω ανάλυση εξάγεται το συμπέρασμα πως η θερμοδυναμική σταθερά της αντίδρασης επηρεάζει όχι μόνο την επιλογή της καταλληλότερης θερμοκρασίας λειτουργίας του ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα, αλλά και την επιλογή του καταλληλότερου λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου για την τροφοδοσία.

Παράρτημα ΙΧ Αποτελέσματα προσομοίωσης με δεδομένα του ισοζυγίου μάζας

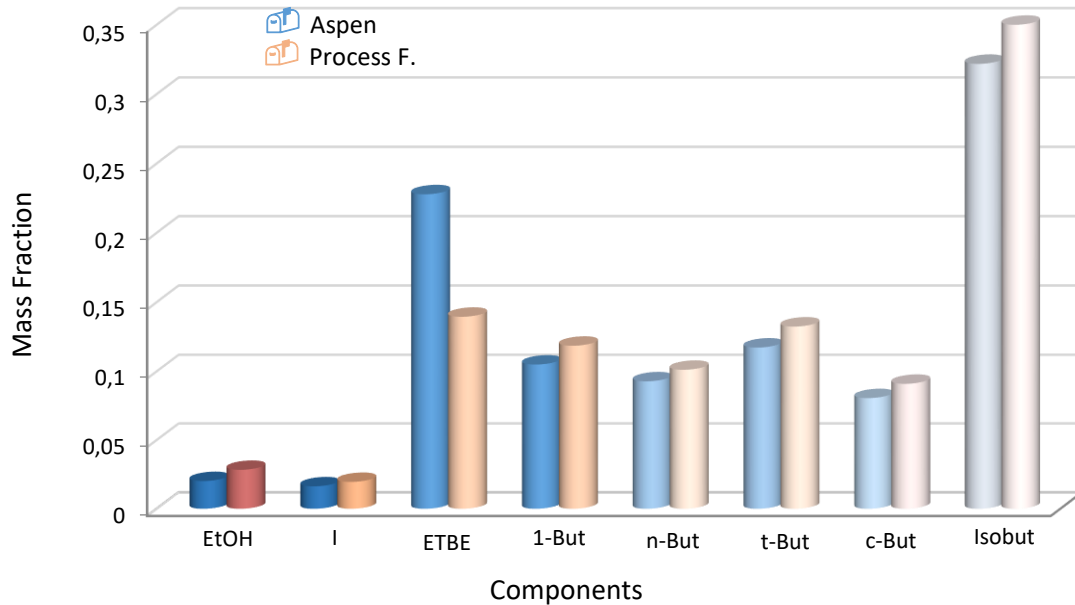
Στο παρόν παράρτημα παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα για τις συστάσεις, τις θερμοκρασίες και τις πιέσεις των ρευμάτων εξόδου σε διάφορα στάδια της διεργασίας, που προκύπτουν από την προσομοίωση με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.

Στον πίνακα ΙΧ.1 παρατίθενται αναλυτικά οι μαζικές ροές των συστατικών των ρευμάτων που εξέρχονται από τους αντιδραστήρες R-2601 και R-2602, αντίστοιχα.

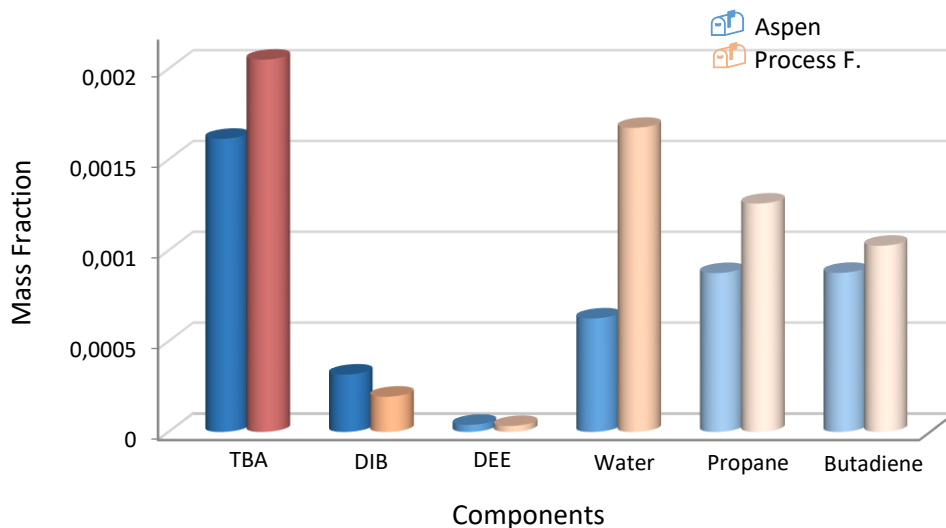
**Πίνακας ΙΧ.1 Ρεύματα εξόδου αντιδραστήρων R-2601 και R-2602, της προσομοίωσης με τα
δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.**

Συστατικά	Stream -4			Stream -5		
	Μαζική Ροή [kg/hr]			Μαζική Ροή [kg/hr]		
	Process F.	Aspen	Error %	Process F.	Aspen	Error %
Αιθανόλη	588	576	2,0	456	490	-7,5
Ισοβουτένιο	494	466	5,7	333	353	-6,0
ETBE	6426	6512	-1,3	6718	6703	0,2
1-Βουτένιο	3000	3000	0,0	3000	3000	0,0
n-Βουτάνιο	2650	2651	0,0	2650	2651	0,0
Trans-Βουτένιο	3350	3353	-0,1	3350	3353	-0,1
cis-Βουτένιο	2300	2302	-0,1	2300	2302	-0,1
Ισοβουτάνιο	9200	9200	0,0	9200	9200	0,0
Νερό	13,6	17,9	-31,6	13,6	15,6	-14,7
TBA	68,5	46,1	32,7	69,1	55,9	19,1
DIB	10,7	9,0	15,9	11,0	10,6	3,6
DEE	1,1	1,1	0,0	1,4	1,4	0,0
Προπάνιο	25,0	25,0	0,0	25,0	25,0	0,0
Βουταδιένιο	25,0	25,0	0,0	25,0	25,0	0,0
Ισοπεντάνιο	400	400	0,0	400	400	0,0
Σύνολο	28586	28552	0,1	28586	28552	0,1
Θερμοκρασία	45,0	46,4	[°C]	46,1	46,4	[°C]
Πίεση	15,9	14,4	Bar	15,9	14,4	bar

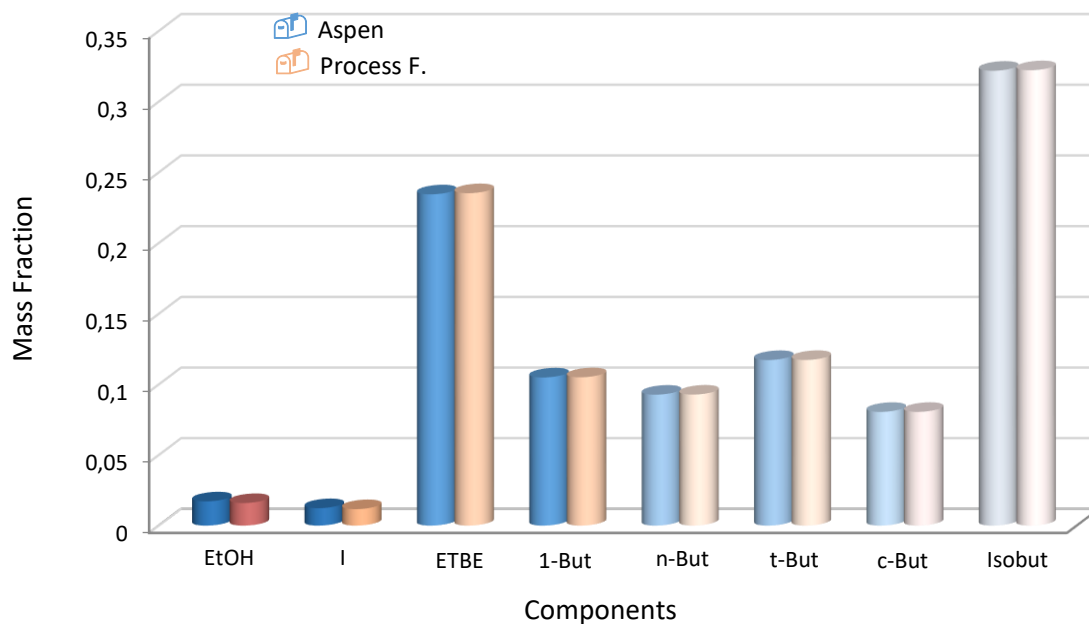
Στην συνέχεια, παρουσιάζονται τα διαγράμματα συστάσεων των ρευμάτων εξόδου των δύο αντιδραστήρων. Επίσης φαίνονται οι συστάσεις που αναφέρονται στο ισοζύγιο μάζας της μονάδας.



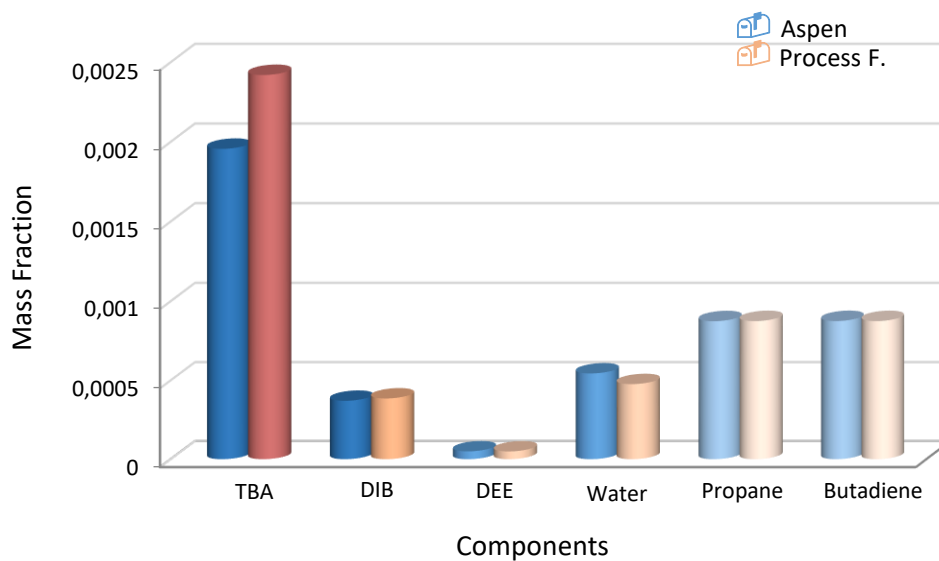
Διάγραμμα ΙΧ.1 Σύσταση ρεύματος εξόδου ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα R-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.



Διάγραμμα ΙΧ.2 Σύσταση ρεύματος εξόδου ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα R-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.



Διάγραμμα IX.3 Σύσταση ρεύματος εξόδου αδιαβατικού αντιδραστήρα R-2602, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.



Διάγραμμα IX.4 Σύσταση ρεύματος εξόδου αδιαβατικού αντιδραστήρα R-2602, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.

Στους πίνακες ΙΧ.2 και ΙΧ.3 παρατίθενται αναλυτικά οι μαζικές ροές των συστατικών των ρευμάτων που εξέρχονται από τον πυθμένα και την κορυφή της στήλης C-2601, αντίστοιχα.

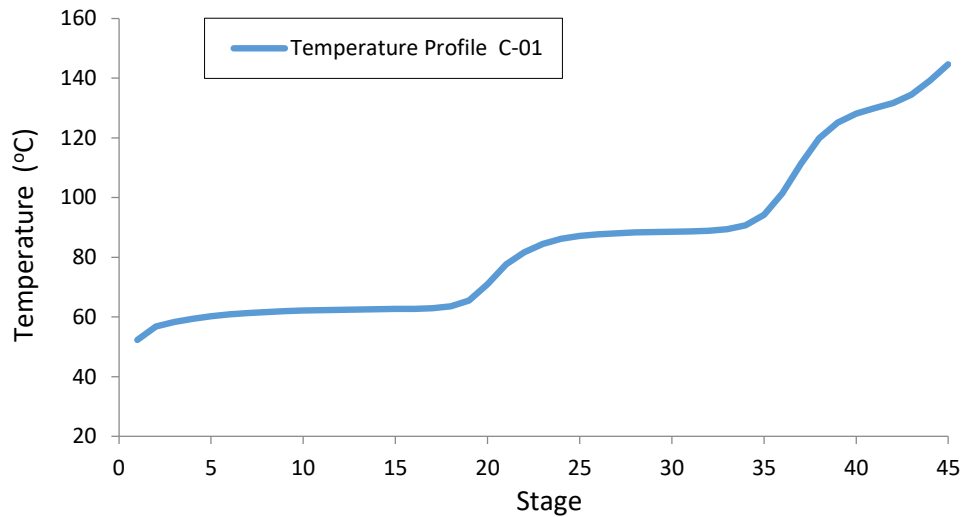
Πίνακας ΙΧ.2 Ρεύμα πυθμένα στήλης C-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.

Stream -6			
Μαζική Ροή [kg/hr]			
Συστατικά	Process F.	Aspen	Error %
Αιθανόλη	139	137	1,4
ΕΤΒΕ	6718	6703	0,2
ΤΒΑ	67,1	56,1	16,4
ΔΙΒ	11,0	10,4	5,5
ΔΕΕ	0,0	1,4	100
Ισοπεντάνιο	0,2	27	100
Σύνολο	6934,7	6935	0,0
Θερμοκρασία	143,3	144,6	[°C]
Πίεση	7,0	7,1	bar

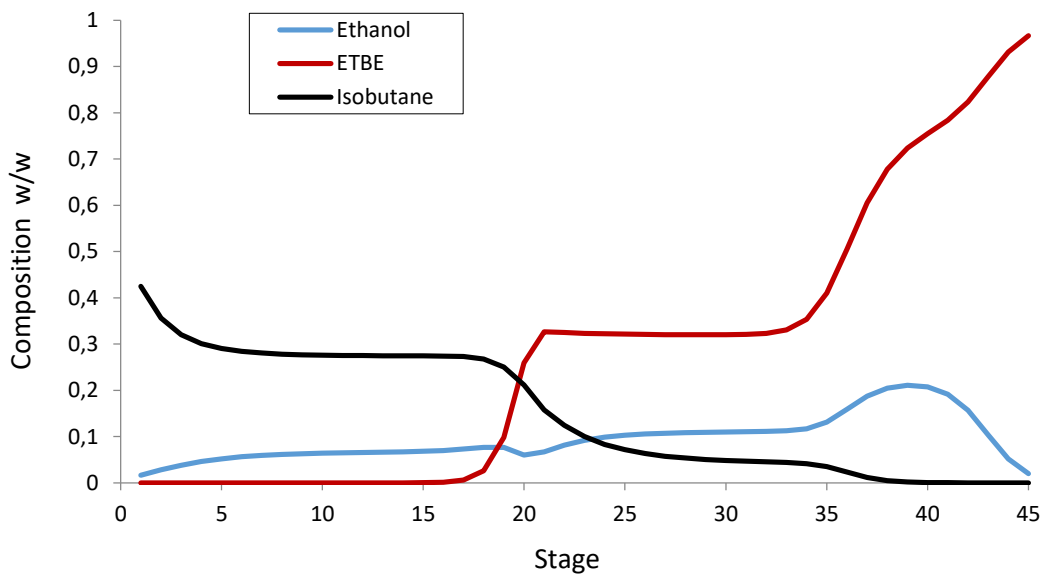
Πίνακας ΙΧ.3 Ρεύμα κορυφής στήλης C-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.

Stream -11			
Μαζική Ροή [kg/hr]			
Συστατικά	Process F.	Aspen	Error %
Αιθανόλη	317,6	353	-11,1
Ισοβουτένιο	333	353	-6,0
ΕΤΒΕ	0,2	0,0	100
1-Βουτένιο	3000	3000	0,0
n-Βουτάνιο	2650	2651	0,0
Trans-Βουτένιο	3350	3353	-0,1
cis-Βουτένιο	2300	2302	-0,1
Ισοβουτάνιο	9200	9200	0,0
Νερό	13,6	15,6	-14,7
ΤΒΑ	1,9	0,0	100
ΔΙΒ	0,0	0,0	100
ΔΕΕ	1,4	0,0	100
Προπάνιο	25,0	25,0	0,0
Βουταδιένιο	25,0	25,0	0,0
Ισοπεντάνιο	400	373	6,8
Σύνολο	21618	21652	-0,2
Θερμοκρασία	52,3	52,1	[°C]
Πίεση	21,2	21,2	Bar

Στα διαγράμματα ΙΧ.5 και ΙΧ.6 παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης κλασμάτωσης ΕΤΒΕ και τα προφίλ συγκεντρώσεων της αιθανόλης, του ΕΤΒΕ και του ισοβουτανίου, αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι η αρίθμηση των βαθμίδων γίνεται από την κορυφή.



Διάγραμμα ΙΧ.5 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.



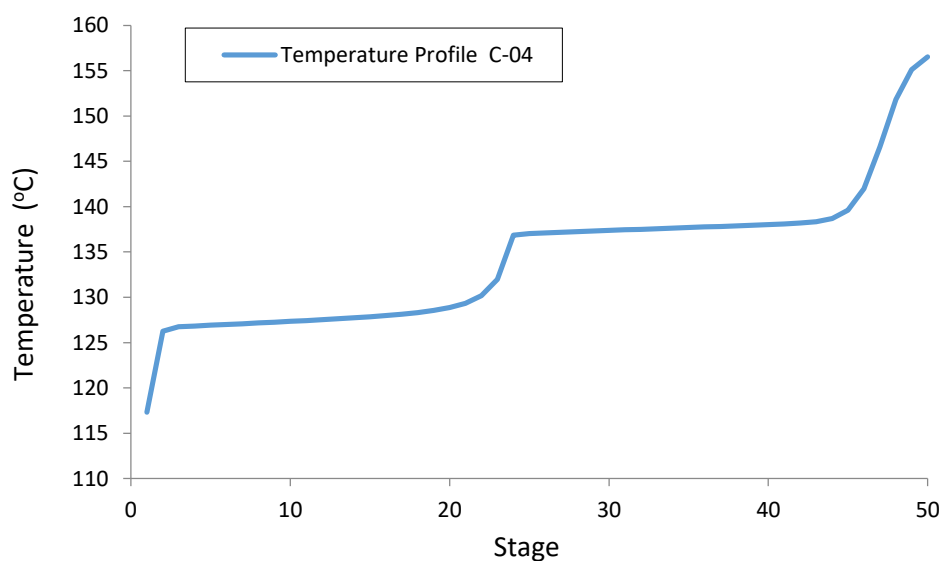
Διάγραμμα ΙΧ.6 Προφίλ συγκεντρώσεων αιθανόλης, ΕΤΒΕ, και ισοβουτανίου στήλης C-2601, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.

Στον πίνακα ΙΧ.4 παρατίθενται οι μαζικές ροές των συστατικών των ρευμάτων που εξέρχονται από την κορυφή της στήλης εκχύλισης C-2603 και του δοχείου εκτόνωσης, V-2606A, αντίστοιχα.

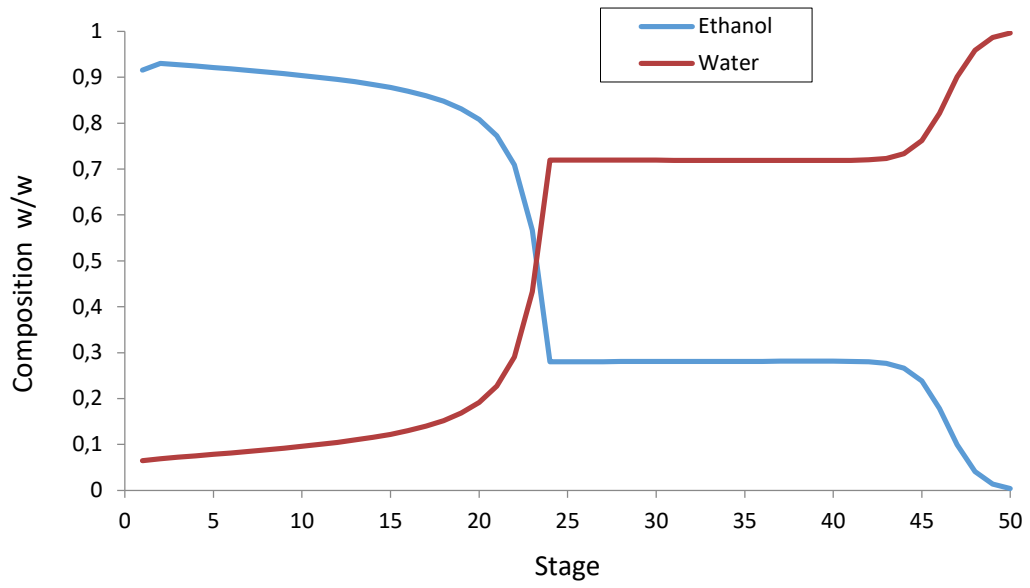
Πίνακας ΙΧ.4 Σύσταση υδρογονανθράκων ρεύματος κορυφής της στήλης C-2603 και ρεύματος κορυφής του δοχείου V-2606A, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.

Συστατικά	Stream-12			Stream-30	
	Ποσοστό w/w %			Ποσοστό w/w %	
	Process F.	Aspen	Error %	Process F.	Aspen
Ισοβουτένιο	1,6	1,7	-6,2	5,0	0,3
1-Βουτένιο	14,4	14,1	2,1	2,5	0,3
n-Βουτάνιο	12,3	12,4	-0,8	0,7	1,5
Trans-Βουτένιο	16,1	15,7	2,5	5,0	2,1
cis-Βουτένιο	11,0	10,8	1,8	5,0	1,4
Ισοβουτάνιο	42,7	43,1	-0,9	0,5	3,2
Προπάνιο	0,1	0,1	0,0	7,0	0,0
Βουταδιένιο	0,1	0,1	0,0	6,7	0,0
Ισοπεντάνιο	1,5	1,7	-13,3	0,3	0,0
Μαζική Ροή [kg/hr]	21260	21329	-0,3	36,3	9,2
Θερμοκρασία [°C]	40,0	40,0		40,0	40,0
Πίεση [bar]	18,6	18,7		18,6	18,7

Στα διαγράμματα ΙΧ.7 και ΙΧ.8 παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης διαχωρισμού αιθανόλης/νερού και τα προφίλ συγκεντρώσεων της αιθανόλης και του νερού.



Διάγραμμα ΙΧ.7 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης C-2604, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.



Διάγραμμα ΙΧ.8 Προφίλ συγκεντρώσεων αιθανόλης και νερού στήλης C-2604, της προσομοίωσης με τα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας.

Παράρτημα Χ Σύσταση προϊόντος ETBE όπως δίνεται στα Field data

Στο παρόν παράρτημα παρουσιάζεται η σύσταση του προϊόντος ETBE που εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης C-2601, έτσι όπως δίνεται στα Field data που λήφθηκαν από το διυλιστήριο.

Πίνακας Χ.1 Σύσταση προϊόντος ETBE όπως δίνεται στα Field data του διυλιστηρίου.

Ποσοστό w/w %			
Συστατικά	Field data 1.	Field data 2.	Field data 3.
ETBE	78,4	85,6	83,1
Αιθανόλη	6,6	5,3	8,0
TBA	1,2	1,0	1,5
DEE	0,2	0,2	0,3
Ισοπεντάνιο	11,7	5,9	5,1
MTBE	1,9	1,9	1,9
Μεθανόλη	0,1	0,1	0,1

Παράρτημα XI Αποτελέσματα προσομοίωσης με Field data

Στο παρόν παράρτημα παρουσιάζονται αναλυτικά οι συστάσεις, οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις των ρευμάτων εξόδου σε διάφορα στάδια της διεργασίας, που προκύπτουν από την προσομοίωση με τα Field data του διυλιστηρίου.

Πίνακας XI.1 Ρεύμα κορυφής στήλης C-2601, στην προσομοίωση με Field data.

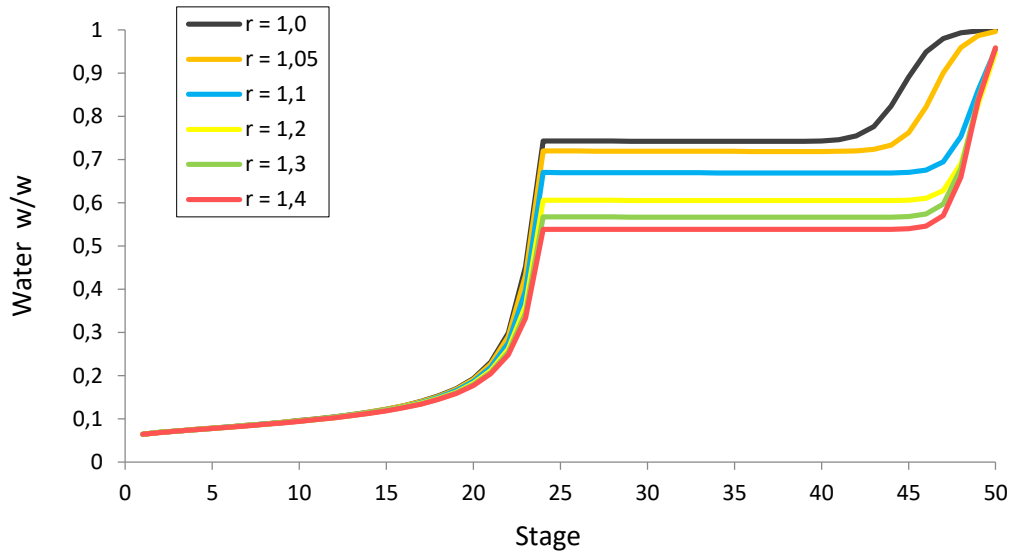
Stream-11			
Ποσοστό w/w %			
Συστατικά	Aspen F.1	Aspen F.2	Aspen F.3
Αιθανόλη	1,0	1,2	5,1
Ισοβουτένιο	1,5	1,2	0,9
ΕΤΒΕ	0,0	0,0	4,1
1-Βουτένιο	14,2	13,6	13,3
n-Βουτάνιο	12,2	17,4	12,1
Trans-Βουτένιο	17,0	19,8	17,0
cis-Βουτένιο	12,6	16,0	12,8
Ισοβουτάνιο	40,7	29,7	32,4
Νερό	0,2	0,2	0,4
TBA	0,0	0,0	0,0
DIB	0,0	0,0	0,0
DEE	0,0	0,0	0,0
Προπάνιο	0,0	0,0	0,0
Βουταδιένιο	0,1	0,4	0,3
Ισοπεντάνιο	0,4	0,4	1,4
Σύνολο	19423	15903	18934
Θερμοκρασία [°C]	59,0	60,8	61,9
Πίεση [bar]	7,4	7,4	7,4

Πίνακας XI.2 Σύσταση υδρογονανθράκων ρεύματος κορυφής της στήλης C-2603 και ρεύματος κορυφής του δοχείου V-2606A, στην προσομοίωση με με Field data.

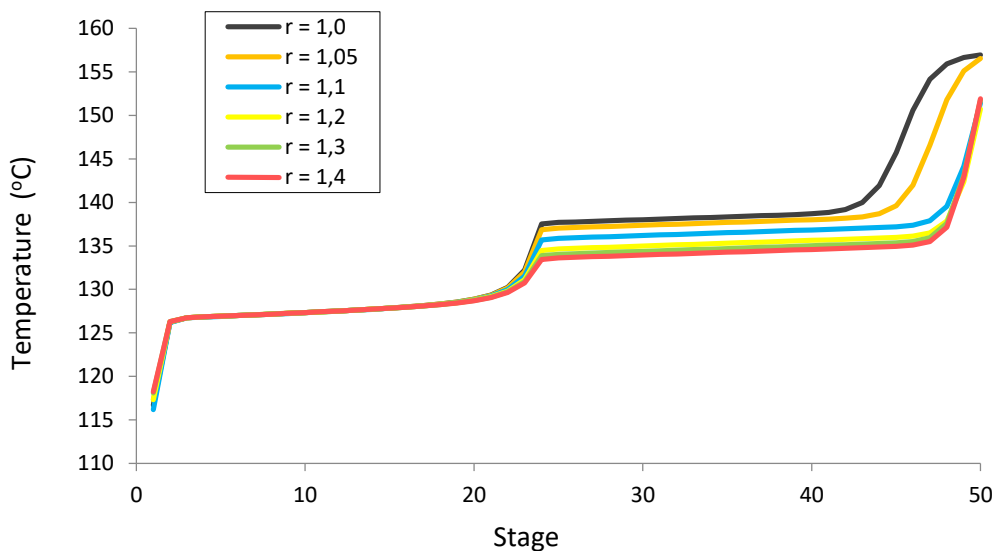
	Stream -12			Stream -30		
	Ποσοστό w/w %			Ποσοστό w/w %		
Συστατικά	Aspen F.1	Aspen F.2	Aspen F.3	Aspen F.1	Aspen F.2	Aspen F.3
Ισοβουτένιο	1,5	1,2	0,9	2,0	1,5	1,2
1-Βουτένιο	14,4	13,7	13,9	4,6	4,5	8,9
n-Βουτάνιο	12,3	17,6	12,6	13,1	18,9	13,4
Trans-Βουτένιο	17,2	20,0	17,7	19,5	22,6	20,3
cis-Βουτένιο	12,7	16,2	13,3	13,7	17,4	14,6
Ισοβουτάνιο	41,2	30,1	33,7	45,6	33,1	37,9
Προπάνιο	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Βουταδιένιο	0,1	0,4	0,3	0,2	0,6	0,5
Ισοπεντάνιο	0,4	0,4	1,5	0,0	0,0	0,3
Μαζική Ροή [kg/hr]	19203	15561	18141	5,4	5,7	23,3
Θερμοκρασία [°C]	22,7	22,7	22,7	25	25,0	25,0
Πίεση [bar]	18,7	18,7	18,7	1,4	1,4	1,4

Παράρτημα XII Επίδραση του λόγου αιθανόλης/ισοβουτενίου της τροφοδοσίας στην στήλη C-2604

Παρακάτω παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό προφίλ και το προφίλ συγκέντρωσης του νερού στην στήλη διαχωρισμού αιθανόλης/νερού, για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου στην τροφοδοσία.



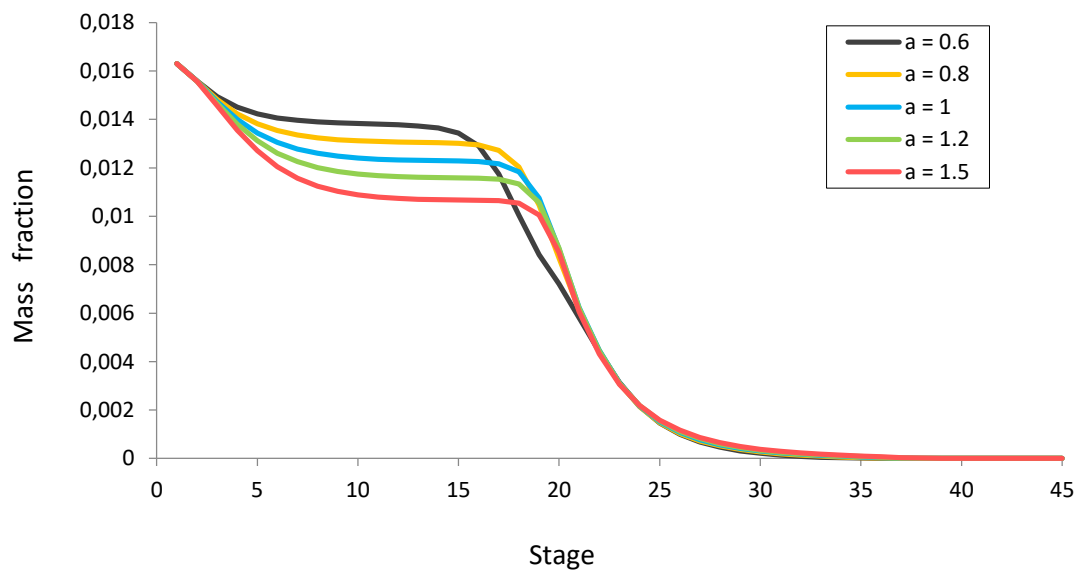
Διάγραμμα XII.1 Προφίλ συγκέντρωσης νερού στην στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας.



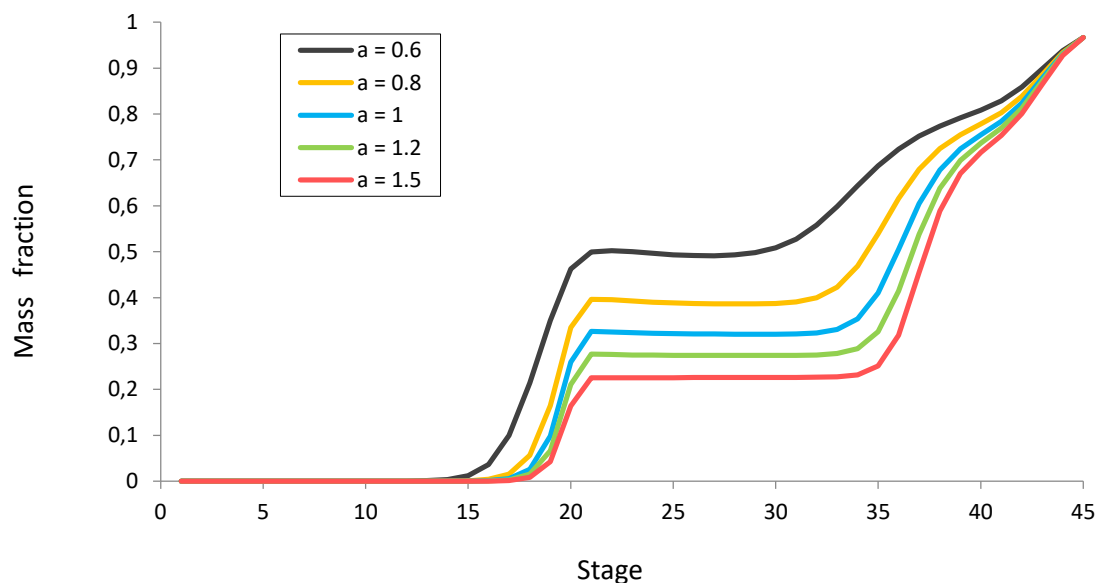
Διάγραμμα XII.2 Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού για διαφορετικούς λόγους αιθανόλης/ισοβουτενίου τροφοδοσίας.

Παράρτημα XIII Επίδραση του λόγου αναρροής και του δίσκου τροφοδοσίας στην στήλη C-2601

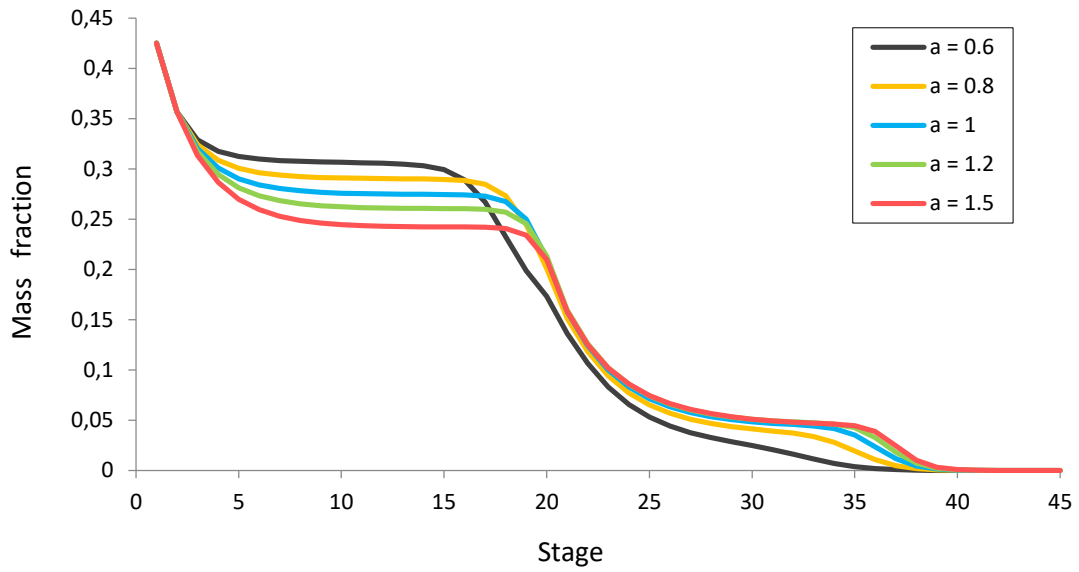
Στο παρόν παράρτημα παρουσιάζονται τα προφίλ συγκεντρώσεων των συστατικών ΕΤΒΕ, ισοβουτένιο και ισοβουτάνιο της στήλης διαχωρισμού C-2601. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα αφορούν την εξέταση του λόγου αναρροής της στήλης και την θέση της τροφοδοσίας.



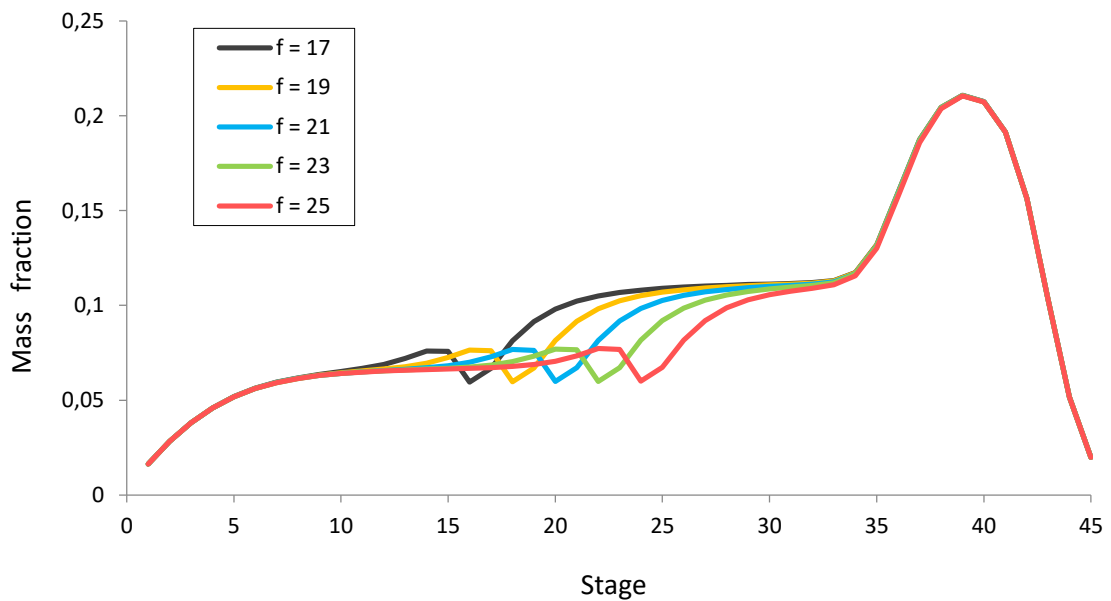
Διάγραμμα XIII.1 Προφίλ συγκέντρωσης Ισοβουτενίου στην στήλη κλασμάτωσης ΕΤΒΕ για διαφορετικούς λόγους αναρροής.



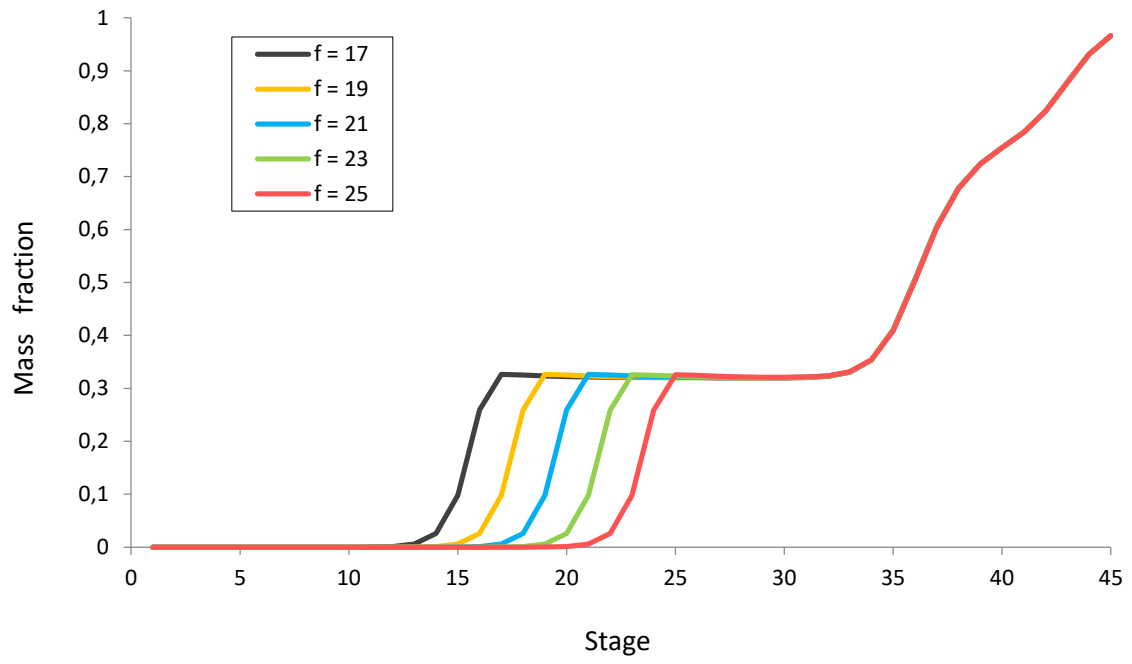
Διάγραμμα XIII.2 Προφίλ συγκέντρωσης ΕΤΒΕ στην στήλη κλασμάτωσης ΕΤΒΕ για διαφορετικούς λόγους αναρροής.



Διάγραμμα XIII.3 Προφίλ συγκέντρωσης Ισοβουτανίου στην στήλη κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικούς λόγους αναρροής.



Διάγραμμα XIII.4 Προφίλ συγκέντρωσης αιθανόλης στην στήλη κλασμάτωσης ETBE για διαφορετικές θέσεις τροφοδοσίας.



Διάγραμμα XIII.5 Προφίλ συγκέντρωσης ΕΤΒΕ στην στήλη κλασμάτωσης ΕΤΒΕ για διαφορετικές θέσεις τροφοδοσίας .

